

# Molekulare Oberfläche und Schmelzwärme bei Kohlenstoffverbindungen

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS<sup>1)</sup>. Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald

Konstitution und Schmelz- bzw. Siedepunkte.  
Versuche zur Aufstellung von Regeln für den Schmelzvorgang.

Zusammenhang zwischen Molekel-Oberfläche und Schmelzentropie.  
Zusammenfassung.

## Konstitution und Schmelz- bzw. Siedepunkt

Der Chemiker von einiger Erfahrung und Stoffvertrautheit vermag aus dem Siedepunkt eines unbekanntes Kohlenwasserstoffes recht genau dessen Molekulargewicht abzuschätzen. Der Schmelzpunkt besagt in dieser Hinsicht sehr viel weniger. Während sich für das Verhältnis von Siedepunkt und Molekelgröße bekanntlich recht einfache Regeln ableiten lassen, wird die Lage eines Schmelzpunktes durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt. In den homologen Reihen der Paraffine und deren Derivate steigen die Siedepunkte mit dem Molekulargewicht recht regelmäßig an; zwar steigen auch die Schmelzpunkte zumeist, jedoch findet man bei genauem Hinsehen, daß 1. in diesen Reihen asymptotisch ein Schmelzpunkt von rund 400° abs. angestrebt wird, und daß 2. die Schmelzpunkte der Vertreter mit gerader C-Zahl relativ höher liegen als die der ungeradzahigen. Letzteres zeigt bereits, daß beim Schmelzprozeß viel stärker als beim Siedevorgang feinere Einflüsse des Molekelbaues zur Geltung kommen.

Deutlicher sichtbar wird dies beim Vergleich von Isomerengruppen. Hier gilt bekanntlich allgemein die Regel, daß die Siedepunkte mit steigender Verzweigung, d. h. bei kürzer und kompakter werdendem Molekelbau, recht stetig und übrigens nur um ein Geringes abnehmen. Beim Schmelzpunkt hingegen wirken sich so geringfügige Änderungen in der Molekel wie eine einfache Verzweigung in einer außerordentlich starken Erniedrigung aus, wie die Diagramme 1 bis 3 für die isomeren Pentane, Hexane und Octane zeigen. Erst wenn der Verzweigungsgrad soweit getrieben ist, daß wieder ein hochsymmetrisches Gebilde entsteht, so kann der Schmelzpunkt des normalen Paraffins erreicht oder übertroffen werden. Ähnlich wirkt sich der Ringschluß aus: Cyclopentan, -hexan und -octan schmelzen höher als die n-Paraf-

fine, denen sie bis auf das Defizit von zwei H-Atomen isomer sind. Ihre Daten sind auf der Ordinate der n-Paraffine gekennzeichnet. Aus der aromatischen Reihe sei nur an den Beginn der homologen Reihe des Benzols erinnert: Toluol siedet ganz normal um 30° höher, schmilzt aber um 100° tiefer als Benzol. Alle diese Tatsachen demonstrieren dem jungen Chemiker schon in den Grundvorlesungen, daß der Siedepunkt vorwiegend additiven, der Schmelzpunkt ganz ausgesprochen konstitutiven, vornehmlich durch den Molekelbau bestimmten Charakter trägt.

Nun gewinnt die Betrachtung von Siede- bzw. Schmelzpunkten erst Sinn und Wert in Verbindung mit den zugehörigen Verdampfungs- bzw. Schmelzwärmen. Für den Verdampfungsvorgang hat sich seit 70 Jahren jene einfache, von R. Pictet und bald danach von F. Trouton erkannte Regel bewährt, nach der das Verhältnis von mol. Verdampfungswärme und abs. Siedetemperatur

$$\frac{M \cdot I_s}{T_s} \approx 21$$

beträgt, und zwar recht konstant in breitem Stoffbereich mittlerer Molekelgrößen, sofern bei dem Verdampfungsvorgang kein zusätzlicher Energieaufwand zur Trennung von Doppelmolekeln u. ä. erforderlich ist.

## Versuche zur Aufstellung von Regeln für den Schmelzvorgang

Das Ziel vorliegender Betrachtungen ist der Versuch, zu ähnlichen, einfachen und möglichst allgemein gültigen Regeln für den Schmelzvorgang zu kommen, also für den Übergang vom Kristallverband in die flüssige Phase. Bisherigen Bemühungen in dieser Richtung auf dem Gebiet der Kohlenstoffverbindungen war wenig Erfolg beschieden, was nach den eingangs in Erinnerung gebrachten Tatsachen nicht überrascht. So hat z. B. P. Walden 1908<sup>2)</sup> auf Grund des geringen damals vorliegenden Materials die Beziehung vorgeschlagen

$$\frac{\text{Mol. Schmelzwärme}}{\text{abs. Schmelztemperatur}} = \frac{M \cdot I_E}{T_E} \approx 13,5$$

Nachdem aber weitere Werte für die Schmelzwärme von Kohlenstoffverbindungen bekannt wurden, ließ sich diese Regel nicht mehr halten<sup>3)</sup>. Um dies zu veranschaulichen, brauchen wir nur einige Werte aus der Reihe der homologen Paraffine anzuführen:

| n-Paraffin | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> |
|------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|            | 2,47            | 6,76                          | 9,97                          | 13,9                           | 36,7                           |

| $\frac{M \cdot I_E}{T_E}$ | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> | C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> | C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                           | 47,5                            | 57,8                            | 72,8                            |

Tabelle I

Statt einer Konstanz finden wir stetiges Ansteigen dieser „Schmelzentropie“ mit dem Molekelgewicht. Lediglich der Wert für das Pentan liegt nahe der Waldenschen Zahl. Wird einerseits bei den höheren Gliedern diese Zahl weit übertroffen, so sind andererseits zahlreiche Stoffe, und zwar keineswegs immer kleinen Molekelgewichtes, bekannt geworden, deren Wert für

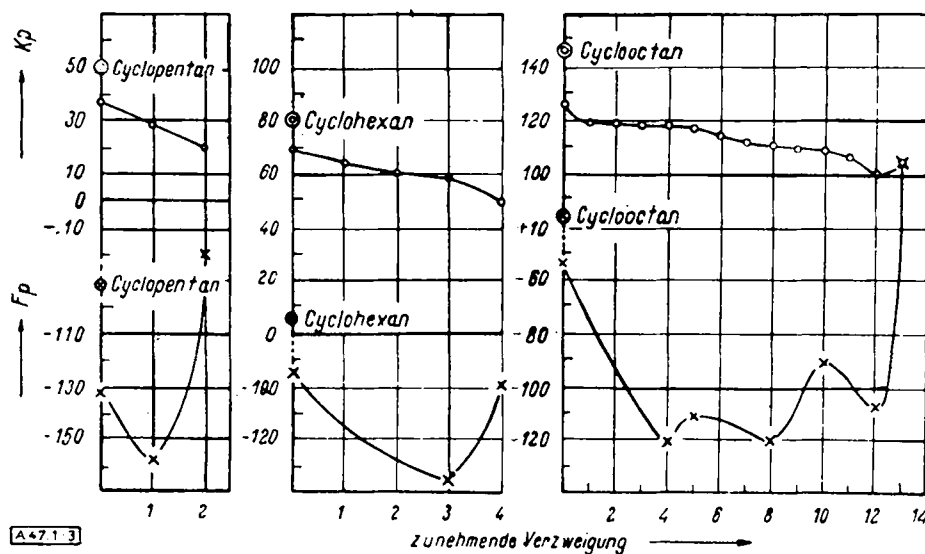


Bild 1

Bild 2

Bild 3

0 = n-Pentan  
1 = 2-Methylbutan  
2 = 2,2-Dimethylpropan

0 = n-Hexan  
1 = 3-Methylpentan  
2 = 2-Methylpentan  
3 = 2,3-Dimethylbutan  
4 = 2,2-Dimethylbutan

0 = n-Octan  
1 = 3-Aethylhexan  
2 = 3,4-Dimethylhexan  
3 = 4-Methylheptan  
4 = 3-Methylheptan  
5 = 2-Methylheptan  
6 = 2-Methyl-3-äthylpentan  
7 = 3,3-Dimethylhexan  
8 = 2,2,3-Trimethylpentan  
9 = 2,4-Dimethylhexan  
10 = 2,5-Dimethylhexan  
11 = 2,2-Dimethylhexan  
12 = 2,2,4-Trimethylpentan  
13 = Hexamethyläthan

Bild 1—3

Siedepunkte (o) und Schmelzpunkte (x) der isomeren Pentane, Hexane und Octane

Die nicht angekreuzten Schmelzpunkte z. B. der Hexane Nr. 1 und 2, der Octane 1—3 liegen zweifellos tiefer als dem Kurvenzug entspricht; z. T. erstarren diese Stoffe glasig.

<sup>1)</sup> Unter Mitarbeit von Dr. H. Simon, H. L. Schnetzer und Gertrud Vierk.

<sup>2)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 14, 713 [1908].

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. Timmermans, Bull. Soc. chim. Belgique 44, 17 [1935].

$\frac{M \cdot I_E}{T_E}$  weit unterhalb 13,5 bleibt. *J. Pirsch*<sup>1)</sup> hat das Verdienst, auf der Suche nach Stoffen mit starker Schmelzpunktdepression, die sich als Lösungsmittel für die *Rast*sche Molekelgewichtsbestimmung besonders eignen, zahlreiche derartige Vertreter mit abnorm niedriger Schmelzentropie aufgefunden zu haben. Er fand, daß allen diesen ein einziges Charakteristikum gemeinsam ist, und zwar ein geometrisches: der sphärische, angenähert kugelförmige Bau der Molekel. Chemisch kann es sich handeln um Vertreter der verschiedensten Stoffklassen, offene wie ringförmig gebaute Kohlenwasserstoffe, Ketone, Halogenverbindungen usw.

Inzwischen hatten andere Autoren den feineren Mechanismus des Schmelzprozesses und seine energetische Seite studiert, und zwar außer dem Schmelzvorgang auch diesem verwandte Umwandlungen der Krystallform im Bereich des festen Zustandes<sup>2)</sup>. Diese treten nun gerade bei Stoffen mit sphärischem Molekelbau wegen der leichten Rotationsmöglichkeit vielfach auf. Während ein „normaler“ Stoff seinen geordnetsten Zustand im Krystallgitter am Schmelzpunkt in einem Schläge unter Verbrauch beträchtlicher Energie, der Schmelzwärme, aufgibt, sinken jene anderen Verbindungen in mehreren Stufen vom Zustande höchster Ordnung über mehr „aufgelockerte“ Krystallformen schließlich beim Schmelzpunkt in den ungeordnetsten der Flüssigkeit hinab. Die Umwandlungswärmen übertreffen dabei bisweilen die Schmelzwärme wesentlich. Letztere, bei normalen Stoffen nur am Schmelzpunkt aufgenommen, wird hier sozusagen in mehreren Stufen verzettelt, was verständlich macht, daß die verbleibende Schmelzwärme bei Körpern, die bereits Umwandlungen im Krystallverbande erlitten, abnorm gering ist. Um nun deren Schmelzwärme derjenigen der normalen Stoffe vergleichbar zu machen, hat *Eucken*<sup>3)</sup> den wertvollen Vorschlag gemacht, die Umwandlungswärme der Schmelzwärme hinzuzuzaddieren. Da es thermodynamisch selbstredend nicht erlaubt ist, die Umwandlungswärmen und die bei einer ganz anderen Temperatur aufgenommene Schmelzwärme zu summieren, werden die Quotienten aus Wärmemenge und jeweiliger Temperatur zu einander addiert; man bildet also die Summe aus „Umwandlungsentropie“ und „Schmelzentropie“:

$$\frac{M \cdot I_u}{T_u} + \frac{M \cdot I_E}{T_E} = \Delta S_u + \Delta S_E = \Sigma \Delta S$$

Auf diese Weise wird bei Stoffen mit bekannter Umwandlungs- und Schmelzwärme in der Tat jene Abnormität der zu geringen Schmelzwärme bzw. -entropie eliminiert, z. B. bei Methan, Butan, Undecan, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff. Aus den Tabellen Nr. 2 und 4 weiter unten wird dies ohne weiteres ersichtlich; die Tabellen sind der besseren Vergleichsmöglichkeit wegen ähnlich angeordnet wie in der zitierten *Euckenschen* Arbeit.

Mit diesem Vorgehen ist zwar ein großer Fortschritt erzielt in der Möglichkeit, die Schmelzwärmen verschiedener Stoffe untereinander in Vergleich zu bringen; indessen bleibt die Abhängigkeit des Ausdruckes  $\Sigma \Delta S$  von der Molekelgröße bestehen, wie schon die kurze Tabelle Nr. 1 für die n-Paraffine anzeigte. *Eucken*<sup>4)</sup> hat nun darauf hingewiesen, daß man in dieser homologen Reihe zu leidlich konstanten Werten kommt, wenn man  $\Sigma \Delta S$  durch die Anzahl n der C-Atome dividiert (vgl. Tab. Nr. 2, Spalte 5). Physikalisch sieht *Eucken* dieses Vorgehen darin begründet, daß jedes  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_2$ -Glieder der Kette als wenigstens z. T. selbständig schwingendes Gebilde anzusehen ist. Dieser Ausdruck  $\frac{\Sigma \Delta S}{n}$  enthält im Zähler als Faktor das Molekelgewicht M; da n im Nenner praktisch proportional M ist, hat man das Molegewicht wieder herausdividiert und ein Maß für die spezifische Schmelz- und Umwandlungsentropie der Gewichtseinheit zurückgehalten<sup>5)</sup>. Außerdem fällt auf, daß die Werte  $\frac{\Sigma \Delta S}{n}$  für die Anfangsglieder Methan, Äthan mit 3,24 und 3,8 am höchsten liegen und

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 12 [1937]; diese Ztschr. 51, 73 [1938] und früher. Vgl. auch diese Ztschr. 57, 40 [1944].

<sup>2)</sup> Z. B. C. Finbak, Tidsskr. Kjem. Bergves. 18, 0 [1938]; 20, 169 [1940], sowie die Arbeiten von *Eucken*, *Clusius*, *Schäfer* u. a.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 55, 163 [1942]; *King* u. *Garner*, J. chem. Soc. [London] 1936, 1368, 1372.

<sup>4)</sup> Unser anschließend gegebener Vorschlag,  $\Delta S$  durch die Molekeloberfläche zu teilen, läuft zwar bei linear gebauten Molekeln wie bei den n-Paraffinen auf das Gleiche hinaus, wenigstens bei den höheren Homologen, hat jedoch den Vorteil der Anwendbarkeit auch auf flächig und sphärisch gebaute Molekeln.

beim Fortschreiten in der Reihe bis zum Eikosan auf 2,23 sinken (Tab. Nr. 2 Spalte 5). Nach noch anzustellenden Betrachtungen sollten die Werte bei den Anfangsgliedern der Reihe gerade niedriger sein als bei den höheren Homologen.

### Zusammenhang zwischen Molekel-Oberfläche und Schmelzentropie

Überlegungen, die ich aus anderen Gesichtspunkten 1943 anstellte<sup>7b)</sup>, gehen von der Vorstellung aus, daß die das Molekelgitter zusammenhaltenden Kräfte von der Molekeloberfläche ausgehen. Beschränken wir unsere Betrachtungen auf Kohlenstoffverbindungen, so haben wir es durchweg mit qualitativ gleichartiger Oberfläche zu tun, nämlich vornehmlich mit an C gebundenen H-Atomen. Quantitativ ist dagegen die Oberfläche abhängig von Größe und Bau der Molekel. Daraus folgt, daß die Schmelzwärme als Maß für die beim Schmelzprozess zu überwindenden Attraktionskräfte in großen Zügen proportional der Molekeloberfläche sein sollte. Teilen wir demnach die Schmelzentropie durch die Oberfläche O der Molekel, so sollte in einer homologen Reihe wie der n-Paraffine dieser Wert  $\frac{\Sigma \Delta S}{O}$  einigermaßen konstant sein.

Bevor wir dieses prüfen, sei kurz besprochen, wie wir die Molekeloberfläche ermitteln. Wir haben uns zunächst beschränkt auf Verbindungen ohne assoziierende Gruppen, also im wesentlichen auf Kohlenwasserstoffe und Halogenverbindungen. Ferner auf Molekeln möglichst symmetrischen Baus, d. h. mit angenäherter Zylinder-, Scheiben-, Kugel- oder Ellipsoidgestalt, da sie die Oberflächenbestimmung in einfacher Weise gestatten. Diese führen wir aus Modellen, und zwar an „*Stuart-Kalotten*“, die nach unseren Studien an Brückenringverbindungen vom Ansa-Typ<sup>8)</sup>, insbesondere über die molekularasymmetrischer Vertreter geeigneten Baus dieser Stoffklasse, ein recht getreues Bild der Wirklichkeit geben. Bestimmt wird nicht etwa die „Feinoberfläche“, die aus allen nach außen ragenden Kalottenteilen resultiert, sondern die Rohoberfläche, die zumeist dem engsten Rotationskörper entspricht, in dem die Molekel um die Achse des geringsten Trägheitsmomentes gerade frei rotieren kann. Bei einem n-Paraffin, das im Krystallverband ja als gestrecktes Zickzack vorliegt, ist das ein Zylinder mit zwei halbkugelförmigen Endflächen, beim Benzol eine Kreisscheibe, beim Methan und  $\text{CCl}_4$  eine Kugel. Übrigens sind auch gerade bei solch symmetrisch gebauten Stoffen, nicht zuletzt wegen der hochliegenden Schmelzpunkte, die meisten Schmelzwärmewerte gemessen worden.

#### a) Paraffine

Als wichtigster Prüfstein für die Berechtigung unseres Vorschlages, den Wert

$$\frac{\Sigma \Delta S}{O} \approx \text{const.}$$

anzusehen, diene die Reihe der n-Paraffine, von denen zuverlässige Schmelzwärmedaten vorliegen. Die meisten Zahlen sind der zitierten Abhandlung von *Eucken* entnommen<sup>9)</sup>, ebenso die Umwandlungsentropien für Methan, Butan und Undecan, die unterhalb der Schmelzentropien eingetragen und nach *Eucken* schließlich zu diesen addiert sind.

Die Tabelle 2 stellt die Werte zusammen. Die erste Kolonne enthält neben den Schmelzpunkten  $T_E$  in abs. Temperatur gegebenenfalls die Umwandlungstemperaturen  $T_U$ , die zweite die „Schmelzentropie“  $\Delta S_E = \frac{M \cdot I_E}{T_E}$ , dazu gegebenenfalls die „Umwandlungsentropie“  $\Delta S_U$ , die dritte die Oberfläche O der Einzelmolekel in  $\text{Å}^2$ , aus dem Maßstab der *Stuart-Kalotten* errechnet. In der vierten Kolonne sind die Werte für  $\frac{\Delta S}{O}$  bzw.  $\frac{\Sigma \Delta S}{O}$  aufgeführt, auf die es uns ankommt. Die fünfte Kolonne endlich enthält die oben erwähnten, von *Eucken* vorgeschlagenen Werte für  $\frac{\Sigma \Delta S}{n}$  zum Vergleich.

Die Zahlen für  $\frac{\Sigma \Delta S}{O}$  zeigen vom Propan bzw. Butan ab befriedigende Konstanz. Deutlich zeichnet sich aber ab (vgl. die im abschließenden Diagramm durch Kreuzchen veranschaulichten Werte), daß die Zahlen der ungeradzahigen Kohlenwasser-

<sup>7b)</sup> Vortrag, gehalten am 19. 3. 1943 im Chem. Kolloquium Greifswald, sowie am 17. 4. 1943 in den Hydrierwerken in Pöhlitz.

<sup>8)</sup> *Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. 528, 181, 211, 223 [1937]; Zusammenfass. Naturwiss. 30, 40 [1942]; *Lüttringhaus* u. *Gräther*, Liebigs Ann. Chem. 550, 67 [1941], 557, 108, 112 [1947].

<sup>9)</sup> Weitere Werte bei *Parks* u. *Huffmann*, Ind. Engng. Chem. 23, 1138 [1931]; *Parks* u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 56, 1511 [1934] u. früher.

stoffe im Durchschnitt 7% unter denen der geradzahigen liegen. Diese wenn auch geringe so doch eindeutige Differenz kennzeichnet zugleich die Grenzen der Allgemeingültigkeit von Regeln für die Schmelzwärme<sup>9a)</sup>.

Weiter fällt noch auf, daß bei einigen höheren Gliedern, z. B. C<sub>20</sub> die Werte für  $\frac{\Sigma \Delta S}{O}$  ein wenig niedriger liegen als erwartet dies ist jedoch insofern nicht überraschend, als durch die Arbeiten von A. Müller, der Schule von P. A. Thiessen und anderer Autoren bekannt geworden ist, daß die längeren n-Paraffine unterhalb des Schmelzpunktes Umwandlungen in der Krystallform erleiden. Die z. T. nicht bekannten Umwandlungswärmen sind recht niedrig einzuschätzen, da die polymorphen Formen untereinander morphologisch eng verwandt sind. Deshalb ist auch der Einfluß auf den  $\frac{\Delta S}{O}$ -Wert vermutlich gering. Wie berechtigt die Euckensche Einrechnung der Umwandlungsentropien ist, zeigen

|                 | T <sub>E</sub><br>(T <sub>U</sub> ) | Δ S <sub>E</sub><br>(Δ S <sub>U</sub> )<br>[ΣΔ S] | Oberfläche<br>Å <sup>2</sup> | Δ S <sub>E/O</sub><br>(ΣΔ S/O) | Δ S <sub>E/n</sub> | $\sqrt[3]{M \cdot \Delta S}$ |
|-----------------|-------------------------------------|---|------------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------------|
| C <sub>1</sub>  | 90.4<br>(20.5)                      | 2.47<br>(0.77)<br>[3.24]                          | 35.4                         | 0.0699<br>(0.0917)             | 3.24               | 0.286                        |
| C <sub>2</sub>  | 101.0                               | 6.76  | 46.3                         | 0.1460                         | 3.80               | 0.344                        |
| C <sub>3</sub>  | 84.5                                | 9.97  | 62.3                         | 0.1600                         | 3.32               | 0.365                        |
| C <sub>4</sub>  | 134.0<br>(107.0)                    | 7.78<br>(4.71)<br>[12.50]                         | 78.3                         | 0.0993<br>(0.1596)             | 3.13               | 0.352                        |
| C <sub>5</sub>  | 144.0                               | 13.90   | 94.3                         | 0.1474                         | 2.77               | 0.330                        |
| C <sub>6</sub>  | 178.0                               | 17.40   | 110.3                        | 0.1578                         | 2.90               | 0.348                        |
| C <sub>7</sub>  | 182.7                               | 18.40   | 126.3                        | 0.1456                         | 2.63               | 0.328                        |
| C <sub>8</sub>  | 216.0                               | 22.80   | 142.3                        | 0.1603                         | 2.85               | 0.362                        |
| C <sub>9</sub>  | 219.5                               | 24.00   | 158.3                        | 0.1516                         | 2.67               | 0.345                        |
| C <sub>10</sub> | 243.0                               | 28.20   | 174.3                        | 0.1618                         | 2.82               | 0.369                        |
| C <sub>11</sub> | 247.2<br>(236.0)                    | 21.50<br>(6.40)<br>[27.90]                        | 190.3                        | 0.1129<br>(0.1460)             | 2.54               | 0.335                        |
| C <sub>12</sub> | 263.5                               | 33.20   | 206.3                        | 0.1609                         | 2.75               | 0.368                        |
| C <sub>13</sub> | 288.5                               | 26.70   | 238.3                        | 0.1540                         | 2.62               | 0.330                        |
| C <sub>14</sub> | 309.4                               | 47.50   | 334.3                        | 0.1421                         | 2.23               | 0.342                        |
| C <sub>15</sub> | 316.95<br>(313.4)                   | 36.91<br>(22.02)<br>[58.93]                       | 366.3                        | 0.1007<br>(0.1607)             | 2.68               | 0.388                        |
| C <sub>16</sub> | 326.3                               | 57.76   | 414.3                        | 0.1394                         | 2.31               | 0.341                        |
| C <sub>17</sub> | 329.3<br>(323.3)                    | 42.63<br>(25.89)<br>[68.52]                       | 430.3                        | 0.0991<br>(0.1592)             | 2.64               | 0.390                        |
| C <sub>18</sub> | 338.7<br>(332.2)                    | 48.56<br>(26.26)<br>[74.82]                       | 494.3                        | 0.0982<br>(0.1514)             | 2.49               | 0.377                        |
| C <sub>19</sub> | 344.0                               | 73.00   | 542.3                        | 0.1346                         | 2.21               | 0.337                        |
| C <sub>20</sub> | 345.55<br>(341.0)                   | 55.31<br>(33.66)<br>[88.97]                       | 558.3                        | 0.0991<br>(0.1593)             | 2.61               | 0.401                        |
| C <sub>21</sub> | 347.2<br>(344.65)                   | 59.51<br>(28.49)<br>[88.00]                       | 574.3                        | 0.1036<br>(0.1532)             | 2.71               | 0.388                        |

Tabelle 2  
n-Paraffine

die Werte für C<sub>4</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>34</sub>, C<sub>35</sub>, die sich gut der Reihe einfügen, ohne Berücksichtigung der Umwandlungswärmen dagegen abnorm niedrig liegen.

Zu erklären bleibt noch, warum die Anfangsglieder niedrigere Zahlen haben, und warum überhaupt die Werte bis etwa C<sub>12</sub> steigende Tendenz zeigen. Das Methan ist kugelförmig gebaut, Aethan noch nahezu, und erst etwa vom Butan an kommt mehr und mehr der gestreckte Charakter der Paraffinmolekel zur Geltung. Sind kettenförmig gebaute Molekeln im Krystall parallel gelagert, wie für die höheren Paraffine bewiesen, so steht nahezu die ganze Oberfläche in voller Wechselwirkung mit Nachbarmolekeln. Bei zusammengelagerten Kugeln dagegen muß aus primitiv geometrischen Gründen der für gegenseitige volle Kräftwirkung in Frage kommende Teil der Oberfläche geringer sein. Deshalb leuchtet völlig ein, warum der Wert für das Methan stark er-

<sup>9a)</sup> Man könnte ebenso die direkt an den Modellen gemessene Oberfläche in cm<sup>2</sup> verwenden, oder auch das Produkt aus der Oberfläche der Einzelmolekel und der Loschmidtschen Zahl. — 1 g-Mol des Paraffins C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> hat beispielsweise die molekulare Oberfläche von 2,4 km<sup>2</sup>; auf eine Einzelmolekel entfallen 3,14 · 10<sup>-20</sup> cal Schmelzwärme, bzw. auf 1 Å<sup>2</sup> Oberfläche 7,86 · 10<sup>-22</sup> cal. von der Dimension einer „Oberflächenarbeit“. — Übrigens sind Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Schmelzwärme in anderem Zusammenhang schon diskutiert worden. (Privatmitteilung von Prof. v. Auwersen, Clausthal). Vgl. auch N. Sen. Binayendra, Gazz. ital. 67, 714 [1937].

niedrig ist und weshalb die Werte in der homologen Reihe bis zum Erreichen ausgesprochenen Kettencharakters ansteigen.

Übrigens wären auch beim Aethan und Propan auf Grund solcher Überlegungen die  $\frac{\Sigma \Delta S}{O}$ -Werte etwas niedriger zu erwarten. Vielleicht sind sie — zum Unterschied von den kettenförmigen höheren Homologen — im Gitter so gelagert, daß besonders innige Kräftwirkung zwischen Nachbarmolekeln erfolgt, was bei ihrer Molekelstruktur durchaus verständlich wäre. Wichtig wäre in diesem Zusammenhang eine systematische Dichtebestimmung in der ganzen homologen Reihe direkt unterhalb der Schmelzpunkte in übereinstimmenden Zuständen.

#### b) Kugel-Molekeln

Im Anschluß an die Besprechung des Methans ist an weiterem Material zu prüfen, wie weit es zutrifft, daß die  $\frac{\Sigma \Delta S}{O}$ -Zahlen für kugelförmig gebaute Molekeln allgemein niedriger sind. Zunächst wollen wir am Beispiel von Kohlenwasserstoffen der C<sub>8</sub>-Gruppe zeigen, wie weit die Oberfläche vom Molekelbau abhängt:

|                         | Radius r am<br>Stuart-Modell | O in Å <sup>2</sup> |
|-------------------------|------------------------------|---------------------|
| n-Octan                 | (s. Anhang)                  | 142.3               |
| Cyclo-Octan             | 7.8                          | 134.5               |
| Hexamethyl-äthan        | 7.6                          | 127.4               |
| endo-Äthylen-cyclohexan | 6.95                         | 107                 |

Tabelle 3  
Molekulare Oberfläche von C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen

Bei (bis auf das Defizit von zwei H-Atomen pro Ring) gleich bleibender Masse der Molekel verringert sich also die Oberfläche beim Übergang von der gestreckten zur idealen Kugelform bis zu 25%

Dazu kommt, wie beim Methan erwähnt, daß von den Kugeloberflächen ein wesentlich geringerer Anteil in inniger Wechselwirkung mit den Nachbarn stehen kann als von den Oberflächen einander parallel gelagerten Kettenmolekeln.

Bei der Auswahl kugelförmig gebauter Stoffe müssen wir nach allen vorliegenden Erfahrungen besonders vorsichtig sein und zunächst nur solche anführen, deren Umwandlungen mit ihren kalorischen Daten sicher bekannt sind und nach dem Euckenschen Vorbild berücksichtigt werden können. Die Auswahl ist gering, Tabelle 4 dokumentiert aber, daß auch bei den Sphäromolekeln für  $\frac{\Sigma \Delta S}{O}$  Zahlen erhalten werden, die bei der Verschiedenheit der Stoffe und ihrer Molekelgröße als befriedigend übereinstimmend betrachtet werden können. Sie sind in der Tat nur etwa halb so groß wie bei den Kettenmolekeln.

Bemerkenswerterweise besitzt der Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor in der Oberfläche fast den gleichen Wert wie die mit Wasserstoff umgebene Tetramethylmethan-Molekel. Besonders begrüßen wir seinerzeit die uns kurz nach Auffinden der Regel bekannt gewordenen kalorischen Daten des sperrigen C(SCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit seiner großen Oberfläche, das sich gut in die Reihe einfügt. Es zeigt zwei Krystallumwandlungen, die von Backer<sup>10)</sup> und Mitarbeitern sorgfältig studiert wurden.

|                                   | n <sup>1)</sup> | T <sub>E</sub><br>abs. | Δ S <sub>E</sub> | T <sub>U</sub>   | Δ S <sub>U</sub> | $\frac{O}{\text{in } \text{Å}^2}$ | Δ S <sub>E/O</sub> | Σ Δ S | Σ Δ S/O |
|-----------------------------------|-----------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|--------------------|-------|---------|
| Methan                            | 1               | 90.4                   | 2.47             | -252.5           | 0.77             | 35.39                             | 0.0699             | 3.24  | 0.091   |
| CCl <sub>4</sub>                  | 5               | 250.0                  | 2.30             | -47.5            | 4.9              | 96.3                              | 0.0238             | 7.1   | 0.071   |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>  | 5               | 256.5                  | 3.00             | -133.0           | 4.4              | 93.2                              | 0.0322             | 7.42  | 0.079   |
| C(SCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | 9               | 338.0                  | 2.93             | (-23.2<br>-45.0) | (4.93<br>5.72)   | 200.3                             | 0.0146             | 13.58 | 0.068   |

Tabelle 4  
Kugel-Molekeln  
mit bekannter Umwandlungsentropie

<sup>1)</sup> n bedeutet die Anzahl der Atome in der Molekel, ausgenommen die H-Atome.

Tabelle 5 führt einige weitere Stoffe mit kugeligem Aufbau, bei denen Umwandlungen und ihre kalorischen Daten noch nicht studiert wurden. Sie zeigen abnorm niedrige  $\frac{\Delta S}{O}$ -Werte. Sollte

<sup>10)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62, 533 [1943].

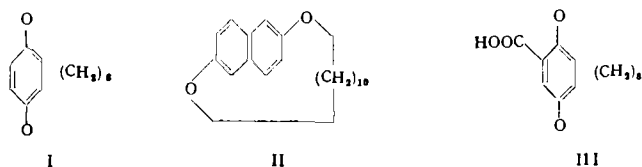
unsere Regel zutreffen, so wären bei allen diesen Körpern polymorphe Umwandlungen mit beträchtlicher Umwandlungswärme zwischen abs. Nullpunkt und Schmelzpunkt zu erwarten.

|  | n  | T <sub>E</sub><br>abs. | ΔS <sub>E</sub> | O<br>in Å <sup>3</sup> | ΔS <sub>E/O</sub> |
|--|----|------------------------|-----------------|------------------------|-------------------|
| CBr <sub>4</sub> .....                 | 5  | 367                    | 2.80            | 117.3                  | 0.0239            |
| Norcampher .....                       | 8  | 346                    | 2.37            | 121.0                  | 0.0196            |
| Hexamethyl-äthan .....                 | 8  | 377                    | 4.51            | 127.4                  | 0.0354            |
| Hexachloräthan .....                   | 8  | 460                    | 4.56            | 131.8                  | 0.0347            |
| Endo-äthylen-<br>cyclohexanon .....    | 9  | 451                    | 3.42            | 124.1                  | 0.0276            |
| Camphan .....                          | 10 | 429                    | 3.94            | 116.4                  | 0.0338            |
| Isocamphan .....                       | 10 | 338                    | 2.08            | 134.5                  | 0.0154            |
| Tetrahydro-<br>di-cyclopentadien ..... | 10 | 350                    | 2.70            | 146.6                  | 0.0184            |
| Dihydro-α-di-<br>cyclopentadien .....  | 10 | 323                    | 1.90            | 146.6                  | 0.0129            |

Tabelle 5  
Kugel-Molekeln  
mit unbekanntem Umwandlungen

### c) Ellipsoid-Molekeln

Übergangsmolekeln zwischen Kugel- und Zylinderstruktur sollten Werte haben, die zwischen jenen der Sphäro- und Kettenmolekeln liegen. Als Beispiel seien neben dem Aethan und Cyclohexan zwei unserer Ansa-Verbindungen (I und II) angeführten Rohoberfläche die Form eines Rotationsellipsoides besitzt, wie die Abbildungen der Modelle<sup>11)</sup> deutlich erkennen lassen (Tabelle 6).



Eine flächige Struktur von I und II ist modellmäßig ausgeschlossen und für I durch die Nichtracemisierbarkeit der molekularasymmetrischen, in optisch aktiver Form gewonnenen Carbonsäure III experimentell bewiesen<sup>12)</sup>.

|   | n  | T <sub>E</sub> | ΔS <sub>E</sub><br>(ΔS <sub>U</sub> )<br>[ΣΔS] | O<br>in Å <sup>2</sup> | ΔS <sub>E/O</sub><br>(ΣΔS/O) |
|---|----|----------------|--|------------------------|------------------------------|
| Aethan .....                                  | 2  | 101            | 6.76   | 46.6                   | 0.145                        |
|   |    | 278            | 2.2<br>(8.6)                                   |                        | 0.0227                       |
| Cyclohexan .....                              | 6  | 186            | [10.8]   | 97.9                   | (0.110)                      |
| Hydrochinon-octa-<br>methylenäther (I)        | 16 | 329            | 23.2   | 192.5                  | 0.120                        |
| 2.6-Dioxynaphthalin-<br>decamethylenäther(II) | 22 | 363            | 27.76  | 223.7                  | 0.124                        |

Tabelle 6  
Ellipsoid-Molekeln

Die Werte für  $\frac{\Sigma \Delta S}{O}$  liegen in der Tat in der Mitte zwischen denen der Paraffine und der Kugelmolekeln, wobei wiederum die schon erwähnte abnorme Höhe des Aethan-Wertes auffällt.

### d) Scheibenförmige Molekeln

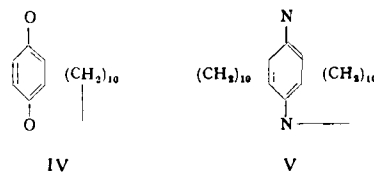
Als letzte Gruppe seien die Stoffe mit scheibenförmiger Molekelstruktur behandelt, vornehmlich also Vertreter aus der aromatischen Reihe (Tabelle 7). Auch hier finden wir durchweg eine bei der Heterogenität der angeführten Stoffe überraschend geringe Schwankung der  $\frac{\Delta S}{O}$ -Zahlen, die übrigens mehr oder weniger zufällig im Bereich derjenigen für die Kugelmolekeln liegen. Die beiden letzten Stoffe der Tabelle (IV und V), wiederum Vertreter der Ansa-Verbindungen, durften in diese Reihe aufgenommen werden, nachdem auf Grund von Racemisationsstudien<sup>13)</sup> an der

<sup>11)</sup> Lüttringhaus, Liebig's Ann. Chem. 528, 222 [1937].  
<sup>12)</sup> Lüttringhaus u. Gralheer, Liebig's Ann. Chem. 557, 112 [1947].  
<sup>13)</sup> Lüttringhaus u. Gralheer, l. c.; Lüttringhaus u. Simon, Liebig's Ann. Chem. 557, 120 [1947]. — Die von dem sphärischen I abweichende Struktur von IV äußert sich auch im Ausbleiben einer Isomorphie zwischen I und IV.

|   | n  | T <sub>E</sub> | ΔS <sub>E</sub> | O<br>in Å <sup>2</sup> | ΔS <sub>E/O</sub> | <sup>2</sup><br>M <sup>3</sup> ΔS |
|---|----|----------------|-----------------|------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| Benzol .....                                  | 6  | 278            | 8.46            | 107.4                  | 0.079             | 1.98                              |
| Naphtalin .....                               | 10 | 354            | 13.03           | 143.5                  | 0.091             | 2.57                              |
| Acenaphten .....                              | 12 | 368            | 12.09           | 171.1                  | 0.079             | 2.27                              |
| Biphenyl .....                                | 12 | 344            | 12.95           | 177.0                  | 0.073             | 2.42                              |
| Hexamethylbenzol .....                        | 12 | 443            | 11.07           | 177.5                  | 0.063             | 2.03                              |
| Hexachlorbenzol .....                         | 12 | 502            | 13.95           | 174.5                  | 0.080             | 2.12                              |
| Hexachlorcyclohexan<br>(trans, Sessel) .....  | 12 | 430            | 15.10           | 189.1                  | 0.080             | 2.28                              |
| Anthracen .....                               | 14 | 491            | 14.00           | 179.2                  | 0.078             | 2.46                              |
| p-Terphenyl .....                             | 18 | 485            | 13.75           | 233.0                  | 0.059             | 2.24                              |
| Hydrochinondecame-<br>thylenäther (IV) .....  | 18 | 336            | 18.40           | 204.0                  | 0.090             | 2.92                              |
| Bis-decamethylen-<br>p-phenyldiamin (V) ..... | 28 | 425            | 9.70            | 263.0                  | 0.037             | 1.34                              |

Tabelle 7  
Scheiben-Molekeln

IV entsprechenden Carbonsäure ihre flächige Struktur wahrscheinlich gemacht werden konnte, was auch für V durch eine charakteristische Identitätsperiode im Röntgendiagramm nahegelegt wird, das wir der Freundlichkeit von Prof. Dr. R. Gross und Frau Dr. N. Gross, Greifswald, verdanken. V zeigt in dieser Reihe



einen so herausfallenden Wert, daß die Existenz einer Krystallumwandlung zu vermuten ist.

### Zusammenfassung

Zusammenfassend ist festzustellen: während für den Verdampfungsvorgang das Verhältnis von Verdampfungswärme und -Temperatur durch die einfache Pictet-Troutonsche Regel beherrscht wird, die molare Verdampfungsentropie also (bei normalen Stoffen) unabhängig von Molekelbau- und Größe ist, unterliegt der Schmelzvorgang in starkem Maße morphologischen Einflüssen. Am Beispiel von Kohlenstoffverbindungen haben wir nachzuweisen versucht, daß im Schmelzprozeß die Größe der Molekeloberfläche von entscheidendem Einfluß ist, da sie ceteris paribus die Größe der Gitterkräfte bestimmt. Weiter ist die Form der Oberfläche, d. h. die Molekelgestalt von Bedeutung, da von ihr abhängt, welcher Anteil der Oberfläche für volle Kräftewirkung nach außen zur Entfaltung kommt. Letztlich ist nach den erwähnten Eucken'schen Darlegungen die Umwandlungswärme bei Stoffen zu berücksichtigen, welche unterhalb des Schmelzpunktes ihr Krystallgitter gewechselt haben.

Um zu einer handlichen, der Pictet-Troutonschen Beziehung analogen Regel für die Schmelzwärme von Kohlenstoffverbindungen zu kommen, also, wie wir es nennen wollen, eine „reduzierte Schmelzwärme“ zu erhalten, schlagen wir in Fortführung und Erweiterung der Überlegungen Euckens vor:

1. Nach Eucken die Umwandlungsentropien und die Schmelzentropie zu summieren ( $\Delta S_U + \Delta S_E = \Sigma \Delta S$ ).
2. Den Quotienten aus dieser Summe und der an Stuart-Modellen ermittelten Molekeloberfläche zu bilden.
3. Je nach der rohen Molekelgestalt in Stoffklassen einzuteilen, z. B. für gestreckt, kugelförmig und scheibenförmig gebaute Molekelarten.

Dabei haben sich als „reduzierte Schmelzwärme“ innerhalb dieser unter geometrischen Gesichtspunkten aufgestellten Stoffklassen folgende als befriedigend konstant anzusehende Durchschnittswerte ergeben:

a) für gestreckt gebaute Molekeln (n-Paraffine):

$$\frac{\Delta \Sigma S}{O} \approx 0.16 \text{ (geradzahlig)}$$

$$\approx 0.15 \text{ (ungeradzahlig)}$$

b) für Scheiben- und Kugelmolekeln:

$$\frac{\Delta \Sigma S}{O} = 0,06 \text{ bis } 0,09$$

Für Molekeln, deren Gestalt zwischen diesen Extremen liegt, z. B. für rotationsellipsoidisch gebaute, liegt die Zahl zwischen den Grenzwerten a) und b).

Das nachfolgende Diagramm (Bild 4) stellt die Werte für die verschiedenen Stoffklassen (den Tab. 2, 4, 6, 7, entnommen) übersichtlich zusammen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der eingeklammerte Wert für die Verbindung V ganz rechts unten, wie gesagt, wahrscheinlich durch eine nicht erfaßte Kristallumwandlung bedingt ist.

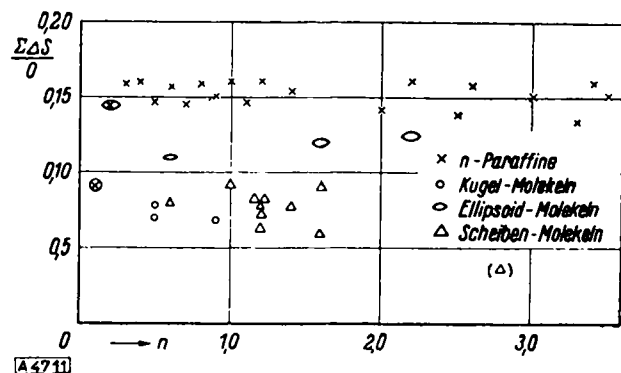


Bild 4  
X n-Paraffine, o Kugelmolekeln, ⊖ Ellipsoidmolekeln, Δ Scheibenmolekeln.  
n = Anzahl der Atome in der Molekel, ausgenommen H-Atome

Wir bezweifeln natürlich nicht, daß diese Regel noch der Verfeinerung bedarf; z. B. ist in der Paraffinreihe das Verhalten der Äther, Ester, Ketone u. a., in der aromatischen Reihe das der größeren Tafelmolekeln zu prüfen. Bisherige Erfahrungen sprechen dafür, daß senkrecht zu den Flächen aromatischer Ringsysteme besonders geringe gegenseitige Gitterkräfte wirksam sind, wie es auch die geringe Gitterenergie des Graphitgitters, sowie das Nicht-Parallel-Lagern solcher Scheibenmolekeln wie Naphtalin und Anthracen im Gitter ausdrückt<sup>14)</sup>. Sind andererseits neben aromatischen Ringen noch aliphatische Bestandteile in der Molekel vorhanden, wie bei den erwähnten Ansa-Verbindungen, so scheint die gegenseitige Anziehung wieder normal.

Weiterhin bleibt zu prüfen, wie weit die Dichte bzw. das Molvolumen bei der „reduzierten Schmelzwärme“ mit zu berücksichtigen ist (leider stehen Dichtewerte dicht unterhalb der Schmelzpunkte in übereinstimmenden Zuständen nur so lückenhaft zur Verfügung, daß eine systematische Erfassung noch nicht möglich ist).

Vergleicht man Bild 4 mit den von Pirsch wiedergegebenen  $\frac{L_E}{T_E}$ -Diagrammen, so sieht man an Stelle einer verwirrenden Fülle von Werten, die um mehr als eine Zehnerpotenz divergieren, in den beiden angegebenen Grenzzahlen der „reduzierten Schmelzwärme“, die sich wie 1 : 2 verhalten, eine für die komplizierte Materie als einfach und brauchbar anzusehende Regel. Eine orientierende Bestimmung der Schmelzpunktsdepression, mit kleinsten Stoffmengen auszuführen, liefert beispielsweise einen Hinweis, ob bei der entsprechenden Verbindung mit dem Vorhandensein von Kristallumwandlungen zu rechnen ist.

Man könnte versucht sein, durch Probieren eine rechnerisch einfachere Regel von formal-empirischem Charakter aufzustellen. In der Paraffinreihe kommt man z. B. zu leidlich konstanten Zahlen, wenn man das Produkt aus der achten Wurzel des Molgewichtes und der spezifischen Schmelzentropie (d. h. derjenigen der Gewichtseinheit) bildet also,  $\sqrt[8]{M} \cdot \Delta s$  bzw. bei Stoffen mit Umwandlungen  $\sqrt[8]{M} \cdot \Sigma \Delta s$ . Die Zahlen sind in Tab. 2 in der letzten Kolonne verzeichnet. Bei den Scheibenmolekeln wiederum führt die Beziehung  $M_3^2 \cdot \Delta S$  zu leidlich übereinstimmenden Werten (Tab. 7, letzte Kolonne). Besitzt wenigstens letztere Beziehung noch einige physikalische Durchsichtigkeit, da Oberfläche und Masse in verschiedenen Exponenten ansteigen, möchten wir doch der ersteren, aus der modellmäßig gefundenen Oberfläche abgeleiteten Regel den Vorzug geben, da man in ihr unmittelbar einen physikalischen Sinn zu erkennen vermag.

<sup>14)</sup> Vgl. dazu Jacobs u. Parks, J. Americ. chem. Soc. 56, 1513 [1934].

## Anhang

Zur Ermittlung der Molekeloberflächen

Maßstab der Stuart-Kalotten: 2.5 cm soll laut Firmenangabe 1 Å entsprechen. Wir fanden aus einer C<sub>30</sub> Kette an unseren Modellen das Verhältnis 2,385:1. Umrechnungsfaktor von cm<sup>2</sup> auf Å<sup>2</sup> ist demnach:

$$\frac{1}{2.385^2} = \frac{1}{5.69}$$

n-Paraffine: Zylindermantel ( $O_1 = 2 \pi r h$ ) + 2 halbkugelförmige Endflächen ( $O_2 = 4 \pi r^2$ ), Bild 5. Ein herumgelegter Mantel aus steifem Papier ergibt  $r = 4.58$  cm. Pro CH<sub>2</sub>-Gruppe ergibt sich ein Mantelstück von  $h = 2.91$  cm. Ein Paraffin der Gliederzahl n hat demnach die Oberfläche

$$O = \frac{(n-2) O_1 + O_2}{5.69} \text{ Å}^2$$

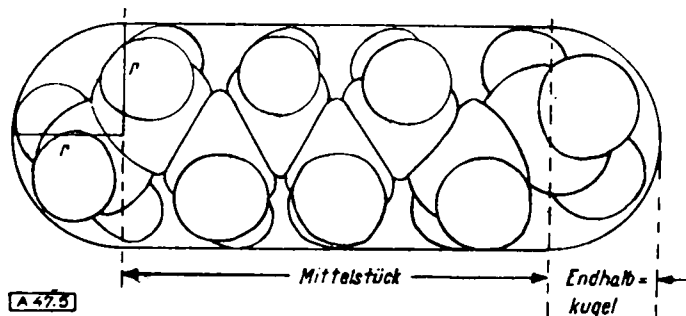


Bild 5  
n-Octan

Methan: Kugel mit  $r = 4.0$  cm

$$O = 201 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 35.4 \text{ Å}^2$$

$$\text{Kugelmolekeln } O = \frac{4 \pi r^2}{5.69} \text{ Å}^2$$

|                                   | r (cm) |  | r (cm)                       |
|-----------------------------------|--------|--|------------------------------|
| CCl <sub>4</sub>                  | 6.6    | endo-Äthylencyclohexan                 | 7.5                          |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>  | 6.5    |  |                              |
| C(SCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | 9.5    | Camphan                                | 7.25                         |
| Norcampher                        | 7.4    | Isocamphan                             | 7.8                          |
| Hexamethyläthan                   | 7.6    | Tetrahydro- $\alpha$ -dicyclopentadien | } $r_1 = 9.1$<br>$r_2 = 7.3$ |
| Hexachloräthan                    | 7.7    | Dihydro- $\alpha$ -dicyclopentadien    |                              |

Praktisch bestimmt man den Durchmesser von sphärischen Molekelmodellen am besten mittels herumgelegter Ringe (Wasserbadringe), die ein ungehemmtes Rotieren gerade zulassen sollen.

### Andere Sphäromolekeln

Cyclohexan: 2 aufeinandergesetzte gleiche Kugelkalotten vom Durchmesser  $d = 15$  cm und der Höhe  $h = 5.5$  cm. Zugehöriger Kreisradius daraus berechnet zu  $r = 7.9$  cm

$$O = \frac{4 \pi \cdot h \cdot r}{5.69} = 97.7 \text{ Å}^2$$

Hydrochinon-octamethylenäther (I): Elliptischer Rotationskörper mit Halbmesser  $a = 10.6$ ,  $b = c = 8.7$  cm

$$O = \frac{4}{9} \pi (a + b + c)^2 \cdot \frac{1}{5.69} = 192.5 \text{ Å}^2$$

Mol. Schmelzwärme (aus  $E = 6.2^\circ$ ) = 7.64 kcal

2.6-Dioxynaphtalin-decamethylenäther (II); desgleichen; Halbmesser  $a = 13.5$ ,  $b = c = 8.35$  cm  $O = 223.7 \text{ Å}^2$

Mol. Schmelzwärme (aus  $E = 7.8^\circ$ ) = 10.08 kcal

### Scheibenmolekeln

Benzol: Kreisrunde Scheibe mit  $r = 7.6$ ,  $h = 5.2$  cm. Oberfläche besteht aus zwei Kreisflächen und dem rechteckigen Umfangsband.

$$O = 2 \pi r^2 + 2 \pi r h = 611.8 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 107.4 \text{ Å}^2$$

Naphtalin: zusammengesetzt aus zwei Benzolhälften und einem rechteckigen Mittelstück mit  $a = 10$  und  $b = 2 r = 15.2$  cm,  $r$  und  $h$  wie beim Benzol.

$$O = \text{Benzol-Oberfläche} + 2 ab + 2 ah = 815.8 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 142.5 \text{ Å}^2$$

Anthracen: Wie beim Naphtalin, nur mit doppelt so großem Mittelstück (Bild 6), also  $a = 20$ ,  $b = 15.2$  cm.

$$O = \text{Benzol-Oberfläche} + 2 ab + ah = 1019.8 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 179.2 \text{ Å}^2$$

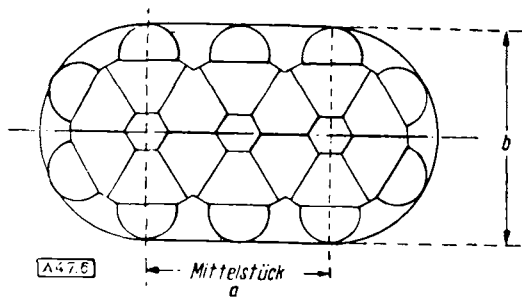


Bild 6  
Anthracen

Biphenyl (Bild 7): 2 Kreisabschnitte mit  $r = 7.6$  cm (wie Benzol) und Zentriwinkel  $\alpha = 120^\circ$ . Dazwischen rechteckige Fläche,  $a = 17.7$ ,  $b = 13.4$  cm. Scheibendicke  $h = 5.2$  cm, wie Benzol.

$$O = 4 \frac{r^2}{2} \left( \frac{\pi \cdot \alpha}{180} - \sin \alpha \right) + 2ab + 2ah + \frac{4\pi r h}{3}$$

$$= 1006.6 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 177 \text{ \AA}^2$$

p-Terphenyl: Analog Biphenyl, nur ist hier  $a = 26.3$  cm

$$O = 1376 \text{ cm}^2$$

$$\text{entspr. } 242 \text{ \AA}^2$$

Mol. Schmelzwärme (aus  $E = 7^\circ$ ): 6670 cal.

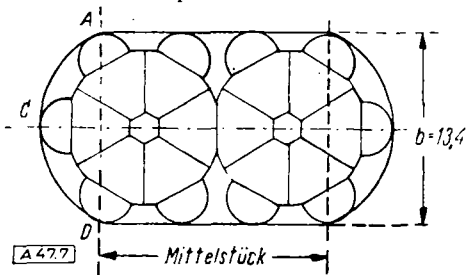


Bild 7  
Biphenyl

Acenaphthen: Angenommen als Kreisscheibe mit  $r = 9.45$  cm,  $h = 5.2$  cm (Bild 8).  $h$  ist wegen der beiden tetraedischen  $\text{CH}_2$ -Gruppen etwas zu klein gewählt, was aber durch die etwas großzügig zugeteilte Kreisform kompensiert wird.

$$O = 2\pi r^2 + 2\pi r h = 870 \text{ cm}^2,$$

$$\text{entspr. } 152.8 \text{ \AA}^2$$

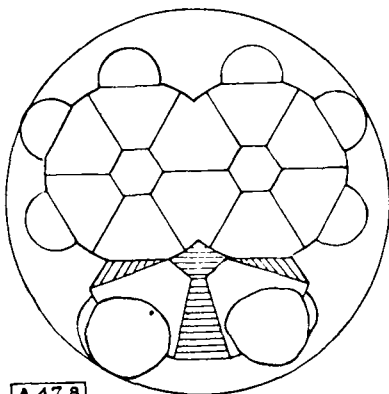


Bild 8  
Acenaphthen

Bis-decamethylen-p-phenylendiamin (V): Kreisscheibe mit  $r = 13.0$  = 9.7 cm  $O = 1299 \text{ cm}^2$  entspr.  $263 \text{ \AA}^2$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$  Mol. Schmelzwärme (aus  $E = 33.8^\circ$ ): 4120 cal

Hexachlor-cyclohexan: An Sesselform, Chlor abwechselnd in trans-Stellung, bestimmt. Aus Kugel geschnittene Scheibe,  $r = 10$  cm. Dicke  $h = 9.2$  cm. Oberfläche ergibt sich aus Kugeloberfläche - 2 Kalottenoberflächen + 2 Kreise mit  $r_1 = 8.9$  cm.

$$O = 4\pi r^2 - 4\pi r(r - \frac{h}{2}) + 2\pi r_1^2 = 1067 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 189.1 \text{ \AA}^2$$

Hexamethylbenzol: Ebenso berechnet mit  $r = 10$ ,  $r_1 = 9.2$ ,  $h = 7.6$  cm

$$O = 1010 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 177.5 \text{ \AA}^2$$

Hexachlorbenzol: Ebenso berechnet mit  $r = 10.25$ ,  $r_1 = 9.8$ ,  $h = 6$  cm

$$O = 992 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 174.5 \text{ \AA}^2$$

Hydrochinon-decamethylenäther (IV): Grundfläche zusammengesetzt aus zwei gleichen Kreisabschnitten (Bild 9) vom Radius  $r = 12.4$  cm und der Abschnitthöhe  $a = 9.4$  cm; daraus Zentriwinkel:  $\alpha = 152^\circ$ ; daraus Bogenumfang  $u = 32.9$  cm. Scheibendicke  $h = 9$  cm

$$O = 4 \frac{r^2}{2} \left( \frac{\pi \cdot \alpha}{180} - \sin \alpha \right) + 2uh = 1162.4 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 204.0 \text{ \AA}^2$$

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$  Mol. Schmelzwärme (aus  $E = 9.0^\circ$ ): 6190 cal.

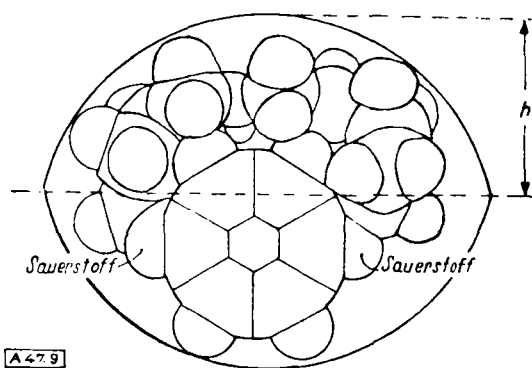


Bild 9  
Hydrochinon-decamethylenäther (IV)

Eingeg. am 12. Mai 1947.

(A 47).

## Solvolysereaktionen in Essigsäureanhydrid

### Die Darstellung von Germanium- und Zinntetraacetat

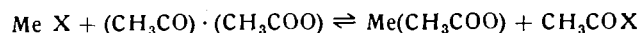
Von

HANS SCHMIDT, CHRISTEL BLOHM und GERHART JANDER aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Chemie in nicht-wässrigen, aber „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln, deren Leitgedanken von G. Jander<sup>1)</sup> in einer Zusammenfassung ausführlich dargelegt wurden, sind von uns auch die Verhältnisse in Essigsäureanhydrid als Solvens eingehend studiert worden. Das Essigsäureanhydrid hat wie alle „wasserähnlichen“ Lösungsmittel im weiteren Sinne des Wortes für gewisse anorganische und zahlreiche organische Substanzen ein gutes Lösungsvermögen. Während das reine Essigsäureanhydrid den elektrischen Strom kaum leitet, leiten die Auflösungen einiger Substanzen hingegen ausgezeichnet, die gelösten Stoffe liegen in diesem Fall also als Elektrolyte vor. Die schwache Eigenleitfähigkeit des reinen Essigsäureanhydrids ist zum Teil auf eine geringe Eigendissoziation gemäß  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$  zurückzuführen. Infolgedessen sind alle Verbindungen, die in Essigsäureanhydrid gelöst negative Acetationen abspalten, „Basenanalogue“. Sie setzen sich durch eine „neutralisationenanalogue“ Reaktion mit allen Verbindungen um, die positive Acetylionen abzuspalten vermögen und daher „Säurenanalogue“ sind:  $(\text{CH}_3\text{CO})\text{X} + (\text{CH}_3\text{COO})\text{Me} = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{MeX}$ . Hierin bedeuten X einen einwertigen elektronegativen Rest und Me ein einwertiges Metall. Diese Umsetzungen lassen sich durch präparative Versuche sicherstellen und konduk-

<sup>1)</sup> G. Jander, Naturwiss. 32 169 [1944].

tometrisch verfolgen. Neben den neutralisationenanalogen Reaktionen ist vor allem die Erscheinung der Solvolyse ein weiterer wichtiger Beweis für die Richtigkeit des Dissoziationsschemas eines Solvens. Überträgt man die in anderen nichtwässrigen Lösungsmitteln angetroffenen Verhältnisse auf die Solvolyse in Essigsäureanhydrid, so müßte ein Salz oder Säurechlorid mit dem Solvens in der Weise reagieren, daß sich eine basenanalogue und säurenanalogue Verbindung unter Aufspaltung der Lösungsmittelmolekel bildet:



Obwohl zwar einige präparative Arbeiten über das Verhalten von Salzen, Säurechloriden, Estern usw. gegenüber Essigsäureanhydrid in der Literatur verzeichnet sind, wurde das vorliegende Tatsachenmaterial bisher noch nicht systematisch unter dem Gesichtswinkel einer Solvolyse betrachtet. Es war nun der Zweck der vorliegenden Arbeit, die in Essigsäureanhydrid auftretenden Solvolysereaktionen näher zu untersuchen und zu systematisieren.

#### 1. Solvolyseerscheinungen bei Salzen

Carbonate. Zur näheren Untersuchung der solvolytischen Erscheinungen bei den Metallcarbonaten wurden je 0,1 bis 1 g von ihnen in feingepulvertem und völlig wasserfreiem Zustande mit 25 cm<sup>3</sup> essigsäurefreiem Acetanhydrid in einem Schliffkolben,