

Zur Theorie des Schmelzpunktes. I.

Von

L. Ebert, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Der Schmelzpunkt ist für die Kennzeichnung der chemischen Stoffe, besonders in der organischen Chemie, von größter praktischer Bedeutung und seine Bestimmung gehört zu den alltäglichen Operationen im Laboratorium. Trotzdem wurde bisher der Zusammenhang zwischen seiner Lage und dem chemischen Aufbau des betreffenden Stoffes — d. h. also der Struktur des Gitters und der Schmelze bzw. ihrer Bausteine — nur selten in allgemeiner Form, sondern meist nur für kleinere Stoffgruppen, diskutiert, und es besteht demgemäß in weiten Kreisen nicht viel Klarheit über die Voraussetzungen, die für eine besonders hohe oder besonders tiefe Lage dieser wichtigen Gleichgewichtstemperatur maßgebend sind.

A. Tatsächlich liegen auch für den Schmelzpunkt die Verhältnisse erheblich komplizierter als für die *Siedetemperatur*, für deren Lage der bekannte große Komplex aller Tatsachen, die zu dem Problemkreis des „Theorems der übereinstimmenden Zustände“ gehören, maßgebend ist. Die dadurch bewirkte allgemeine Vereinfachung bzw. Schematisierung verkörpert sich besonders deutlich in zwei Siedepunktregelmäßigkeiten, die schon seit längerer Zeit in der physikalischen Chemie eine Rolle spielen und deren gegenseitiger Zusammenhang nicht schwierig zu erkennen ist:¹

- a) die *Troutonsche* Regel;²
- b) die *Guldbergsche* Regel.

¹ Vgl. z. B. *A. Eucken*, Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. III, 1. Hälfte, S. 515, Anm. 2. Braunschweig. 1926.

² Zuerst von *R. Pictet* 1876 ausgesprochen; dann von *F. Trouton* 1884 neu entdeckt und meist nur nach ihm benannt.

Die Abweichungen von beiden Regeln sind, wenn man die Gesamtheit aller bekannten Stoffe betrachtet, keineswegs geringfügig und haben besonders für die *Troutonsche* Regel auch ausgedehnte theoretische Diskussionen hervorgerufen. Beschränkt man sich aber auf die — praktisch besonders wichtige und zahlenmäßig weitaus überwiegende — Gruppe solcher Flüssigkeiten, die etwa zwischen dem Eispunkt und 300° C sieden und aus nicht zu kleinen Neutralkmolekülen bestehen, dann kann man von einer recht weitgehenden Brauchbarkeit der Regeln reden, zumal für die Mehrzahl der dann noch verbleibenden wenigen Ausnahmen durchaus plausible Erklärungen gegeben werden können. In diesem Sinne bedeutet die Gültigkeit von a):

$$L_s/T_s = S_s \simeq 21,5 \quad [\text{cal/Grad}], \quad (1)$$

daß in dieser Stoffgruppe die Verdampfungsentropie S_s in 1. Annäherung vom Bau des Moleküls und von der Struktur der Flüssigkeit beim Siedepunkt nicht abhängt. Umgekehrt besagt aber die Regel für den Siedepunkt:

$$T_s = L_s/S_s \simeq L_s/21,5 \quad [^\circ K] \quad (2)$$

daß die Siedetemperatur (in absoluter Zählung) in 1. Näherung der totalen Verdampfungswärme L_s proportional ist.

L_s kann weiter zerlegt werden in die innere Verdampfungswärme ΔU_s und die Verdampfungsarbeit $p \cdot (V_{\text{Dampf}} - V_{\text{Fl}})$, die beim Siedepunkt gleich RT_s gesetzt werden kann. Hiermit wird aus (2):

$$T_s = (\Delta U_s + R T_s) / S_s, \text{ oder: } T_s = \Delta U_s / (S_s - R) \simeq \frac{\Delta U_s}{19,5} (^\circ K). \quad (3)$$

Das heißt: T_s ist in 1. Näherung bestimmt durch — oder ein Maß für — die Kräfte, die den Zusammenhalt der Flüssigkeit bestimmen. Darüber, wie diese Kräfte im einzelnen von der chemischen Konstitution abhängen, über die Additivität der Kohäsionswirkung einzelner Gruppen bzw. Substituenten usw., geben Arbeiten, wie etwa die über Molkohäsion von *Dunkel*³ oder kritische Zusammenfassungen, wie die von *W. Hückel*⁴, einen Überblick. Die Korrespondenz der Zustände der verschiedenen Flüssigkeiten offenbart sich also beim Sieden in dem wesentlich struktur-unabhängigen Wert der Verdampfungsentropie, während in der individuellen Größe T_s sich im wesentlichen nur die individuellen Verschiedenheiten der *energetischen* Wechselwirkungen widerspiegeln, welche die Bausteine einer Flüssigkeit zusammenhalten.

Mit der bekannten Reserve, die bei jeder Anwendung der *van der Waals*-schen Zustandsgleichung geboten ist, kann, über diese Aussage der

³ *M. Dunkel*, Z. physik. Chem., Abt. A 138, 42 (1928).

⁴ *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 2, Kap. 14, S. 166—249. Leipzig. 1943.

Troutonschen Regel hinaus, aus der *Guldbergschen* Regel ein Zusammenhang der Lage von T_s mit den Molekularkonstanten a und b gefolgert werden. Bekanntlich folgt aus der *van der Waalschen* Gleichung für T_{kr} die Beziehung:

$$T_{kr} = \frac{8}{27R} \cdot \frac{a}{b}. \quad (4)$$

Beträgt nun T_s nach *Guldberg* einen nahezu konstanten Bruchteil von T_{kr} , wobei für die oben schon abgegrenzte Stoffgruppe der Quotient T_s/T_{kr} nur zwischen 0,6 und 0,7 schwankt, so bedeutet dies, daß T_s (und L_s) parallel gehen mit dem Quotienten a/b . Der Siedepunkt (und damit die Verdampfungswärme) steigt also mit der Attraktionskonstante a , und mit dem Kehrwert der Volumkorrektur b . In Analogie zu der für geladene Bausteine charakteristischen „Feldstärke“ ze/r^2 , in der ze die Ionenladung, r den Ionenradius bedeutet, kann man in dem Quotienten a/b ein Maß für die „Feldwirkung“ der Anziehungskräfte erblicken und kann damit verstehen, daß der Siedepunkt bei kleinen Molekülen und hoher Anziehungskonstante relativ besonders hoch liegt u. u., was mit den Tatsachen gut stimmt.

B. Beim Schmelzen liegen die Verhältnisse in doppelter Hinsicht anders. Erstens lehren die Messungen der Schmelzwärmen, daß von einer auch nur angenäherten Konstanz der Schmelzentropie S_F bestimmt nicht die Rede sein kann. Zweitens ist die Aufstellung einer Zustandsgleichung für kondensierte Zustände heute erst für die allereinfachsten Bausteine (Edelgasatome) gelungen, so daß viele Züge des Schmelzvorganges größerer Moleküle theoretisch überhaupt noch nicht erfaßt werden können. Die Theorie der Schmelzpunktlage insbesondere größerer organischer Moleküle, kann sich also einstweilen nur auf die Gleichung:

$$T_F = L_F/S_F \quad (5)$$

stützen, wobei bei $p = 1$ at in L_F (im Gegensatz zu L_S) die Schmelzarbeit $p(V_{Fl} - V_{krist})$ quantitativ vollständig zurücktritt.

Immerhin läßt (5) schon klar erkennen, daß eine extreme, z. B. sehr hohe, Schmelzpunktlage zwei voneinander unabhängige⁵ Ursachen haben kann; nämlich:

entweder eine besonders *hohe* Schmelzwärme (bei etwa durchschnittlicher Schmelzentropie) oder eine besonders *niedrige* Schmelzentropie (bei etwa durchschnittlicher Schmelzwärme).

Über Schmelzwärmen als solche ist bisher noch wenig systematisch oder theoretisch gearbeitet worden. Über die wichtigsten Züge der

⁵ Die Frage, ob und inwieweit die Größen L und S bei Phasenumwandlungen miteinander verknüpft sind, ist von hohem grundsätzlichem Interesse, soll aber an dieser Stelle nicht besprochen werden.

Schmelzentropien dagegen hat sich *Eucken*⁶ mehrfach zusammenfassend geäußert und hat dabei zeigen können, daß S_F gewisse gut verständliche und zum Teil auch begründbare Zusammenhänge mit der Natur der beteiligten Gitter und Gitterbausteine zeigt, die für eine Anwendung der Gl. (5) auf die Theorie von T_F von großer Wichtigkeit sind.

Eine besondere Schwierigkeit liegt bei der ganzen Frage in dem Umstand, daß die Kristallumwandlungen, welche bei sehr zahlreichen Stoffen unterhalb des Schmelzpunkts vorkommen, von außerordentlich verschiedener Natur sind und deswegen auch den Zustand des Gitters in ganz verschiedener Weise beeinflussen; das mit einer Schmelze im Gleichgewicht befindliche Gitter kann daher bei verschiedenen Stoffen in höchst verschiedenem Maße gegenüber der Schmelze energetische und entropische Unterschiede aufweisen. Für die Lage des Schmelzpunktes sind offenbar aber letzten Endes stets nur die Enthalpie- bzw. Entropieunterschiede L_F und S_F der letzten Modifikation maßgebend und es bleibt die Frage offen, welche Rolle die für den gesamten Umordnungsvorgang von tiefsten Temperaturen bis zum Schmelzpunkt wesentlich charakteristische Summe aus allen Beiträgen $S_U + S_F$ spielt.

Zur Erläuterung dieser Probleme sei zunächst eine Gruppe nicht ganz einfacher, aber doch auch nicht besonders komplizierter organischer Moleküle näher betrachtet, nämlich eine Anzahl von Sechser- und Fünferingen. Die nötigen Zahlen wurden aus der wertvollen Zusammenstellung: „Kalorische Daten organischer Verbindungen“ des Taschenbuches für Chemiker und Physiker, Berlin 1943, S. 710ff. entnommen und sind in folgender Tabelle 1 vereinigt, in der alle Temperaturen in °K, alle Enthalpien in cal/Mol wiedergegeben sind und ΣS die Summe aller Phasenumwandlungsentropien bis einschließlich S_F bedeutet.

Tabelle 1. Schmelzpunkte und zugehörige Größen von einfachen Fünfer- und Sechseringen.

Stoff	T_U	T_F	L_U	L_F	S_U	S_F	ΣS
Benzol	—	278,7	—	2350	—	8,4	8,4
Toluol	—	178,2	—	1584	—	8,9	8,9
Cyclo-Hexen	138,8	169,5	980	790	7,0	4,7	11,7
Cyclo-Hexan	186,0	279,6	1610	620	8,7	2,2	10,9
Cyclo-Pentan	121,7	—	1166	—	9,6	1,1	11,3
	137,2	179,9	88	190	0,6		
Methyl-cyclopentan	—	130,2	—	1640	—	12,6	12,6
Dioxan	273,0	284,5	562	3010	2,1	10,6	12,7
Pyridin	—	231,2	—	1975	—	8,5	8,5

⁶ *A. Eucken*, a) *Chemie* 55, 163—172 (1942); b) *Lehrbuch der chemischen Physik*, 2. Aufl., Bd. II, 2. Teilband, S. 865ff. Leipzig. 1944.

Bei der Diskussion muß von vornherein beachtet werden, daß möglicherweise einzelne Umwandlungen noch nicht aufgefunden wurden, so daß die Summe aller Entropieeffekte in manchen Fällen zu klein sein könnte; doch sind alle Stoffe sorgfältig untersucht.

Schon eine summarische Betrachtung zeigt, daß — trotz größter Unterschiede im einzelnen, insbesondere was die Lage der Umwandlungspunkte und die relativen Größen von S_U bzw. S_F angeht — der Wert von ΣS in dieser Stoffgruppe nicht stark schwankt, daß also zweifellos dieser *Summenwert* für den gesamten Vorgang der Umordnung von $T = 0$ bis T_F maßgebend ist.

Im einzelnen kann folgendes bemerkt werden:

I. Der oft besprochene *große Schmelzpunktsunterschied* zwischen *Benzol* und *Toluol* kann, da S_F nur wenig verschieden ist, mit Sicherheit praktisch ausschließlich auf den auffallenden *Unterschied der Schmelzwärmen* zurückgeführt werden. Die Substitution einer CH_3 -Gruppe in eine *aliphatische* Kette führt stets zu einer Steigerung der Schmelzwärme, um etwa 500 bis 900 cal, und gleichzeitig der Schmelzentropie, um etwa 2,5 bis 3,3 Cl (vgl. z. B. Tabelle 6, S. 165 in *A. Eucken*^{6a}). Diese Erscheinung ist ja der Grund für die Annäherung der Schmelzpunkte homologer Reihen an einen konstanten Grenzwert für hohe C-Zahlen. Dagegen *fällt* beim Benzol durch CH_3 -Substitution die Schmelzwärme um ein volles Drittel ab, S_F nimmt nur unbedeutend zu. Zweifellos ermöglicht die hochsymmetrische Struktur des C_6H_6 eine besonders günstige Lage der regelmäßigen Ringmoleküle im Gitter und damit eine sehr gute Absättigung der Gitterkräfte, während der Substituent hierfür störend wirkt. Diese Auffassung wird gestützt durch den Umstand, daß auch andere einfache einzelne Substituenten im Benzolring, bei nahezu konstantem S_F , ähnlich wirken; deutlich zeigen dies die Halogenbenzole:

	S_F	L_F (cal/Mol)	T_F
C_6H_6	8,4	2350	278,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	7,9	1800	228,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	8,2	2000	242,6

Die OH-Gruppe — deren besondere Rolle für Molekularkräfte bekannt ist — steigert dagegen bei konstantem S_F die Schmelzwärme und den Schmelzpunkt:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	8,5	2690	314,2
---	-----	------	-------

Substitution von NH_2 und NO_2 erhöht plausiblerweise ebenfalls L_F , aber S_F steigt ebenfalls an, so daß die rein energetisch zu erwartenden Erhöhungen ausbleiben und T_F praktisch konstant bleibt:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	9,4	2521	267
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	10,4	2895	279

Sehr interessant und eine gute Bestätigung dafür, daß in der Seitenkette erst eine *zweite* CH_3 -Gruppe typisch aliphatischen Charakter zeigt, ist das Beispiel des Äthylbenzols, dessen Schmelzpunkt fast genau gleich dem des Toluols ist, dessen L_F und S_F aber beide gegenüber Toluol einen normalen „aliphatischen“ Anstieg (s. o.) zeigen:

$$\begin{array}{rcc} & S_F & L_F \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 & 8,9) & 1584 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 & 12,1) & 2180 \end{array} \Delta S_F = 3,2; \quad \Delta L_F = 596; \quad \begin{array}{l} T_F = 178,2 \\ T_F = 179,3 \end{array}$$

Wenn auch die kalorimetrischen Messungen noch fehlen, kann man aus dem Verlauf der bisher bekannten Schmelzpunkte höherer Fettaromaten schon schließen, daß er der normalen weiteren Zunahme von S_F und L_F entspricht, wobei (wie bei den n-Paraffinen) L_F relativ rascher ansteigt und damit auch T_F anwächst.

II. Beim Übergang vom *Benzol* zum *Cyclohexan*, überhaupt zu *Cycloparaffinen*, vergrößert sich ΣS , wobei in dieser Gruppe auffällt, daß häufig schon erheblich unterhalb des Schmelzpunktes sehr tiefgreifende Umwandlungen stattfinden; eine solche fehlt nur bei dem an sich besonders tief schmelzenden Methyl-cyclopentan, bei dem offenbar das Schmelzen diesen Vorgang „vorwegnimmt“. Die Erhöhung von ΣS erstreckt sich auch auf den gesättigten *Heterozyklus* Dioxan und dürfte wohl sicher mit der gegenüber dem aromatischen Ring erhöhten Formenmannigfaltigkeit dieser Moleküle in der Schmelze zusammenhängen. Daß aromatische Heterozyklen den gleichen niedrigen Wert S_F wie Benzol besitzen, zeigt in Tabelle 1 deutlich das Beispiel des Pyridins; leider fehlt experimentelles Material für weitere Vertreter dieser Stoffklasse (Thiophen usw.).

III. Verdichtet man die *Methylsubstitution* am Benzolring, so treten S_F Werte nur im Bereiche von 10 bis 14,5 auf; die Werte L_F (bzw. $L_U + L_F$) schwanken dagegen relativ stärker, zwischen 2700 und 5600 cal/Mol. Aus der Tabelle 2 lassen sich folgende Hauptzüge entnehmen.

Alle Xylole zeigen *wesentlich* höhere L_F -Werte als Toluol, bis zum 2,5fachen beim p-Xylol; das zweite Methyl bewirkt also eine erhebliche energetische Bevorzugung des festen Gitters, die beim p-Xylol (trotz erhöhten Wertes S_F) zum weitaus höchsten T_F führt.

Diese besondere Erhöhung von L_F durch Parastellung zeigt ebenso drastisch das Durol, das zwei Paare paraständiger Methylene enthält. Dabei hat auch dieses Isomere von allen Tetramethylbenzolen das höchste S_F , trotzdem doch weitaus den höchsten Schmelzpunkt. Offenbar setzt jede Störung der reinen Parastellung L_F empfindlich herab und dieser Effekt bestimmt hauptsächlich das ganze Bild bis einschließlich des Pentamethylbenzols. Selbst das voll durchsubstituierte Hexaprodukt

zeigt nur für die *Summe* aller $L_U + L_F$ einen höheren Wert als Durol. Die erhebliche Erhöhung des Schmelzpunktes des Hexa- gegenüber dem Pentaprodukt ist, wie man sieht, ausschließlich durch die relativ starke *Erhöhung* von L_F bei fast *gleichem* S_F (dies kommt ja nach Gl. (5) für T_F allein in Betracht) bewirkt.

Daß aber die Erhöhung des Schmelzpunktes voll durchsubstituierter Derivate gegenüber unvollkommen substituierten auch zur Gänze auf der anderen möglichen Alternative beruhen kann, zeigt Tabelle 3 an der Reihe der phenylierten Methane.

Tabelle 2. Schmelzpunkte und zugehörige Größen von Methylbenzolen.

Stoff	T_U	T_F	L_U	L_F	S_U	S_F	$\Sigma \bar{S}$
o-Xylol (1,2)	—	247,9	—	3110	—	12,5	12,5
m-Xylol (1,3)	—	219,7	—	2740	—	12,5	12,5
p-Xylol (1,4)	—	286,4	—	4040	—	14,1	14,1
Pseudocumol (1,2,4)	—	215,8	—	3030	—	14,0	14,0
Durol (1,2,4,5)	—	353,2	—	5100	—	14,4	14,4
Isodurol (1,2,3,5)	—	249,2	—	3080	—	12,4	12,4
Prehnitol (1,2,3,4)	—	269,2	—	2680	—	10,0	10,0
Pentamethylbenzol	296,9	326,2	473	2948	1,6	9,0	10,6
Hexamethylbenzol	108,2	—	240	—	2,2	—	—
	383,8	439,2	422	4930	1,1	11,2	14,2

Tabelle 3. Schmelzpunkte und -größen der Phenyl-methane.

Stoff	T_F	L_F	S_F
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)$	178,2	1584	8,9
$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	300,2	4440	14,8
$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	366,2	5150	14,1
$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	558,2	5250	9,4

Für das letzte Paar ist L_F praktisch *gleich* und daher muß der erhebliche, fast 200° C betragende Schmelzpunktsunterschied ausschließlich auf den *Unterschied von S_F* zurückgeführt werden — ein vollkommenes Gegenbeispiel zum Fall der beiden letzten Stoffe der Tabelle 2. Daß die Struktur des Moleküls, seine Koordinaten usw. gerade beim $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in *beiden* Zuständen ähnlich und besonders scharf eingeschränkt ist, S_F also relativ klein — etwa so groß wie beim Toluol — sein wird, ist verständlich; denn das Molekül ist sicher ebenso kompakt und außerdem von gleichmäßigerer Gestalt als alle anderen der Gruppe.

IV. Tabelle 4 bringt die Werte für *kondensierte Ringe*.

Tabelle 4. Schmelzpunkte und -größen für kondensierte Ringe.

Stoff	T_F	L_F	S_F
Benzol	278,7	2350	8,4
Naphthalin	353,6	4490	12,6
Anthracen	490,2	6890	14,2
Phenantren	373,2	4450	11,9

Fortschreitende *lineare* Kondensation verursacht eine regelmäßige Zunahme von L_F und ein, nicht so gleichmäßig abgestuftes, aber ebenfalls erhebliches Wachstum von S_F ; der Einfluß von L_F — wie meist in ähnlichen Reihen — überwiegt also und bestimmt daher auch den Verlauf der Schmelzpunkte. Die Winkelung im Phenanthren wirft L_F auf den Wert des Naphthalins zurück, S_F noch ein wenig stärker. Also auch hier die typischen Züge der doppelten *p-Substitution*, was wohl am deutlichsten aus dem Vergleich mit dem Paar Durolo—Prehnitol hervorgeht:

	$\Delta T/T_F$	ΔL_F	ΔS_F
Anthracen	0,23	2440	2,3
Phenantren			
Durolo	0,24	2420	4,2
Prehnitol			

ΔT bedeutet die Schmelzpunktdifferenz des Isomerenpaares; T_F den Schmelzpunkt des höher schmelzenden Isomeren.

Für die Störung der Absättigung der Gitterkräfte durch einzelne Substituenten gilt für Naphthalin das gleiche wie für Benzol (vgl. I). Dies soll an anderer Stelle genauer besprochen werden. —

Die behandelten Beispiele dürften genügen, um zu zeigen, daß es sinnvoll ist, die Lage des Schmelzpunktes zunächst von gewissen Gruppen organischer Stoffe mit Hilfe der einfachen Gl. (5) zu besprechen. Selbstverständlich bleibt es sehr wünschenswert, die Größen L_F und S_F unter Bezugnahme auf die Struktur der beteiligten Moleküle, Gitter und Flüssigkeiten molekulartheoretisch genauer auszudeuten. Über einige solche Versuche hoffe ich in Zukunft berichten zu können. —

Frau Dr. *Eva Schramke* sage ich für ihre Hilfe bei der Sammlung von Material über Schmelzwärmen meinen besten Dank.