

## Notiz

### Näherungsformel für den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung von assoziationsfreien flüssigen Nichtelektrolyten

Raimund Ulbrich

Darmstadt

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1112–1114 [1974];  
eingegangen am 17. Mai 1974)

*Approximation Formula for the Thermal Expansion  
of Nonassociated Nonelectrolytic Liquids*

For the calculation of the thermal expansion of non-associated liquids in terms of molar volume, mol refraction and the "effective electron numbers" a corrected approximation formula is proposed. The thermal expansion of 26 solvents is calculated. — The usefulness of the "effective electron numbers" for the derivation of numeric data for dispersion force potentials of polyatomic molecules is affirmed once more.

Für die molare potentielle Energie der Dispersionskräfte in Flüssigkeiten mit mehratomigen Molekülen ist es unter Verwendung der sogenannten effektiven Elektronenzahlen  $Z^*$  gelungen, spezifizierte Näherungswerte  $E_{20}^*$  anzugeben und unter ihrer Verwendung die Oberflächenspannung von assoziationsfreien (nur London'sche Dispersionskräfte als zwischenmolekulare Wechselwirkung) Nichtelektrolyten zu berechnen<sup>1, 2</sup>. Es ergab sich

$$-\frac{1}{2} E_{20}^* \cong 7,2 \cdot 10^{11} Q R_D^{3/2} V^{-2} (Z^*)^{1/2} \text{ erg Mol}^{-1}, \quad (1)$$

worin  $Q = (8,94 \cdot R_D^{2/3} \cdot M^{-1})^{1/6}$  eine dimensionslose Zahl,  $V$  in  $\text{cm}^3$  das Molvolumen bei  $20^\circ\text{C}$  in  $\text{cm}^3$ ,  $R_D$  die Molekularrefraktion in  $\text{cm}^3$  und  $M$  das Molekulargewicht \* in atomaren Einheiten ist.

Zur numerischen Berechnung findet man unter Zusammenfassung der Konstanten in dekadischen

Sonderdruckanforderungen an Dr. Raimund Ulbrich,  
D-6100 Darmstadt, Schwamb-Straße 53.

\* In Fällen, in welchen die effektive Elektronenzahl  $Z^*$  der Gesamtzahl  $Z$  der Elektronen in der Molekül (gesättigte Kohlenwasserstoffe) gleich ist, kann man unter der Voraussetzung, daß der Experimentalwert  $\chi$  der temperaturunabhängigen magnetischen Molsuszeptibilität sich von ihrer diamagnetischen Komponente  $\chi_{\text{dia}}$  nur wenig unterscheidet (Vernachlässigung des Van Vleck-Parmagnetismus), mit dem ursprünglich von Kirkwood<sup>3</sup> für das Potential der Dispersionskräfte angegebenen Ausdruck  $q_{AA} = (6 mc^2/r^6)(1/2)(\alpha \chi_{\text{dia}})$  ( $m$  Elektronenmasse,  $c$  Lichtgeschwindigkeit,  $\alpha$  Polarisierbarkeit,  $r$  Abstand der Molekelpartikel) operieren und erhält<sup>2</sup>

$$\frac{1}{2} E_{20} = \frac{1}{2} E_{20}^* = 3,7 \cdot 10^{11} Q R_D V^{-2} \chi \text{ erg} \cdot \text{Mol}^{-1}.$$

### Logarithmen:

$$\log(\frac{1}{2} |E_{20}^*| \cdot 10^{-11}) = \frac{1}{6} [6,0951 - \log M] + 1,61 \log w + \frac{1}{2} \log Z^* - 0,39 \log V, \quad (1 \text{ a})$$

wobei  $w \equiv (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  und  $n$  den optischen Brechungsindex bedeutet.

Andererseits wurde für den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung von assoziationsfreien Nichtelektrolyten an anderer Stelle<sup>2</sup> die folgende Näherungsformel abgeleitet:

$$\gamma_{20}^* [\text{grad}^{-1}] \cong -\frac{1}{4} (R/E_{20}^*) \cdot (\bar{a}/a)^6, \quad (2)$$

in welcher  $R$  die Gaskonstante bedeutet,  $a = (V/N)^{1/3}$  – die Kantenlänge einer Zelle im einfachen kubischen Modell-Gitter ( $N$ -Avogadros Zahl) und  $\bar{a}$  den in der Flüssigkeit isotropen mittleren Zentrenabstand der modellmäßigen Kugelmolekülen.

Wenn man für  $\bar{a}$  in erster Näherung universell schon das arithmetische Mittel  $a_0 = 1/18(6 + 12 \cdot \sqrt{2})$  der Zentrenabstände einer Modellzelle zu ihren 18 nächsten Nachbarn annimmt, so ergeben sich nach (2) nur geringe Abweichungen vom jeweiligen Experimentalwert des Ausdehnungskoeffizienten, deren Beträge jedoch einen bestimmten Zusammenhang mit der Molekülstruktur aufweisen. Versucht man die speziellen mikrosterischen Verhältnisse einer jeden Molekülart besser zu berücksichtigen, so gelangt man mit Hilfe einer phänomenologisch orientierten Überlegung und nach einer rechnerischen Vereinfachung schließlich zu dem folgenden Ansatz:

$$(\bar{a}/a)^6 = (a_0/a)^6 \cdot [2,770 w + 0,929]^q \quad (3)$$

und findet aus (2) und (3)

$$\gamma_{20}^* [\text{grad}^{-1}] = -\frac{4,57 \cdot 10^7}{\frac{1}{2} E_{20}^*} \cdot (2,770 w + 0,929)^q, \quad (4)$$

und zwar mit  $q = 1$  für Moleküle ohne interne Rotationsfreiheitsgrade des Molekülgerüsts \*\* mit einem von der Kugelsymmetrie wenig abweichenden Aufbau ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{PCl}_3$  u. a.), aber mit  $q = (97 \text{ cm}^3/\text{V})^{1/3}$  in allen anderen Fällen ( $n$ -Alkane u. a. m.).

Die nach (4) berechneten Koeffizienten der thermischen Ausdehnung von assoziationsfreien Nichtelektrolyt-Flüssigkeiten bei  $20^\circ\text{C}$  sind in Tab. 1 den Experimentalwerten gegenübergestellt.

\*\* Dazu gehören nicht die internen Rotationsfreiheitsgrade der Methylgruppen, so z. B. in der  $\sigma$ -Schwingung des  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ .



1 Substanz	2 $q$	3 $-\frac{1}{2} E_{20}^*$ $\cdot 10^{-10}$ erg · Mol $^{-1}$	4 $\gamma_{20}^*$ $\cdot 10^3$ grad $^{-1}$	5 $\gamma_{20}^{\text{exp}}$ $\cdot 10^3$ grad $^{-1}$
<i>A)</i>				
Tetrachlorkohlenstoff	1.00	6.43	1.20	1.22 (18 °C) f) 1.27 1.236 1.446 1.404 (18 °C) f) 1.56 (25 °C) c) 1.776 1.154 0.87 1.215 1.229 1.237 h)
Siliciumtetrachlorid	1.00	4.96	1.58	1.27 1.236 1.446 1.404 (18 °C) d) 1.56 (25 °C) f) 1.776 1.154 0.87 1.215 1.229 1.237 h)
Fluortrichlormethan	1.00	5.02	1.44	1.27 1.236 1.446 1.404 (18 °C) d) 1.56 (25 °C) f) 1.776 1.154 0.87 1.215 1.229 1.237 h)
Tetramethylsilan	1.00	4.13	1.70	1.27 1.236 1.446 1.404 (18 °C) d) 1.56 (25 °C) f) 1.776 1.154 0.87 1.215 1.229 1.237 h)
Phosphortrichlorid	1.00	6.75	1.17	1.27 1.236 1.446 1.404 (18 °C) d) 1.56 (25 °C) f) 1.776 1.154 0.87 1.215 1.229 1.237 h)
Phosphotribromid	1.00	10.30	0.88	1.27 1.236 1.446 1.404 (18 °C) d) 1.56 (25 °C) f) 1.776 1.154 0.87 1.215 1.229 1.237 h)
Benzol	1.00	6.65	1.20	1.27 1.236 1.446 1.404 (18 °C) d) 1.56 (25 °C) f) 1.776 1.154 0.87 1.215 1.229 1.237 h)
Hexafluorbenzol	1.00	5.65	1.27	1.408 (20–25 °C) a)
Cyclopentan	1.00	5.77	1.29	1.33 (20–28 °C) a)
Perfluor-n-pentan	1.00	3.06	2.02	2.24 b)
<i>B)</i>				
Cyclohexan	0.92	6.25	1.15	1.11 1.20 (18 °C) g) 1.217 (25 °C) f) 1.217 (25 °C) h)
Tetralin	0.80	8.20	0.88	0.828 (20–25 °C) a)
Trans-Dekahydronaphthalin	0.72	7.08	0.95	0.875 (20–25 °C) a)
Toluol	0.93	6.80	1.12	1.08 (0–25 °C) c) 1.12 (25–30 °C) c)
Octamethylcyclotetrasiloxan	0.47	4.98	1.14	1.22 (0–20 °C) e) 1.25 (20–40 °C) e)
<i>C)</i>				
n-Dekan	0.63	5.81	1.07	1.05 (20–25 °C) a)
n-Octan	0.71	5.52	1.15	1.14 (18 °C) f) 1.124 (0–30 °C) i)
n-Heptan	0.76	5.24	1.24	1.24 (18 °C) f) 1.39 (20–25 °C) a)
n-Hexan	0.82	4.90	1.35	1.35 (18 °C) f)
n-Pentan	0.89	4.45	1.51	1.589 (0–30 °C) i) 1.60 (18 °C) f)
Dicyclohexyl	0.65	7.33	0.80	0.838 (20–25 °C) a)
Äthylcyclohexan	0.77	6.32	1.06	1.03 (20–25 °C) a)
Diäthyläther	0.96	4.55	1.51	1.617 (0–30 °C) i) 1.62 (18 °C) f) 1.67 (20 °C) h)
Hexamethyldisiloxan	0.59	4.58	1.30	1.27 e)
Tetraäthylsilan	0.64	5.80	1.08	1.019 e)
Styrol	0.90	7.51	1.04	0.972 (20 °C) j)

Tab. 1. Nach Formel (4) berechneter thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\gamma_{20}^*$  (Spalte 4) für assoziationsfreie Nichtelektrolyte ohne (Gruppe A und B) und mit (Gruppe C) internen Rotationsfreiheitsgraden des Moleköl-Gerüsts im Vergleich mit Experimental-Werten  $\gamma_{20}^{\text{exp}}$  (Spalte 5). Wenn nicht anders vermerkt, beziehen sich alle Zahlen auf 20 °C.

- a) J. A. Riddick u. W. B. Bunger, Organic Solvents, 3th Wiley Interscience, New York 1970.
- b) J. H. Simons u. R. D. Dunlap, J. Chem. Phys. 18, No. 3 (1950), S. 335, Table VII.
- c) Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 7, Urban & Schwarzenberg, München 1956.
- d) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Silicium-Teil B, S. 676, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
- e) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Silicium-Teil C, S. 107, Verlag Chemie, Weinheim 1958.
- f) J. D. Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer, Berlin 1943.
- g) C. Mardsen u. S. Mann, Solvents Guide, 2. Aufl., Cheaver-Hume Press, London 1963.
- h) Handbuch des Chemikers, Band I, VED Verlag Technik, Berlin 1956.
- i) H. Staude, Physikalisch-chemisches Taschenbuch, Akademische Verlagsges. Becker & Erler, Leipzig 1945/1947.
- j) Ray H. Boundy u. Raymond F. Boyer, Styrene — Its Polymers, Copolymers and Derivatives, Reinhold, New York 1952.

Kennzeichnend ist, daß die Formel (4) beispielsweise für Tetramethylsilan (Tab. 1, Gruppe A) nur mit  $q = 1$ , also unter der Voraussetzung, daß interne Rotationsfreiheitsgrade des Molekellgerüsts fehlen, ein zutreffendes Ergebnis bringt, dagegen für Tetraäthylsilan (Gruppe C) nur mit  $q = (97 \text{ cm}^3/\text{V})^{2/3} = 0,64$ , d. h. unter der Annahme von internen Rotationsfreiheitsgraden [um die (Si-C)-Achsen]. — Für *n*-Perfluorpentan (Gruppe A) findet man eigentümlicherweise nur mit  $q = 1$ , also unter Ausschluß von internen Rotationsfreiheitsgraden ein dem Experimentalwert des Ausdehnungskoeffizienten nahe Resultat. Im Vergleich mit nichtsubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Gruppe C) verhält sich

also *n*-Perfluorpentan wie eine starre Molekel. Unabhängig davon weiß man aber, daß in Hexafluoräthan für die Rotation der  $\text{CF}_3$ -Gruppe um die (C-C)-Bindung eine Potentialschwelle von 4,35 kcal/Mol besteht, aber nur 3,0 kcal/Mol für die  $(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen des Äthans<sup>4</sup>. Analog sind auch die Ketten von Polytetrafluoräthylen und von Perfluoracetan, wie das die Angaben in der Monographie von Banks<sup>5</sup> zeigen, relativ starr. — Das Cyclopentan mit seiner nahezu planaren und rotationssymmetrischen Molekel<sup>6</sup> gehört in die Gruppe der Substanzen mit  $q = 1$  (Gruppe A), nicht aber das vorzugsweise sesselförmige Cyclohexan ( $q = 0,92$ , Gruppe B).

<sup>1</sup> R. Ulbrich, Z. Naturforsch. **28a**, 1313 [1973].

<sup>2</sup> R. Ulbrich, Z. Naturforsch. **21a**, 763 [1966].

<sup>3</sup> J. G. Kirkwood, Phys. Z. **33**, 57 [1932].

<sup>4</sup> E. L. Pace u. J. G. Aston, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 566 [1948].

<sup>5</sup> B. E. Banks, Fluorocarbons and Their Derivatives, Oldbourne Press, London 1964.

<sup>6</sup> H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 547.