

Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit einiger disubstituierter Benzole und polycyclischer Systeme

VON KURT UEBERREITER UND HANS-JOACHIM ORTHMANN

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
zu Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 5a, 101–103 [1950]; eingegangen am 22. Januar 1949)

Die vorliegende Arbeit dient der Untersuchung zwischenmolekularer Kräfte in organischen Festkörpern. Es werden die spezifische Wärme (c_p), das spezifische Volumen (v), die Temperaturleitfähigkeit (a) von:

p-Dichlor-, *p*-Dibrom-, *p*-Dijodbenzol, *o*-, *m*-, *p*-Dioxybenzol, *o*-, *m*-, *p*-Dinitrobenzol, Chinon und Hydrochinon, Naphthalin, Diphenyl, Anthracen, Phenanthren und Benzanthren zwischen 20 und 95 °C gemessen und daraus die Wärmeleitfähigkeit (λ) berechnet.

In dem Ausdruck $\lambda = a c_p v$ werden die beiden Größen c_p und v zu einer neuen Größe ε , die „spezifische Wärmekapazität“ genannt wird, zusammengefaßt. Die Temperaturleitfähigkeit wird als Maß für die gegenseitige Kopplung der Molekeln betrachtet.

Als eine auf größere Molekelbezirke ansprechende Größe zeigt die Temperaturleitfähigkeit auch dann noch Vorschmelzerscheinungen an, wenn andere Meßverfahren nicht mehr ansprechen, wie z. B. beim Naphthalin.

Beim Phenanthren wird bei etwa 69 °C eine I/II Umwandlung mit einer Umwandlungswärme von 607 cal aufgefunden. Unstetigkeiten der Meßkurven lassen auf Umwandlungen höherer Ordnung beim *p*-Dichlor-, *p*-Dijodbenzol und Hydrochinon schließen.

Nach den Meßergebnissen scheinen geringe spezifische Wärmekapazität und hohe Temperaturleitfähigkeit einander zu entsprechen, ohne daß jedoch strenge Proportionalität gegeben ist. Mit steigender Ladung des Substituenten fällt die Wärmeleitfähigkeit bei den Dihalogenbenzolen. Sie erhöht sich mit zunehmender symmetrischer Stellung bei den Dinitrobenzolen und bei benzoider Struktur im Gegensatz zur chinoiden beim Hydrochinon und Chinon. Mit einer Vergrößerung der Molekelfläche von Benzol zum Benzanthren nimmt sie ab.

I. Methodisches

Die Wärmeleitungsgleichung für den Raum lautet

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a \Delta U = \frac{\lambda v}{c_p} \Delta U$$

U = Temperatur, a = Temperaturleitzahl, c_p = spezifische Wärme, v = spezifisches Volumen, $\lambda = a c_p v$ = $a \varepsilon$ = Wärmeleitfähigkeit.

Die Deutung der Meßergebnisse wird erleichtert, wenn man die beiden Konstanten c_p/v zu der neuen Größe ε zusammenfaßt, die spezif. Wärmekapazität genannt werden soll. Die Temperaturleitzahl werden wir als Maß für die Kopplung der Molekeln betrachten. Sie ist richtungsabhängig und müßte an Einkristallen bestimmt werden, was jedoch auf erhebliche apparative Schwierigkeiten stößt. Es wurden deshalb die Messungen an aus einer Schmelze durch Erstarren erhaltenen mikrokristallinen Körpern durchgeführt. Der Einfluß der Korngröße ist zu vernachlässigen, da die Werte innerhalb geringer Fehler reproduzierbar sind.

1. Bestimmung der spezif. Wärme

Nach dem Vorbild des Metallblockkalorimeters von Nernst¹ wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das angenähert wahre spezif. Wärmen zu messen gestattet. Die Apparatur wurde gegen Wärmeverluste stark abgeschirmt und ihre Empfindlichkeit so gesteigert, daß Temperaturintervalle von 1–5 °C vermessen und weiterhin das Temperaturintervall zwischen 20 und 95 °C verschoben werden konnte.

Das Kalorimeter wurde mit Elektrolytkupfer geeicht unter Verwendung der Werte von Bronson, Chrisholm, Dockerty² und Dockerty³. Zur Prüfung wurden anschließend Blei, Wismut, Eisen und Zink gemessen. Unsere Werte stimmten mit den bereits aus der Literatur bekannten innerhalb von 1% überein.

Die Schwankungen der Meßwerte bei 95 °C betragen 1%.

¹ Nernst, Ann. Physik 36, 395 [1911].

² Bronson, Chrisholm u. Dockerty, Canad. J. Res. 8, 282 [1933].

³ Dockerty, Canad. J. Res. 9, 84 [1933].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

2. Messung des spezif. Volumens

Das benutzte Dilatometer ist eine Weiterentwicklung eines früher beschriebenen Gerätes von K. Ueberreiter⁴. Der Fehler der Messungen ist $\pm 0,0004 \text{ cm}^3$.

3. Messung der Temperaturleitfähigkeit

Außer einem Betriebskontrollgerät von Pykh und Stalhane⁵, das nur Relativwerte liefert, wurden von van Rest⁶ und Gottwald⁷ Apparaturen entwickelt, welche die Temperaturleitfähigkeit absolut zu messen gestatten. Bei diesem Verfahren wird das zeitliche Abklingen der Temperatur im Inneren eines Meßkörpers von einer gegebenen Anfangstemperatur auf eine Endtemperatur mit Hilfe von Thermoelementen beobachtet. Mit unserer Apparatur können Intervalle von 1° vermessen werden. Aus praktischen Gründen werden zumeist nur 5° Intervalle benutzt. Als Meßkörper wurden langgestreckte Zylinder gewählt. Diese haben den Vorteil, daß die Lötstelle des Thermoelementes in der Längsachse etwas verschoben werden kann, ohne daß sich der gemessene Wert ändert. Bei einer Kugel bereitet die genaue Einstellung in den Mittelpunkt erhebliche größere Schwierigkeiten.

Die Substanz befindet sich in einem Doppelmantelgefäß, welches wahlweise mit Wasser eines ersten Höppler-Thermostaten als auch eines zweiten, 5° wärmeren, durchspült werden kann. Die Änderung der Temperatur erfolgt mit Hilfe von Spezialhähnen innerhalb einer Sekunde.

Zu Beginn einer Messung wird das Thermoelement im Inneren der Probe gegen das andere im wärmeren Thermostaten geschaltet und der Ausschlag des Spiegelgalvanometers abgelesen. Schaltet man um und läßt jetzt die Probe vom Wasser des wärmeren Thermostaten umspülen, so erhöht sich die Oberflächentemperatur der Probe augenblicklich um 5°C . Mit dem Eindringen der Wärme in den Stoff verringert sich der Temperaturunterschied. Alle 10 sec wird der Galvanometerausgang abgelesen und die Kurve nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren ausgewertet.

Zur Prüfung der Apparatur wurde zunächst Schwefel im Meßrohr eingeschmolzen. Die Messung wurde

erst nach einer Lagerung von einigen Tagen durchgeführt, um eine vollkommene Durchkristallisation abzuwarten und die Beeinträchtigung der Ergebnisse durch nicht umgewandelte Anteile monoklinen Schwefels zu verhüten. Der im Intervall $15\text{--}20^\circ \text{C}$ gemessene Wert der Temperaturleitfähigkeit $1,76 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ stimmt mit dem von van Rest⁶ 1,72 und Hecht⁸ 1,70 gemessenen gut überein.

Eucken⁹ fand erstmalig, daß Schwefel unmittelbar nach dem Erstarren eine erheblich geringere Wärmeleitfähigkeit besitzt, was auf den noch nicht umgewandelten monoklinen Anteil zurückzuführen ist. Der mit unserer Apparatur gemessene Wert der Temperaturleitfähigkeit ist für den sofort nach dem Erstarren gemessenen monoklinen Schwefel $1,27 \cdot 10^{-3}$. Nach 3-stdg. Tempern erhielten wir den Wert der rhombischen Modifikation zu $1,76 \cdot 10^{-3}$. Dies entspricht dem gleichen Wertunterschied von 4,7 (mon) zu 7,0 (rh), wie ihn Eucken⁹ fand. Monotrope Stoffe bieten natürlich keine Schwierigkeiten dieser Art. Es war jedoch noch nicht klar, ob ein längeres Tempern der Stoffe kurz unterhalb der Schmelztemperatur durch eine Änderung der Struktur erhebliche Unterschiede der Temperaturleitfähigkeit hervorrufen kann. An zwei Stoffen (Naphthalin und *p*-Dibrombenzol) wurden daher vergleichende Messungen unmittelbar nach dem Erstarren, nach längerer Lagerzeit bei Zimmertemperatur und auch nach einem Tempern in der Nähe des Schmelzpunktes ausgeführt. Sie ergaben keinerlei Unterschiede. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß andere Substanzen solche Wirkungen aufweisen. Zur Vorsicht wurden daher alle in der Arbeit untersuchten Stoffe vor ihrer Messung längere Zeit getempert.

4. Eine Abgreifmethode zur Berechnung der Temperaturleitfähigkeit

Die Wärmeleitungsgleichung lautet in Zylinderkoordinaten

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right).$$

Die Lösung dieser Gleichung ist leicht durchführbar, wie Baule¹⁰ in seinem Lehrbuch zeigt. Man kann bei festem r den zeitlichen Temperaturverlauf in Form einer Reihe darstellen. Macht man von der

⁷ Gottwald, *Kunststoffe* **29**, 248 [1939].

⁸ Hecht, *Ann. Physik* (4) **100** [1904].

⁹ Eucken, *Ann. Physik* **34**, 185 [1911].

¹⁰ Baule, *Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs*, Bd. VI. Part. Diff. Gl. S. 56—61.

⁴ Ueberreiter, *Chem. Technik* **15**, 5 [1942].

⁵ Pykh u. Stalhane, *Technik Tidskrift* **62**, 286 [1932].

⁶ van Rest, *Proc. phys. Soc.* **46**, 537 [1934].

Tatsache Gebrauch, daß für größere t -Werte alle Glieder der Reihe außer dem ersten vernachlässigt werden dürfen, dann erhält man für das Absinken der Temperatur an der Stelle $r = 0$ den universellen Ausdruck^{10a} (Zylinderradius = 1 angenommen):

$$U(0, t) = 2 \cdot (0,8 e^{-5,8 a t} \dots).$$

Dies kann man zur experimentellen Bestimmung der Temperaturleitzahl a benützen.

Man greift drei Punkte heraus mit den Abszissen: t ; $t - \tau$; $t + \tau$; t und τ sind beliebig (t genügend groß). Die zugehörigen Temperaturen sind dann

$$\begin{aligned} u(t) &= 1,6 \cdot e^{-5,8 a t}, \\ u(t - \tau) &= 1,6 \cdot e^{-5,8 a (t - \tau)} \\ &= 1,6 \cdot e^{-5,8 a t} e^{+5,8 a \tau}, \\ u(t + \tau) &= 1,6 \cdot e^{-5,8 a (t + \tau)} \\ &= 1,6 \cdot e^{-5,8 a t} e^{-5,8 a \tau}. \end{aligned}$$

Bildet man die Differenzen

$$\begin{aligned} u(t - \tau) - u(t) &= 1,6 \cdot e^{-5,8 a t} (e^{+5,8 a \tau} - 1), \\ u(t) - u(t + \tau) &= 1,6 \cdot e^{-5,8 a t} (1 - e^{-5,8 a \tau}) \end{aligned}$$

und dividiert diese durch einander, so bekommt man:

$$\frac{u(t - \tau) - u(t)}{u(t) - u(t + \tau)} = \frac{e^{+5,8 a \tau} - 1}{1 - e^{-5,8 a \tau}} = \frac{b}{c}.$$

Da b , c und τ aus dem Kurvenbild entnommen werden können, läßt sich durch Auflösen der vorstehenden Gleichung a berechnen. Wir wollen vorübergehend die Größe $e^{5,8 a \tau}$ mit x bezeichnen. Dann lautet die Gleichung:

$$\frac{x - 1}{1 - 1/x} = \frac{b}{c}.$$

Diese quadratische Gleichung hat die beiden Wurzeln: $1, x = \frac{b}{c}$. $x = 1$ kommt nicht in Frage. Es bleibt somit

$$\begin{aligned} x &= e^{+5,8 a \tau} = \frac{b}{c}, \\ a &= \frac{1}{5,8 \tau} \ln \frac{b}{c}. \end{aligned}$$

Wenn man vom Zylinderradius 1 wieder zum Radius R zurückkehrt, so wird

$$a = \frac{R^2}{5,8 \tau} \ln \frac{b}{c},$$

R wird in cm und τ in sec gemessen.

^{10a} l. c.¹⁰, S. 61, Gl. (12).

Zur Verbesserung der Genauigkeit kann man an mehreren Stellen abgreifen und die erhaltenen Werte mitteln.

II. Ergebnisse

1. Wahl der Stoffe

Die Auswahl der Stoffe war durch folgende Bedingungen eingeschränkt:

a) Der apparaturgegebene Meßbereich von 20 bis 95 °C sollte nach Möglichkeit dicht unterhalb des Schmelzpunktes liegen.

b) Die Stoffe sollen sich unzersetzt umschmelzen und leicht reinigen lassen.

c) Zur Erforschung der Konstitutionsabhängigkeit sollen mehrere Isomere gleichzeitig die obigen Bedingungen erfüllen.

Es gelang, folgende Gruppen zusammenzustellen:

a) Zwei Substituenten steigender Größe und Ladung in gleicher (p -) Stellung am Benzolkern: p -Dichlor-, p -Dibrom- und p -Dijodbenzol.

b) o -, m -, p -Stellung zweier polarer, bei chemischen Reaktionen in m -Stellung dirigierender Gruppen am Benzolkern: o -, m -, p -Dinitrobenzol.

c) o -, m -, p -Stellung zweier polarer, bei chemischen Reaktionen in o -Stellung dirigierender Gruppen am Benzolkern: o -, m -, p -Dioxybenzol.

d) Unterschiede durch benzoide oder chinoide Lage der Doppelbindung im Benzolkern: Chinon, Hydrochinon.

e) Flächenhafte Molekeln wachsender Kohäsionsfläche: (Benzol), Naphthalin, Diphenyl, Anthracen, Phenanthren, Benzanthren.

Wie zu erwarten, läßt die geringe Zahl der Stoffe noch keine Gesetzmäßigkeiten erkennen, sondern bringt nur einen vorläufigen Ausblick.

2. Vorschmelzerscheinungen

Vorschmelzerscheinungen werden auf Platzwechselvorgänge einzelner stark angeregter Molekeln des Gitterverbandes zurückgeführt; durch die Beimengung fremder Nachbarmolekeln werden sie beträchtlich verstärkt. Sie wurden besonders an einem anomalen Anstieg der spezif. Wärme unterhalb des Schmelzpunktes, der sich durch eine Exponentialfunktion angenähert beschreiben läßt, von einigen Autoren beobachtet. M. le Blanc¹¹ und Skau¹² gelang der Nachweis, daß dieser anomale Anstieg durch äußerst geringfügige Mengen von Verunreinigungen verur-

¹¹ le Blanc, Möbius, Ber. Verh. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math.-phys. Kl. 85, 75 [1933].

¹² Skau, J. Chim. physique 31, 366 [1934].

sacht wird. Er läßt sich aus dem van't-Hoff'schen Theorem der verdünnten Lösungen ableiten; mit seiner Hilfe versuchen sie, aus der Form der Kurve die Molprocente fremder Substanz zu berechnen.

Die Wärmeleitfähigkeit λ reiner Stoffe wird analog ebenfalls durch Spuren anderer Substanzen herabgesetzt und demgemäß durchläuft λ einer Legierungsreihe ein Minimum. Dies konnte bei der Untersuchung des Naphthalins bestätigt werden. Die Substanz schien keine Verunreinigungen zu haben, da Schmelzpunktbestimmungen den richtigen Wert ergaben. Die spezif. Wärme zeigte den normalen Kurvenverlauf einer reinen Substanz und stieg unter-

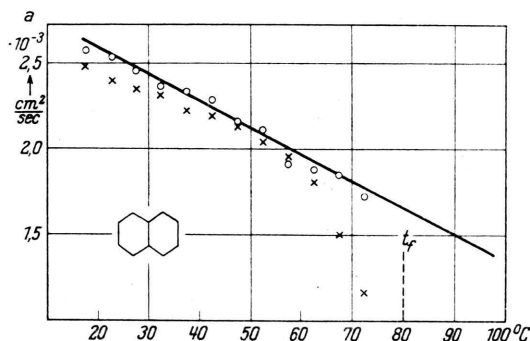


Abb. 1. Temperaturleitfähigkeit von Naphthalin.

halb des Schmelzpunktes kaum an. Die Messung der Temperaturleitfähigkeit erweist sich hier als weitaus empfindlicher. Schon 20° unterhalb des Schmelzpunktes tritt ein starker Abfall der Werte ein (siehe Abb. 1).

Aus Fremdmolekeln geschaffene Lockerstellen erklären diesen Befund, denn an diesen Orten wird zur thermischen Anregung geringere Energie benötigt. Molekeln an den Lockerstellen können bereits unterhalb des Schmelzpunktes Bewegungszustände erreichen, die denen im flüssigen Zustande ähneln. Die Kopplung der Molekeln ist in der Flüssigkeit geringer als im festen Körper; die Molekeln der Fehlbaustellen lockern den Kristallverband auf und setzen somit die Temperaturleitfähigkeit herab.

Durch mehrfache Destillation und Umkristallisation wurde das Naphthalin auf einen höchstmöglichen Reinheitsgrad gebracht. Die erneute Messung von a liefert jetzt eine Kurve ohne vorzeitigen Abfall, wie die Abb. 1 zeigt.

Messungen der Temperaturleitfähigkeit sind daher besonders gut zur Prüfung der Reinheit eines Stoffes

geeignet. Bei weiterer meßtechnischer Verfeinerung müßte es auf diese Weise möglich sein, die Theorie von Brody¹³ über das Vorschmelzen von Stoffen einer Prüfung zu unterziehen.

3. Umwandlungen

Der Gang des Molvolumens, der spezif. Wärme und der Temperaturleitfähigkeit mit der Temperatur wies beim Phenanthren, *p*-Dichlorbenzol, *p*-Dijodbenzol und Hydrochinon Unstetigkeiten auf, die auf Umwandlungen hinwiesen. Eine zuverlässige Deutung der Ergebnisse war jedoch nur beim Phenanthren möglich.

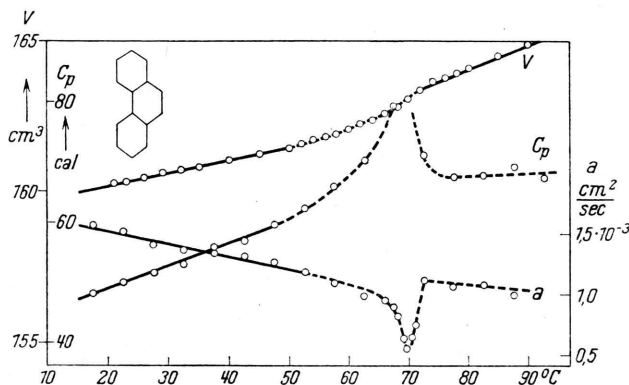


Abb. 2. Molvolumen, Molwärme und Temperaturleitfähigkeit von Phenanthren.

Phenanthren. Die V , C_p und a Kurven des Phenanthrens in Abb. 2 weisen im Intervall von 60–70° die einer I/II Umwandlung entsprechenden Diskontinuitäten auf. Der Umwandlungsprozeß erfolgt in einem ziemlich breiten Intervall. Stattgefundenen Umwandlungen äußern sich bei isomeren Stoffen in ihren Schmelzpunktsentropien. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist die Schmelzpunktsentropie des Phenanthrens geringer, als man nach ihrem Gang in der homologen Reihe Benzol, Naphthalin, Anthracen erwarten würde. Besonders auffallend ist der stark verminderte Wert im Vergleich zum isomeren Anthracen.

Das gleiche Bild ergibt sich beim Vergleich der Schmelzentropien S_f/n pro Kohlenstoffatom, deren Werte ebenfalls in der Tab. 1 enthalten sind. Auch hier fällt das Phenanthren völlig aus der Reihe.

Bestimmt man die Umwandlungswärme aus Abb. 2, so ergibt sich angenähert ein Wert von 607 cal/Mol. Mit der Umwandlungstemperatur $T_u = 342^\circ\text{K}$ beträgt die Umwandlungsentropie 1,8 cal/Grad. Zur

¹³ Brody, Physik. Z. 23, 197 [1922].

	T_f in °K	L_f [cal]	$S_f = L_f/T_f$ [cal/Grad]	S_f/n
(Benzol) . .	279	2350	8,4	1,4
Diphenyl . .	343	4440	12,9	1,07
Naphthalin .	353	4490	12,7	1,27
Phenanthren	373	4450	11,9 (13,7)	0,85 (0,98)
Anthracen .	490	6890	14,0	1

Tab. 1. Schmelztemperatur T_f ; Schmelzwärme L_f ; Schmelzentropie S_f ; Schmelzentropie je Kohlenstoffatom im Ringsystem S_f/n .

	T_f in °K	L_f [cal]	S_f [cal/Grad]
<i>p</i> -Dichlorbenzol	326	4340	13,3
<i>p</i> -Dibrombenzol	360	4790	13,3
<i>p</i> -Dijodbenzol	402	5340	13,3

Tab. 2. Schmelztemperatur T_f ; Schmelzwärme L_f und Schmelzentropie S_f von *p*-Dihalogenbenzolen.

Schmelzentropie addiert ergibt es 13,7, wie die Tab. 1 in Klammern verzeichnet. Dieser neue Wert gleicht fast dem des Anthracens. Berechnet man aus ihm die Schmelzentropie pro C-Atom, so weist diese den Betrag 0,98 auf, der wieder dem des Anthracens gleicht. Das Phenanthren nimmt offenbar nur einmal vor dem Schmelzpunkt eine Umorientierung der Molekeln vor.

Eine Deutung der Umwandlung ermöglicht die Kurve der Temperaturleitfähigkeit. Sie zeigt ein breites Umwandlungsintervall mit einem scharfen Minimum. In seinem ersten Teil führt eine Desorientierung der Molekelachsen eine Herabminderung der Molekelkopplung herbei, und energiereiche Molekeln gehen in gehemmte Rotation über. Das führt zu einem Minimum der Temperaturleitfähigkeit und einem Maximum der spezif. Wärme. In diesem aufgelockerten Bewegungszustand tritt eine Gitterdehnung ein, wie die Volumenkurve zeigt. Bei etwas höherer Temperatur nimmt die Kopplung der Molekeln wieder zu, wie die Kurve der Temperaturleitfähigkeit beweist. Der gleichbleibende Wert von a vor und nach der Umwandlung und Röntgenaufnahmen machen eine Gittertypänderung unwahrscheinlich.

Einen Hinweis, warum gerade das Phenanthren, nicht aber das isomere Anthracen, eine Umwandlung unterhalb des Schmelzpunktes erfährt, geben ihre Atommodelle. Das Phenanthren ist infolge der angularen Kondensation des dritten Benzolrings

kreissymmetrischer gebaut als das Anthracen. Sein Seitenverhältnis ist 1,2:2,5 gegenüber 1:2,55 des Anthracens, was einer Rotationsbewegung der Molekel in der Kreisebene einen bedeutenden Vorschub leistet.

p-Dijodbenzol. Die in Abb. 3 aufgetragenen Kurven ergeben kein so klares Bild wie die des

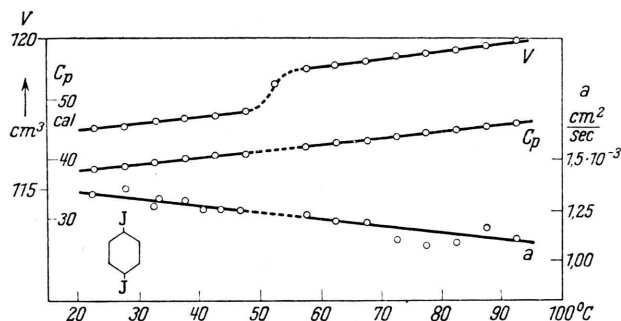


Abb. 3. Molvolumen, Molwärme und Temperaturleitfähigkeit von *p*-Dijodbenzol.

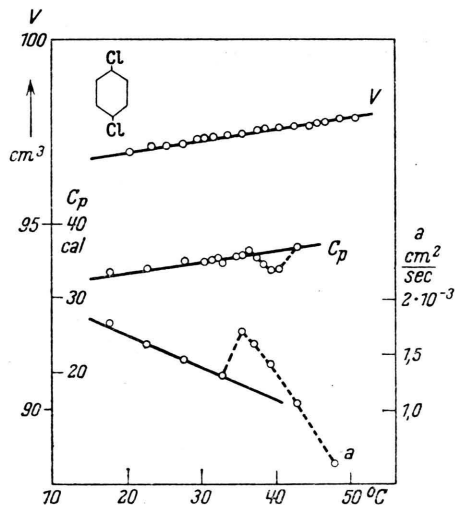


Abb. 4. Molvolumen, Molwärme und Temperaturleitfähigkeit von *p*-Dichlorbenzol.

Phenanthrens. Als einzige zeigt die Volumenkurve bei 52° eine scharfe Diskontinuität, welche auf eine Umwandlung hindeutet. Da die spezif. Wärmen und Volumina glatt verlaufen, kann es der Fall sein, daß die Umwandlung so streng isotherm ist, daß die Extrema der C_p - und a -Kurven bei den in der Messung genommenen 5°-Temperaturintervallen übersprungen wurden.

p-Dichlorbenzol. Die Umwandlung des *p*-Dichlorbenzols ist durch M. Vuks¹⁴ bekannt geworden.

¹⁴ Vuks, Acta physicochim. URSS 6, 11 [1937].

Sie wurde jedoch von C. S. Sinkar und J. Gupta¹⁵ angezweifelt, weil Laue-Aufnahmen keine Anzeichen einer Umwandlung zeigten. Die Meßergebnisse der Abb. 4 ermöglichen keine eindeutigen Aussagen. Die sehr genaue Volumenkurve weist keine Veränderung auf, doch zeigen die Kurven von C_p und α stärkere Unstetigkeiten. Das fragliche Temperaturgebiet liegt jedoch zu unmittelbar unterhalb des Schmelzpunktes, wo Rekristallisationserscheinungen einerseits und Vorschmelzerscheinungen andererseits ihre Wirkung entfalten, als daß eine zuverlässige Deutung möglich wäre.

Die Schmelzentropien der drei Halogenbenzole sind gleich. So kann die Umwandlung des p -Dijod- und p -Dichlorbenzols nur höherer Ordnung sein.

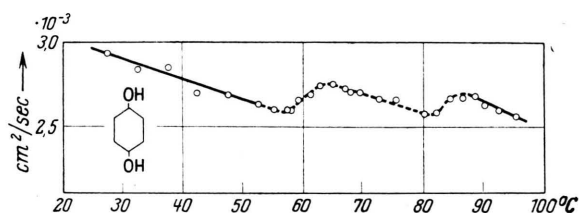


Abb. 5. Temperaturleitfähigkeit von Hydrochinon.

Hydrochinon. Auch das Hydrochinon in Abb. 5 läßt keine klare Aussage zu. Die Unstetigkeiten, welche die Temperaturleitfähigkeitskurve aufweist, bedürfen noch einer schärferen Durchprüfung nach weiterer Verkleinerung des Meßintervalls.

Alle drei zuletzt behandelten Substanzen scheinen also umwandlungsverdächtig zu sein. Die Temperaturleitfähigkeit ist ein für die Klärung dieser Probleme besonders geeignetes Hilfsmittel, welches nach einer apparativen Weiterentwicklung hierfür herangezogen werden soll.

4. Einfluß der Substituenten

Dihalogenbenzole. Die Wirkung mehrerer polarer Atome oder Molekeln am Benzolring wird auch noch von ihrer gegenseitigen Stellung am Ring abhängen. In p -Stellung ist infolge des maximalen Abstandes der Substituenten die gegenseitige Beeinflussung am geringsten. Tab. 3 zeigt, daß bei den Dihalogenbenzolen die Temperaturleitfähigkeit mit steigender Ladung des Substituenten zunimmt. So wird die Arbeitshypothese bestätigt, daß die zwi-

	α [cm ² /sec]	C_p [cal/Grad]	V [cm ³]	ϵ
p -Dichlorbenzol	$0,748 \cdot 10^{-3}$	38,41	112,3	0,342
p -Dibrombenzol	$1,094 \cdot 10^{-3}$	47,93	133,1	0,358
p -Dijodbenzol	$1,164 \cdot 10^{-3}$	49,22	121	0,406

Tab. 3. Werte am Schmelzpunkt.

	α [cm ² /sec]	C_p [cal/Grad]	V [cm ³]	ϵ
o -Dinitrobenzol	$0,9083 \cdot 10^{-3}$	60,60	111,8	0,542
m -Dinitrobenzol	$1,039 \cdot 10^{-3}$	60,35	114,34	0,527
p -Dinitrobenzol	$2,229 \cdot 10^{-3}$	64,38	145,51	0,442

Tab. 4. Werte am Schmelzpunkt.

	α [cm ² /sec]	C_p [cal/Grad]	V [cm ³]	ϵ
o -Dioxybenzol	$1,667 \cdot 10^{-3}$	39,92	81,62	0,488
m -Dioxybenzol	$1,977 \cdot 10^{-3}$	43,46	93,07	0,467
p -Dioxybenzol	$1,625 \cdot 10^{-3}$	45,59	84,49	0,538

Tab. 5. Werte am Schmelzpunkt.

	α [cm ² /sec]	C_p [cal/Grad]	V [cm ³]	ϵ
Chinon	$0,908 \cdot 10^{-3}$	37,12	84,68	0,436
Hydrochinon .	$1,625 \cdot 10^{-3}$	45,59	84,49	0,538

Tab. 6. Werte am Schmelzpunkt.

	α [cm ² /sec]	C_p [cal/Grad]	V [cm ³]	ϵ
(Benzol) . .	$(1,833 \cdot 10^{-3})$	(30,0)	(86,7)	(0,346)
Naphthalin .	$1,671 \cdot 10^{-3}$	48,05	106,8	0,439
Diphenyl . .	$1,377 \cdot 10^{-3}$	57,3	123,6	0,460
Anthracen .	$0,713 \cdot 10^{-3}$	92,78	141,3	0,655
Phenanthren	$0,982 \cdot 10^{-3}$	89,0	165,7	0,536
Benzanthren	$0,832 \cdot 10^{-3}$	89,27	187,5	0,476

Tab. 7. Werte am Schmelzpunkt.
Benzolwerte: aus Landolt-Börnstein.

schenmolekulare Kopplung auf die additive Wirkung von einzelnen Gruppen zurückgeführt werden kann.

o -, m -, p -Dinitrobenzol. Stark polare Gruppen begünstigen die Untersuchung der Frage, inwieweit sich die Stellung der beiden Substituenten am Benzolring bemerkbar macht. Die angenähert gleichen Werte des spezif. Volumens, der spezif. Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit bei

¹⁵ Sinkar u. Gupta, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 11, 283 [1937].

<i>o</i> -Dioxybenzol	$(2,850 - 10,99 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
<i>m</i> -Dioxybenzol	$(3,159 - 10,45 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
<i>p</i> -Dioxybenzol	$(3,626 - 13,88 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
Chinon	$(2,844 - 16,35 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
Naphthalin	$(2,641 - 16,57 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
Diphenyl	$(1,852 - 6,56 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
Anthracen	$(2,747 - 8,49 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
Benzanthren	$(1,315 - 2,94 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
Phenanthren	$(1,858 - 11,45 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
<i>o</i> -Dinitrobenzol	$(1,492 - 4,88 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
<i>m</i> -Dinitrobenzol	$(1,490 - 3,95 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
<i>p</i> -Dinitrobenzol	$(2,348 - 0,61 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
<i>p</i> -Dichlorbenzol	$(1,830 - 2,89 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
<i>p</i> -Dibrombenzol	$(1,644 - 6,69 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$
<i>p</i> -Dijodbenzol	$(1,394 - 1,70 \cdot 10^{-3} t) \cdot 10^{-3}$

Tab. 8. Spezif. Temperaturleitfähigkeit a im Bereich von 20–95 °C in cm^2/sec . $a = a_0 + bt$.

Bei Stoffen, die in diesem Meßbereich eine Umwandlung aufweisen, beziehen sich die Gln. in Tab. 8, 9, 10 auf Temperaturen unterhalb derselben. t ist die Temperatur in °C. a_0 , c_{p0} , v_0 die Werte bei 0 °C.

<i>o</i> -Dioxybenzol	$0,2881 + 6,84 \cdot 10^{-4} t$
<i>m</i> -Dioxybenzol	$0,2761 + 10,45 \cdot 10^{-4} t$
<i>p</i> -Dioxybenzol	$0,2767 + 7,95 \cdot 10^{-4} t$
Chinon	$0,2626 + 6,84 \cdot 10^{-4} t$
Naphthalin	$0,2576 + 13,48 \cdot 10^{-4} t$
Diphenyl	$0,2555 + 16,06 \cdot 10^{-4} t$
Anthracen	$0,2547 + 12,13 \cdot 10^{-4} t$
Benzanthren	$0,2636 + 9,11 \cdot 10^{-4} t$
Phenanthren	$0,1284 + 20,86 \cdot 10^{-4} t$
<i>o</i> -Dinitrobenzol	$0,2652 + 7,90 \cdot 10^{-4} t$
<i>m</i> -Dinitrobenzol	$0,2530 + 11,00 \cdot 10^{-4} t$
<i>p</i> -Dinitrobenzol	$0,2678 + 6,60 \cdot 10^{-4} t$
<i>p</i> -Dichlorbenzol	$0,2081 + 9,49 \cdot 10^{-4} t$
<i>p</i> -Dibrombenzol	$0,1258 + 8,67 \cdot 10^{-4} t$
<i>p</i> -Dijodbenzol	$0,1090 + 3,00 \cdot 10^{-4} t$

Tab. 9. Spezif. Wärmen im Bereich von 20–95 °C. $c_p = c_{p0} + at$.

<i>o</i> -Dioxybenzol	$0,7282 (1 + 1,7701 \cdot 10^{-4} t)$
<i>m</i> -Dioxybenzol	$0,8357 (1 + 1,0787 \cdot 10^{-4} t)$
<i>p</i> -Dioxybenzol	$0,7511 (1 + 1,2820 \cdot 10^{-4} t)$
Chinon	$0,7677 (1 + 1,8093 \cdot 10^{-4} t)$
Naphthalin	$0,8327 (1 + 0,2807 \cdot 10^{-4} t)$
Diphenyl	$0,8100 (1 + 0,3670 \cdot 10^{-4} t)$
Anthracen	$0,8291 (1 + 1,5711 \cdot 10^{-4} t)$
Benzanthren	$0,8612 (1 + 1,6616 \cdot 10^{-4} t)$
Phenanthren	$0,8952 (1 + 2,5625 \cdot 10^{-4} t)$
<i>o</i> -Dinitrobenzol	$0,6423 (1 + 3,0748 \cdot 10^{-4} t)$
<i>m</i> -Dinitrobenzol	$0,6674 (1 + 2,1381 \cdot 10^{-4} t)$
<i>p</i> -Dinitrobenzol	$0,6209 (1 + 2,2934 \cdot 10^{-4} t)$
<i>p</i> -Dichlorbenzol	$0,6557 (1 + 3,1157 \cdot 10^{-4} t)$
<i>p</i> -Dibrombenzol	$0,4369 (1 + 3,3410 \cdot 10^{-4} t)$
<i>p</i> -Dijodbenzol	$0,3534 (1 + 1,8497 \cdot 10^{-4} t)$

Tab. 10. Spezif. Volumen v im Bereich von 20–95 °C. $v = v_0 (1 + \alpha t)$ v_0 bei 0 °C.

o- und *m*-Dinitrobenzol zeigen, daß hier offenbar eine verwandte Lagerung der Molekeln im Gitter vorliegt.

Infolge der unsymmetrischen Lage der Substituenten am Benzolring bei diesen zwei Verbindungen tritt eine Herabsetzung der Molekelkohäsion ein, welche im niedrigen Wert der Temperaturleitfähigkeit sich anzeigt. Bei der *p*-Verbindung ist hingegen der Wert der Temperaturleitfähigkeit mehr als verdoppelt, und gleichzeitig scheint die stärkere Kopplung der Molekeln eine geringere Wärmekapazität zur Folge zu haben.

o-m-p-Dioxybenzol. Bei den Dioxybenzolen ergeben sich dagegen angenähert gleiche Werte für alle Meßgrößen.

Chinon, Hydrochinon. Durch die chinoide Lage der Doppelbindung im Benzolring erscheint die Kopplung der Molekeln stark herabgesetzt, wie dies das Chinon und Hydrochinon zeigen.

Die Temperaturleitfähigkeit des Chinons sinkt sogar noch unter den Wert des reinen Benzols (vgl. Tab. 7). Das ist bemerkenswert, weil die Molumina beider Stoffe einander gleichen, woraus man auf eine gleichartige Lagerung beider Molekelarten schließen möchte.

Polycyclische Systeme. Aus Tab. 7 kann man entnehmen, daß die Temperaturleitfähigkeit mit steigender Größe der Molekelflächen abnimmt. Der aus der Reihe fallende Wert des Benzanthrens ist unsicher, da wegen des großen Abstandes des Meßbereiches vom Schmelzpunkt weit extrapoliert werden muß; auch lassen die Erfahrungen beim Phenanthren eine Umwandlung vermuten.

Betrachtet man die Werte der spezif. Wärmekapazität im Vergleich zur Temperaturleitfähigkeit in Tab. 7, so bemerkt man wiederum, daß einem hohen Wert der einen Größe im allgemeinen ein niedrigerer der anderen entspricht (und umgekehrt), ohne daß sie sich genau umgekehrt proportional verhalten, wie der unterschiedliche Wert der Wärmeleitfähigkeit zeigt. Die spezif. Wärmekapazität scheint sich zu erhöhen, wenn die Möglichkeit der Weitergabe der Energie eine geringe ist.

Naphthalin und Diphenyl zeigen fast gleiche Werte. Sowohl durch Ortho-Kondensation zweier Benzolringe als auch durch Verkopplung mit nur einem C-Atom entstehen symmetrische Verbindungen. Die angulare Anellierung im Gegensatz zur linearen beim Anthracen im Vergleich zum Benzanthren stört hingegen den symmetrischen Aufbau, wodurch die Unterschiede der Eigenschaften stärker hervortreten.

da/dT ist bei allen Stoffen negativ; das steht mit der Annahme, die Temperaturleitfähigkeit der Molekeln sei ein Maß für ihre Kopplung, gut im Einklang.

5. Wärmeleitfähigkeit

Aus den Meßdaten für c_p , a und v läßt sich die Wärmeleitfähigkeit nach der Beziehung $\lambda = ac_p/v$ berechnen. Es wurden hierzu Werte benutzt, die aus den in Tab. 8—10 angegebenen Formeln berechnet waren.

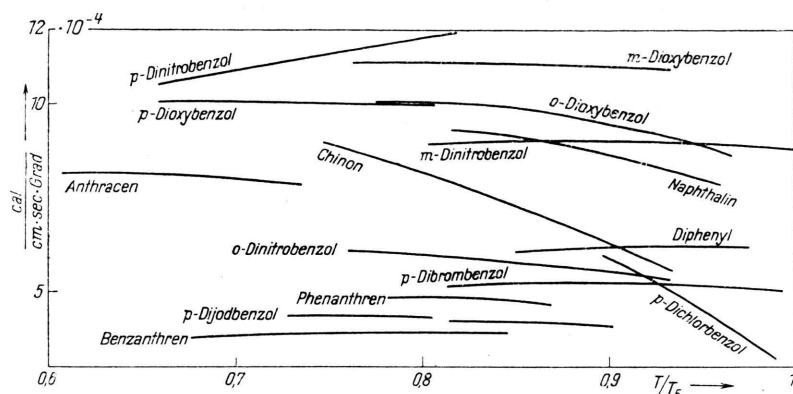


Abb. 6. Wärmeleitfähigkeit von *o*-, *m*-, *p*-Dinitrobenzol, *o*-, *m*-, *p*-Dioxybenzol, Chinon, *p*-Dichlor-, *p*-Dibrom-, *p*-Dijodbenzol, Naphthalin, Diphenyl, Phenanthren, Anthracen, Benzanthren.

Der mittlere Fehler der Wärmeleitfähigkeit beträgt bei den meisten Stoffen $\pm 0,5 \cdot 10^{-3}$ [cal cm⁻¹ sec⁻¹ grad⁻¹].

Dihalogenbenzole. Aus Abb. 6 geht hervor, daß die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Ladung des Halogens abnimmt. Die starke Temperaturabhängigkeit beim *p*-Dichlorbenzol wird wohl durch die Nähe des Meßgebietes am Schmelzpunkt verursacht worden sein.

***o*-, *m*-, *p*-Dinitrobenzol.** Die additive Wirkung der einzelnen Molekelgruppen tritt hier ganz besonders in Erscheinung. Während bei der Temperaturleitfähigkeit die *o*- und *m*-Verbindung noch als einander verwandt erscheinen, zeigt Abb. 6, daß mit wachsender Entfernung der Nitrogruppen am

Benzolring die Wärmeleitfähigkeit wächst, so daß sie schließlich einen besonders hohen Wert bei der *p*-Verbindung erreicht.

***o*-, *m*-, *p*-Dioxybenzol.** Bei diesen Verbindungen ergibt sich der Befund, daß der Energietransport von der Stellung der OH-Gruppen am Benzolring nicht sonderlich abhängig ist.

Chinon, Hydrochinon. Die Änderung der Lage der Doppelbindungen im Benzolring verändert dessen Eigenschaften völlig. Sowohl die spezif.

Wärmekapazität als auch die Kopplung der Molekeln nehmen bei der chinoiden Lage ab. Die Wärmeleitfähigkeit ist beim Chinon geringer als beim Hydrochinon.

Polycyclische Systeme. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt bei Ortho-Kondensation eines Benzolringes an das Benzol ab. Die spezif. Wärmekapazität nimmt etwas mit der Molekelgröße zu, die Kopplung der Molekeln muß deshalb durch die Vergrößerung der Molekelfläche besonders stark vermindert werden.

Hrn. Prof. Dr. B. Baule, Techn. Hochschule Graz, verdanken wir die Abgreifmethode zur Berechnung der Temperaturleitfähigkeit. Der Deutschen Forschungshochschule danken wir für die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung der Arbeit.