

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung
V. Molwärme, Schmelz- und Verdampfungswärme sowie Entropie des
asymmetrischen Dideuterio-Äthylens $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ ¹

Von AUGUST KRUIS²

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität München
(Z. Naturforschg. 3a, 596—602 [1948]; eingegangen am 16. Mai 1948)

Es werden die zwischen 15° abs. und dem Siedepunkt gemessenen Molwärmen, die Schmelz- und Verdampfungswärme des asymmetrischen Äthylens $\text{CH}_2:\text{CD}_2$ mitgeteilt und in einer Entropiebetrachtung ausgewertet. Die Reinheit des Gases ist durch eine Messung seines Molgewichtes und seiner Schmelzscharfe sichergestellt. In Tab. 1 sind einige der ermittelten kalorischen Eigenschaften den schon bekannten des „leichten“ Äthylens $\text{CH}_2:\text{CH}_2$ gegenübergestellt.

	$\text{CH}_2:\text{CD}_2$	$\text{CH}_2:\text{CH}_2$ ³
Schmelztemperatur ° abs.	104,56° ± 0,03	103,97°
Schmelzwärme cal/Mol	802,4 ± 2	800,8
Verdampfungswärme cal/Mol am Siedepunkt	3276 ± 6	3237
Statistische Entropie Clausius/Mol S_{stat}	49,84	47,36
Kalorische Entropie Clausius/Mol S_{kal} } 169,40° abs.	48,48 ± 0,12	47,35
$S_{\text{stat}} - S_{\text{kal}} = \text{Nullpunktsentropie Clausius/Mol}$. . .	1,36 ± 0,12	0,01 ± 0,10

Tab. 1. Vergleich einiger charakteristischer kalorischer Daten der Äthylene $\text{CH}_2:\text{CD}_2$ und $\text{CH}_2:\text{CH}_2$.

Die Abspaltung einer Umwandlung aus dem anomalen C_p -Anstieg des Äthylens vor dem Schmelzpunkt gelingt durch Deuterierung nicht. Das Mischmolekül zeigt hinsichtlich der Molwärme das für eine deuterierte Verbindung als „normal“ anzusehende, in bezug auf den Schmelzpunkt ein abweichendes Verhalten: entsprechende Punkte der Molwärmekurve liegen gegenüber denen der H-Verbindung höher. Die Schmelztemperatur ist um 0,59°, die Schmelzwärme größenordnungsmäßig um 1 cal erhöht. In der isoto-
pen Beeinflussung des Schmelzvorganges überwiegt der Einfluß der damit gekoppelten Umwandlung.
Die festgestellte Nullpunktsentropie entspricht sehr genau dem Betrag $R \ln 2$, wie er für ein nicht völlig geordnetes Gitter mit zwei gleich häufigen Orientierungen der Moleküle zu erwarten ist. Es handelt sich hier um ein Beispiel eines Isotopie-Effektes allgemeiner Natur.

Die Molwärme des festen Äthylens zeigt unmittelbar vor dem Schmelzpunkt einen kräftigen, anomalen Anstieg. Dabei werden schon 3° unterhalb des Schmelzpunktes Werte erreicht, die über denen der geschmolzenen Phase liegen³. Ein derartiger Verlauf der Molwärme ist für die sogenannten Rotationsumwandlungen charakteristisch, die man häufig bei kondensierten Gasen findet. Es liegt der Gedanke nahe, daß beim Äthylen eine solche Rotationsumwandlung mit dem Schmelzvorgang eng gekoppelt auftritt. Es müßte dann bereits vor dem Zusammenbrechen des

Kristallgitters im eigentlichen Schmelzprozeß eine gehemmte Rotation oder, allgemeiner gesagt, eine Entkoppelung der Moleküle einsetzen, also eine Art Vorschmelzen stattfinden. Dieses erstreckt sich über einen Temperaturbereich von mehreren Graden. Erst die Translation der Moleküle zeigt
¹ Kurze Mitt.: A. Kruis, Naturwiss. 35, 155 [1948]. Letzte Veröff. über Entropie: DBr und DJ, K. Clausius u. G. Wolf, Z. Naturforschg. 2a, 495 [1947].
² Derzeitige Anschrift: Gipswerk Späth und Söhne, Windsheim, Mittelfranken.
³ C. J. Egan u. J. D. Kemp, J. Amer. chem. Soc. 59, 1264 [1937]. Wegen Korrektur der Schmelztemperatur s. Fußn. 4.



sich in einem scharfen Schmelzpunkt. Die ungewöhnlich hohe Schmelzentropie 7,70 Clausius/Mol³ bei einer relativ kleinen Volumenänderung unterstreicht die komplexe Natur des Schmelzvorganges.

Die Abspaltung der vermuteten Umwandlung aus dem Schmelzpunkt durch Druck bis 95 Atm. gelang nicht⁴. Da erfahrungsgemäß eine Deuterierung die Zahl der Umwandlungen von festen Hydriden beeinflusst⁵, untersuchten wir ein deuteriertes Äthylen. Es wurde die asymmetrische Verbindung CH₂:CD₂ gewählt, die noch hinsichtlich ihrer Entropieverhältnisse interessante Aufschlüsse verspricht.

Darstellung des Dideuterio-Äthylens CH₂:CD₂

Für die Darstellung des asymmetrischen Dideuterioäthylens stehen zwei Wege offen, die auf der Elektrolyse der α -Dideuterio-Propionsäure, CH₃:CD₂:COOH, bzw. der β -Trideuterio-Propionsäure, CD₃:CH₂:COOH, beruhen⁶. Beide Propionsäuren liefern dasselbe Dideuterio-Äthylen. Dies ist zugleich ein Beweis für die asymmetrische Struktur der Verbindung.

Der Einfachheit halber stellten wir das Gas aus α -Dideuterio-Propionsäure dar. Dabei konnte gewöhnliches Wasser als Lösungsmittel verwendet werden, weil wiederholt nachgewiesen ist, daß ein Wasserstoffaustausch zwischen Wasser und Propylrest nicht stattfindet. Die einzelnen Phasen des Arbeitsganges, der stufenweise Austausch der über das schwer lösliche Amid gereinigten Methylmalonsäure mit 99,65-proz. „schwerem“ Wasser, ihre Decarboxylierung zur α -Dideuterio-Propionsäure und deren Elektrolyse wurden in einer früheren Arbeit beschrieben⁷. Aus 27 g α -Dideuterio-Propionsäure, die in bezug auf Deuterium 99,45-proz. war, gewannen wir nach der Absorption der Kohlensäure in 25-proz. Kalilauge rd. 2,6 l Gas, das aus 90% Dideuterio-Äthylen, CH₂:CD₂, 7,5% Dideuterio-Äthan, CHD₂:CH₃, und 2,5% Tetra-deuterio-Butan, CH₃:CD₂:CD₂:CH₃, bestand. Die Zerlegung dieses Gemisches und die Reinigung des Hauptproduktes geschah in einer gläsernen Rektifikationssäule, die ähnlich der kürzlich beschriebenen Mikrokolonne gebaut und mit einer Pt-Draht-Innenheizung ausgestattet war⁸. Da der Tripelpunkt-Druck wegen seiner Kleinheit (< 1 mm Hg) als Reinheitskriterium nicht geeignet ist, wurde an den einzelnen, abgezoge-

Dideuterio-Äthylen CH ₂ :CD ₂				Äthylen CH ₂ :CH ₂	
1. Rektifikation		2. Rektifikation			
% ges- schmol- zener Phase	Tempe- ratur in ° abs.	% ges- schmol- zener Phase	Tempe- ratur in ° abs.	% ges- schmol- zener Phase	Tempe- ratur in ° abs.
9	104,48 ₈	4	104,54 ₃	4	103,95 ₈
35	104,54 ₅	10	104,56 ₁	12	103,96 ₂
51	104,55 ₇	83	104,56 ₅	24	103,96 ₉
69	104,55 ₇	97	104,57 ₃	40	103,97 ₁
88	104,57 ₃	—	—	56	103,96 ₁
—	—	—	—	76	103,97 ₁
—	—	—	—	92	103,98 ₃
T _{50%} = 104,55 ₅		T _{50%} = 104,56 ₄		T _{50%} = 103,97 ₀	
ΔT = 0,08 ₈		ΔT = 0,02 ₇		ΔT = 0,02 ₇	
Schmelz- schärfe = 1230		Schmelz- schärfe = 3870		Schmelz- schärfe = 3850	

Tab. 2. Schmelzschärfe der dargestellten Äthylene CH₂:CD₂ und CH₂:CH₂.

nen Fraktionen der Dampfdruck bei der Temperatur des schmelzenden Chlorwasserstoffes (158,91° abs.) laufend verfolgt. Wir bedienten uns dazu eines gläsernen Vakuumkölbchens nach der Art der im Institut benützten Tripelpunktsgefäße⁹. In seiner Mitte war ein dünnwandiges Glasröhrchen zur Aufnahme des Äthylens eingezogen. Bei diesen Kontrollen wurden stets die gleichen Arbeitsbedingungen sorgfältig eingehalten. Innerhalb der Hauptfraktion blieben die Dampfdrucke bis auf 0,03 mm Hg konstant.

Die Prüfung des Molgewichtes mit Hilfe einer Schwebewaage ergab den Wert 30,07 ± 0,03. In ausgezeichneter Übereinstimmung steht damit der unter Berücksichtigung des 99,45-proz. D-Austausches errechnete Wert 30,054.

Als weiteres Reinheitskriterium diente die im Kalorimeter ermittelte Schmelzschärfe¹⁰. Einen Ausschnitt aus den beobachteten Meßreihen gibt Tab. 2 wieder. Dort findet sich auch die an „leichtem“ Äthylen C₂H₄ zum Vergleich gemessene Schmelzschärfe. Dieses Gas wurde durch Erhitzen von Alkohol mit Phosphorsäure hergestellt und ebenfalls sorgfältig rektifiziert. Es diente zur Eichung des Bleidraht-Thermometers und als Hilfsbad bei den Messungen der Verdampfungswärme.

Wie man sofort sieht, steht das untersuchte Dideuterio-Äthylen — obwohl es etwa 1% des Äthylens CH₂:CHD enthält — dem leichten Äthylen kaum nach. Das Gas ist also als rein zu bezeichnen.

⁴ K. Clusius u. K. Weigand, Z. physik. Chem., Abt. B, **46**, 1 [1940].

⁵ K. Clusius u. G. Wolf, Z. Naturforschg. **1**, 142 [1946]; erste diesbezgl. Mittlg.: A. Kruis, L. Popp u. K. Clusius, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 664 [1937].

⁶ P. Hölemann u. K. Clusius, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 819 [1937].

⁷ A. Kruis u. W. Schanzer, Z. physik. Chem., Abt. A, **191**, 301 [1942].

⁸ K. Clusius u. W. Schanzer, Z. physik. Chem., Abt. A, **192**, 273 [1943].

⁹ K. Clusius u. A. Frank, Z. physik. Chem., Abt. B, **34**, 420 [1936].

¹⁰ K. Clusius u. L. Staveley, Z. physik. Chem., Abt. B, **49**, 1 [1941].

Meß- reihe	$T_{\text{abs.}}$	C_p	Meß- reihe	$T_{\text{abs.}}$	C_p	Meß- reihe	$T_{\text{abs.}}$	C_p	Meß- reihe	$T_{\text{abs.}}$	C_p
I	15,12	0,87	I	48,55	7,88	II	94,05	14,80	I	115,14	17,02
I	15,78	0,91	I	51,44	8,33	IV	94,73	15,06	II	115,78	16,94
I	16,08	0,97	I	54,67	8,76	V	95,02	15,20	III	117,02	16,73
I	16,08	1,03	II	56,76	9,08	I	95,28	15,29	I	117,39	16,50
I	18,33	1,36	I	59,83	9,49	III	95,55	15,32	V	120,21	16,84
I	18,74	1,36	II	61,50	9,71	II	96,96	16,15	II	120,58	16,85
I	19,42	1,56	I	62,88	9,89	II	97,47	16,33	II	122,05	16,86
I	19,44	1,56	II	65,80	10,29	IV	97,50	16,36	I	123,73	16,61
I	20,33	1,76	I	66,58	10,35	V	98,38	16,88	III	123,80	16,67
I	21,53	1,93	II	69,81	10,71	III	98,80	16,84	V	127,58	16,73
I	22,24	2,11	I	70,52	10,84	II	98,85	16,94	II	128,93	16,72
I	22,35	2,22	II	73,72	11,22	IV	99,98	17,39	III	130,14	16,73
I	22,71	2,34	I	74,32	11,34	I	100,69	18,21	I	130,32	16,56
I	23,06	2,34	I	77,80	11,80	V	100,90	18,00	V	131,03	16,75
I	23,49	2,37	II	78,16	11,85	III	101,17	18,56	II	137,05	16,68
I	25,87	3,01	I	81,12	12,21	IV	101,86	18,84	III	136,31	16,73
I	26,04	3,07	II	81,62	12,27	V	103,28	21,39	I	136,58	16,49
I	26,18	3,03	I	85,89	12,82	IV	103,40	21,45	III	149,39	16,65
I	28,54	3,72	II	87,56	12,99	V	103,96	25,11	I	142,66	16,56
I	31,61	4,43	III	87,79	13,04	VI	104,32	50,1	II	142,95	16,65
I	33,78	4,93	II	88,29	13,24	V	104,39	76,2	III	198,82	16,53
I	35,88	5,43	II	88,97	13,27	Schmelzpunkt bei 104,56° abs.		II	150,46	16,69	
I	38,33	5,96	I	90,41	13,65	V	108,84	16,77	III	154,49	16,41
I	40,50	6,42	V	90,99	13,86	I	110,58	16,62	II	157,18	16,47
I	42,48	6,76	II	92,48	14,24	III	110,59	16,89	III	163,38	16,38
I	44,40	7,12	II	92,31	14,12	V	112,02	16,75	II	163,47	16,48
I	46,08	7,50	II	93,94	14,78	II	114,02	16,84	III	171,95	16,32

Tab. 3. Molwärme des kondensierten asymmetrischen Äthylens $\text{CH}_2:\text{CD}_2$.

Reihe I 0,09740 Mole (21. Juli 1939).

Reihe II 0,09741 Mole (3. August 1939).

Reihe V 0,09125 Mole (10. Februar 1941).

Reihe III 0,09719 Mole (5. August 1939).

Reihe IV 0,09130 Mole (9. Februar 1941).

Schließlich sei noch kurz die Frage erörtert, ob das bei der Elektrolyse gewonnene Äthylen später in Berührung mit den Metallteilen der Apparatur eine innere Umlagerung erfährt. Nach A. und L. Farkas sowie E. Rideal erfolgt beim Äthylen in Gegenwart von Wasserstoff selbst an besonders präparierten Kontakten nur Hydrierung, aber kein Austausch¹¹. Ein innermolekularer D-Austausch erscheint nur möglich, wenn das Äthylen Radikale bilden kann. Dies ist aber selbst an den besten Nickelkontakten bei Zimmertemperatur nicht der Fall. Daher sind die noch mit Fett- und Quecksilberdämpfen vergifteten Metallteile unserer Apparatur, wie auch die Heiz-Pt-Wendel der Rektifikationssäule, ungefährlich.

Molwärme des $\text{CH}_2:\text{CD}_2$

Die Molwärme wurde nach der Methode des für Wasserstoff-Temperaturen eingerichteten Vakuumkalorimeters zwischen 15° abs. und dem Siedepunkt gemessen. Die Größe der Meßbüchse war der geringen Gasmenge von 0,1 Mol angepaßt. Das Kupferkalorimeter faßte gerade 6,7₃ cm³. Der Konstantan-Heizdraht und der zur Tempera-

turmessung dienende Bleidraht waren außen aufgewickelt und mit Japanlack fixiert. Das Blei-Thermometer wurde sorgfältig mit folgenden Fixpunkten geeicht:

Mono-Deuterio-Methan CH_3D

Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$	15,88° abs. ¹²
Umwandlung $\beta \rightarrow \gamma$	23,19° abs.
Schmelzpunkt $\gamma \rightarrow$ flüssig	90,42° abs.

Leichtes Äthylen $\text{CH}_2:\text{CH}_2$ Schmelzpunkt fest \rightarrow flüssig 103,97° abs.⁴

Die Abweichungen von der Normaldrahttabelle bewegten sich von + 0,32° bis - 0,25° und wurden berücksichtigt.

Die Molmenge wurde in der üblichen Weise durch eine Druckmessung bei bekanntem Gasvolumen bestimmt, wobei die Abweichung des Gases vom idealen Verhalten Berücksichtigung fand. Dabei konnten ohne weiteres die für das leichte Äthylen errechneten zweiten Virialkoeffi-

¹¹ A. Farkas, L. Farkas u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, 146, 630 [1934].¹² K. Clusius u. L. Popp, Z. physik. Chem., Abt. B, 46, 63 [1940].

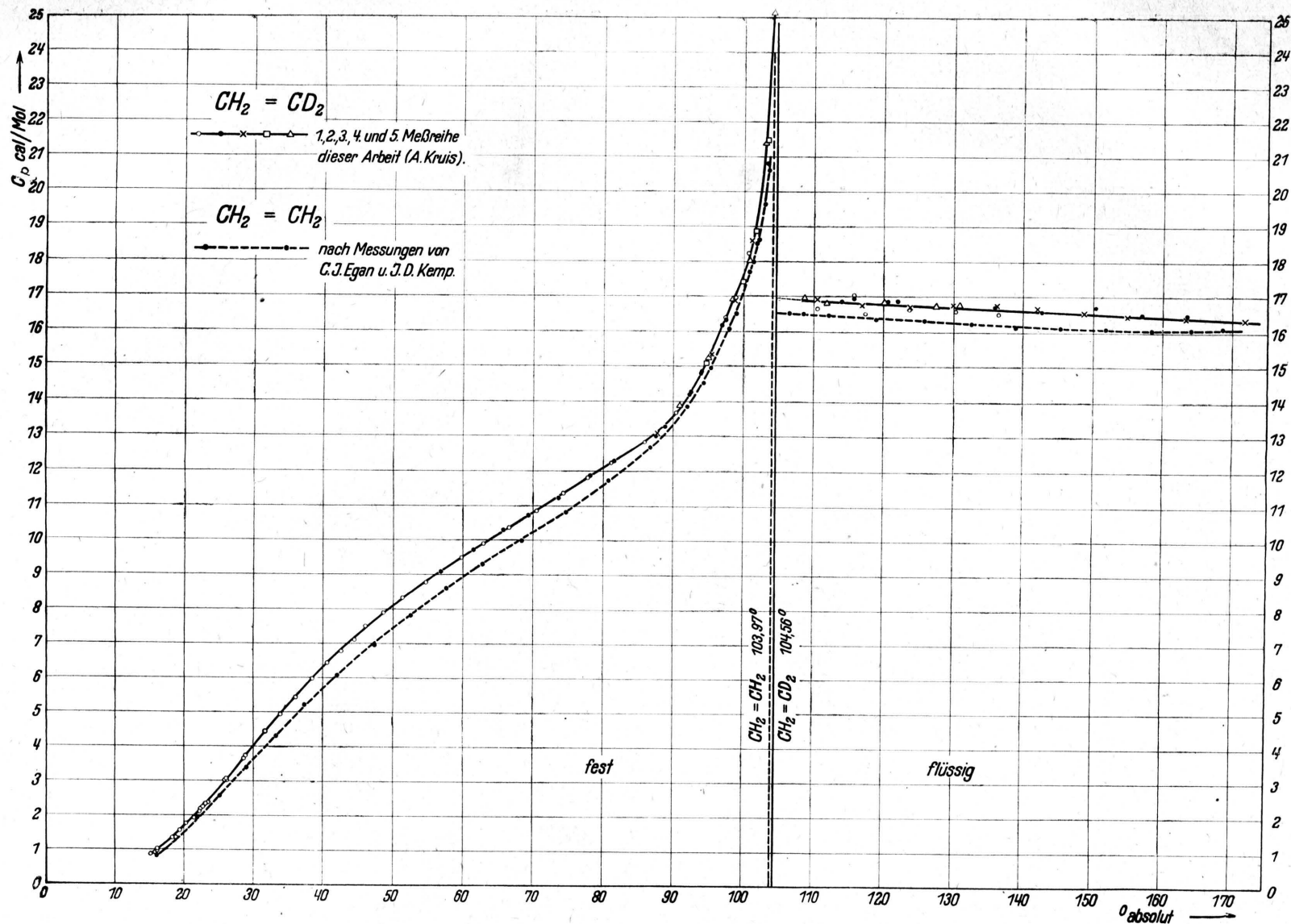


Abb. 1. Die Molwärme des festen und flüssigen Dideuterio-Äthylens, $CH_2:CD_2$, nach der vorliegenden Arbeit sowie die Molwärme des „leichten“ Äthylens, $CH_2:CH_2$, nach Egan und Kemp.

zienten verwendet werden, die sich zwischen 280 und 300° abs. durch die Beziehung

$$B = 0,88 (T - 293) - 138$$

(T in ° abs. und B in cm^3) darstellen lassen.

Die gemessenen C_p -Werte zeigt Tab. 3. Eine Verdampfungskorrektur brauchte nur an den Molwärmern des flüssigen Äthylens oberhalb 120° abs. angebracht zu werden. In Abb. 1 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Während beim festen Körper die Meßpunkte von der mittelnden Kurve meist nur bis 0,05 cal/Mol abweichen, streuen die Einzelwerte bei der Flüssigkeit stärker, was eine Folge ihrer schlechteren Wärmeleitfähigkeit sein dürfte. Um den Einfluß der Isotopie deutlich zu machen, ist zum Vergleich die von Egan und Kemp ermittelte Kurve des leichten Äthylens C_2H_4 eingetragen³. Irgendein in die Augen springender qualitativer Unterschied zwischen beiden Kurven ist nicht vorhanden. Die Molwärme der D-Verbindung liegt — ihrer größeren Masse und ihrem kleineren Θ -Wert zufolge — an entsprechenden Stellen der Kurven durchweg höher als die des leichten Äthylens. Die Konvergenz der Kurven in Richtung tiefster Temperaturen ist angedeutet. Oberhalb 90° abs. ist ihr Verlauf annähernd parallel. Der kräftige, anomale Anstieg vor dem Schmelzpunkt ist in derselben Weise vorhanden. Er ist bei der D-Verbindung eher noch etwas verbreitert. Eine Abspaltung einer Umwandlung findet nicht statt. Aber der Schmelzpunkt wird durch die Isotopie von 103,97 auf 104,56° abs. heraufgesetzt. Damit scheint das Äthylen von dem normalen Verhalten einer deuterierten Verbindung abzuweichen. Eine nähere Überlegung indes zeigt, daß diese Erhöhung der Schmelztemperatur den für die Isotopenwirkung aufgestellten allgemeinen Regeln nicht widerspricht^{1,13}. Man hat anzunehmen, daß sich hier zwei Einflüsse überlagern:

1. Die isotope Beeinflussung des Schmelzvorganges, die sich gewöhnlich in einer Erniedrigung der Schmelztemperatur um einige Zehntelgrade äußert.

2. Die isotope Beeinflussung der als Umwandlung aufzufassenden Anomalie vor dem Schmelzpunkt. In der Regel werden Umwandlungen um einige Grade nach höheren Temperaturen verlagert.

Im einzelnen ist die Natur dieser Effekte und

¹³ A. Kruis u. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B, 38, 156 [1937].

Heizzeit in sec	Temperatur- intervall der Energiezufuhr ° abs.	Zuge- führte Energie	Schmelzwärme cal/Mol	
			Einzelwert	Mittel
630,69	101,59—111,97	989,0	800,3	802,4 ± 2
660,97	104,46—112,27	1018,8	804,4	
600,61	101,76—110,56	964,5	803,1	
660,47	99,46—111,32	1018,5	801,6	

Tab. 4. Schmelzwärme des asymmetrischen Äthylens $\text{CH}_2:\text{CD}_2$.

Molmenge = 0,09741, Heizstromstärke = 40,7189 mA.

deren isotope Beeinflussung nicht restlos geklärt^{13a}. Wie es aber der Abstufung der Effekte entspricht, überwiegt der zweite Einfluß, so daß der Schmelzpunkt von der Anomalie nach oben „mitgenommen“ wird. Beim Deuterio-Äthylen $\text{CD}_2:\text{CD}_2$ sollte man einen noch stärkeren Einfluß in dieser Richtung erwarten.

Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint es nun verständlich, daß sich die mit dem Schmelzvorgang gekoppelte Umwandlung durch Deuterierung nicht abspalten läßt. Außerdem bestätigt ihr Verhalten gegenüber Deuterium die schon eingangs vertretene Auffassung der Anomalie als Umwandlung.

Messungen für die Schmelzwärme sind in Tab. 4 wiedergegeben. Der durch den überaus steilen Anstieg der Molwärme einige Zehntelgrade unterhalb des Schmelzpunktes bedingte zusätzliche integrale Wärmeinhalt wurde in die Schmelzwärme einbezogen. Zu diesem Zweck setzten wir die Molwärme der festen Phase am Schmelzpunkt willkürlich zu 23,70 cal/Mol an, während für die Flüssigkeit mit dem extrapolierten Wert von 16,99 cal/Mol gerechnet wurde. Berücksichtigt man die dadurch bedingte Unsicherheit der Schmelzwärme, so läßt sich immerhin feststellen, daß sie gegenüber der H-Verbindung entweder unverändert oder größenordnungsmäßig um 1 cal größer ist (Tab. 1). In der Regel besitzt jedoch die D-Verbindung die kleinere Schmelzwärme, wobei der Unterschied nur wenige cal beträgt. Im Gegensatz dazu nehmen die Umwandlungswärmen normalerweise um rd. 10% zu. Wägt man diese Einflüsse gegeneinander ab, so kommt man hinsichtlich der Abstufung der Schmelzwärmen zu denselben Schlüssen, wie sie

^{13a} Eine plausible Deutung der Abstufung der Verschiebung von Schmelzpunkt und Umwandlungstemperatur durch Isotopenwirkung wurde kürzlich auch von K. Schäfer, Angew. Chem. (A) 59, 42 [1947] gegeben.

schon aus dem Verhalten des Schmelzpunktes allein gezogen wurden.

Die Verdampfungswärme

Für die Messung der Verdampfungswärme wurde ein der geringen Gasmenge entsprechendes, isotherm arbeitendes Kalorimeter gebaut. Das als Vorbild dienende Gerät erforderte Gasmengen um 0,3 Mol¹⁴. Mit dem verkleinerten Modell ließen sich Messungen mit praktisch gleicher Genauigkeit schon an Gasmengen von 0,05 bis 0,1 Mol durchführen. Das eigentliche Verdampfungsgefäß bestand aus einer Kupferbüchse von 11 mm Innendurchmesser, 38 mm lichter Höhe und 1 mm Wandstärke. In ihr lag ein aus zwei Kupferrohren konzentrisch zusammengebauter Heizkörper, der eine Konstantandraht-Wicklung trug. Die Umgebungstemperatur wurde durch ein Bad von flüssigem Äthylen, das bei einem konstanten Druck von

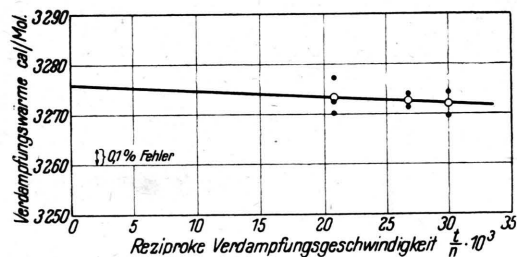


Abb. 2. Ausschaltung der Wärmeverluste bei der Messung der Verdampfungswärme des Dideuterio-Äthylens $\text{CH}_2:\text{CD}_2$. • Einzelmessung, o Mittelwert.

880 mm Hg siedete, auf 181,5° abs. gehalten. Der Dampfdruck des Dideuterio-Äthylens betrug, mit einem Präzisionsventil eingestellt, stets 760 mm Hg. Eine exakte Bestimmung der Siedetemperatur konnte wegen mehrmaliger Zerstörung der betreffenden Apparatur durch die Luftangriffe auf München leider nicht mehr durchgeführt werden. Der Einfluß der Wärmeverluste wurde wie bei A. Frank durch Veränderung der Verdampfungsgeschwindigkeit und Extrapolation auf unendlich schnelle Verdampfung ausgeschaltet. Die beobachteten Einzelwerte sind in Tab. 5 verzeichnet.

Als Ergebnis finden wir die Verdampfungswärme des Dideuterio-Äthylens, $\text{CH}_2:\text{CD}_2$, bei 760 mm Hg zu 3276 ± 6 cal/Mol.

Die Entropie am Siedepunkt

Der Beitrag der Molwärme unterhalb 15° abs. zur kalorischen Entropie S_{kal} läßt sich aus dem gemessenen C_p -Wert von 0,82 cal/Mol für 15° abs. mit $\Theta = 124$ zu $S_{0-15} = 0,27$ Clausius/Mol abschätzen¹⁵. Zur Berechnung der Siede-Entropie be-

¹⁴ A. Frank u. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B, 42, 395 [1939].

¹⁵ $\Theta_D = \Theta_H \sqrt{M_H/M_D}$; Θ_H nach Egan u. Kemp = 128.

Heizstrom- stärke in Ampère	Heiz- dauer in Sek.	Ver- dampfte Mol- menge	Rezipr. Verdamp- fungs- geschw. $10^3 \cdot t/n$	Verdampfungswärme in cal/Mol, unkorrigiert für Wärmeverluste	Einzelwert	Mittel
0,03401 ₀	1050,7	0,05053	20,79	3272,4		
0,03401 ₀	1010,6	0,04853	20,82	3277,2		
0,03401 ₀	974,2	0,04688	20,78	3270,0		3273,2
0,02996 ₇	1347,3	0,05027	26,80	3274,0		
0,02996 ₂	1365,1	0,05097	26,78	3271,2		3272,6
0,02830 ₀	1650,5	0,05493	30,04	3274,3		
0,02830 ₀	1560,4	0,05201	30,00	3269,4		3271,8

Tab. 5. Verdampfungswärme des asymmetrischen Dideuterio-Äthylens $\text{CH}_2:\text{CD}_2$.

nützen wir die Siedetemperatur des leichten Äthylens 169,40° abs., da, wie erwähnt, der genaue Siedepunkt des $\text{CH}_2:\text{CD}_2$ unbekannt ist. Die damit in die Rechnung eingehende Unsicherheit ist nur gering. Angenommen, der angesetzte Siedepunkt ist um 1° zu niedrig, so wird die Siede-Entropie zwar um 0,115 Clausius zu groß, die Flüssigkeitsentropie dafür aber um 0,096 Clausius zu klein ausfallen, so daß beide Fehler sich bis auf + 0,019 Clausius kompensieren. Im vorliegenden Fall ist also glücklicherweise eine Kenntnis des genauen Siedepunktes zur Entropieberechnung nicht unbedingt nötig, denn in Analogie zu anderen Gasen darf man erwarten, daß die Siedepunkte sich nicht um mehr als höchstens 2° voneinander unterscheiden werden. Ebenso kann für die Abweichung vom idealen Gaszustand beim deuterierten Äthylen derselbe Wert wie beim leichten Gas eingesetzt werden. Schließlich soll noch der Umstand berücksichtigt werden, daß unser Gas in bezug auf Deuterium nicht 100-proz. ist. Diese Korrektur läßt sich zu 0,01 Clausius/Mol abschätzen. Dann erhalten wir für die verschiedenen Entropieanteile die in Tab. 6 gegebene Zusammenstellung.

Die statistische Entropie ohne Kernspinanteile berechnet sich nach der für hohe Temperaturen

Clausius/Mol

S_{0-15} abs. extrapoliert mit $\Theta = 124$	0,27
$S_{15-104,56}$ abs.	13,00 ₈
Schmelzentropie: 802,4 cal/104,56° abs. . . .	7,67 ₄
$S_{104,56-169,40}$ abs.	8,03 ₉
Siede-Entropie: 3276 cal/169,40° abs. . . .	19,33 ₉
$S_{\text{real}} - \text{ideal}$	0,15
Korrektur für 100% Deuteriumgehalt	0,01

Summe: $S_{\text{kal}} = 48,48 \pm 0,12$

Tab. 6. Kalorische Entropie des gasförmigen Dideuterio-Äthylens bei 169,40° abs.

gültigen Formel

$$S_{\text{stat}} = \frac{3}{2} \ln M + R \ln T_s - R \ln p \\ + \frac{R}{2} \ln J_1 J_2 J_3 - R \ln s + S_s + 265,44$$

zu

$$S_{\text{stat}} = 49,84 \text{ Clausius/Mol}$$

mit

$$\begin{aligned} \text{Gaskonstante} \dots R &= 1,986 \text{ cal/Mol} \\ \text{Molgewicht} \dots M &= 30,065 \\ \text{Siedetemperatur} \dots T_s &\approx 169,40^\circ \text{ abs.} \\ \text{Gasdruck} \dots p &= 1 \text{ Atmosphäre} \\ \text{Trägheitsmomente}^* J_1 &= 8,6 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \\ &J_2 = 32,2 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \\ &J_3 = 40,7 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \end{aligned}$$

$$\text{Symmetriezahl} \dots s = 2$$

$$\text{Schwingungsanteil } S_s = R \Sigma \left[\ln \frac{e^x}{e^x - 1} + \frac{x}{e^x - 1} \right]; \\ x = \frac{h \nu c}{k T}$$

Der Schwingungsanteil erreicht nach den vorliegenden Schwingungsmessungen¹⁷ und in Bestätigung der Verhältnisse beim C_2H_4 nur die Bedeutung einer kleinen Korrektur.

Man sieht sofort, daß zwischen der statistischen und kalorischen Entropie ein weit außerhalb der Fehlermöglichkeit liegender Unterschied besteht:

$$\Delta S = S_{\text{stat}} - S_{\text{kal}} = 49,84 - 48,48 \\ = 1,36 \pm 0,12 \text{ Clausius/Mol.}$$

Diese Nullpunktsentropie von 1,36 Clausius/Mol entspricht sehr genau dem Wert $R \ln 2 = 1,377$ Clausius/Mol und kommt durch einen Isotopie-Effekt zustande, denn beim normalen Äthylen wird eine Entropiedifferenz $S_{\text{stat}} - S_{\text{kal}}$ nicht beobachtet

* J_1, J_2, J_3 berechnet nach den von H. W. Thompson¹⁶ für leichtes Äthylen C_2H_4 ermittelten Werten $J_1 = 5,71 \cdot 10^{-40}$, $J_2 = 27,5 \cdot 10^{-40}$ und $J_3 = 33,2 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$, unter der Annahme gleicher Atomabstände.

¹⁶ H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. **35**, 697 [1939], präzierte die schon früher von R. M. Badger, Physic. Rev. **45**, 648 [1934], gefundenen Zahlenwerte.

(Tab. 1). Offenbar reicht der feine Unterschied zwischen dem Kraftfeld um ein H-Atom und dem um ein D-Atom nicht aus, um ein völlig geordnetes Gitter herzustellen, deshalb sind die Lagen der H- und D-Atome bei den Äthylenmolekeln statistisch regellos verteilt, oder mit anderen Worten, für die Orientierung der Molekülachsen bestehen zwei Möglichkeiten mit gleicher Häufigkeit. Diese Tatsache gibt Anlaß zu einer Mischentropie vom Betrage $-R \ln 2 = -1,377$ Clausius/Mol, wie sie hier beobachtet wurde. Ganz entsprechend wurde früher die Mischentropie $R \ln 4$ beim Monodeuterio-Methan, CH_3D , aufgefunden¹⁸. Es handelt sich hier um Beispiele eines bis heute noch wenig untersuchten Isotopie-Effektes allgemeiner Natur, der auf die Ununterscheidbarkeit der Isotope in Mischmolekülen für die Gitterkräfte zurückgeht. Als wohl einzige Ausnahme wurde das einfachste Mischmolekül H·D bekannt, bei dem keine Nullpunktsentropie nachgewiesen werden konnte. Wichtige Aufschlüsse sind von einer, im Bereich des Möglichen liegenden Untersuchung der zweiatomigen Mischmoleküle $^{14}N \cdot ^{15}N$, $^{16}O \cdot ^{18}O$, $^{35}Cl \cdot ^{37}Cl$ usw. zu erwarten. Ebenso notwendig erscheint es, die Messungen auf wesentlich tiefere Temperaturen als bisher auszudehnen. Das Auftreten des Isotopie-Effektes steht bei 3- und mehratomigen Mischmolekülen außer Zweifel, insbesondere bei den schwereren Isotopen, da mit der Verkleinerung des relativen Massenunterschiedes die Unterscheidungsmöglichkeit der Isotope für die Gitterkräfte und damit die Möglichkeit einer Richtungsorientierung der Moleküle geringer wird.

Die Messungen wurden im Sommer 1939 und im Frühjahr 1941 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München durchgeführt. Hrn. Prof. Dr. K. Clusius bin ich für seine Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet.

¹⁷ Vgl. z. B. M. de Hemptine, J. Jungers u. J. M. Delfosse, J. chem. Physics **6**, 319 [1938].

¹⁸ K. Clusius, L. Popp u. A. Frank, Physica **4**, 1105 [1937].