

# Modellbetrachtung einfacher Flüssigkeiten

Von Werner A. P. Luck<sup>[\*]</sup>

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Das anschauliche Lochfehlstellenmodell kann für quantitative Abschätzungen und zum Verständnis der Flüssigkeitseigenschaften benutzt werden. Analog zum idealen Gas wird eine ideale Flüssigkeit definiert und für die reale Flüssigkeit mit Lochfehlstellen korrigiert. Die guten Übereinstimmungen lassen eine Anwendung dieses Näherungsverfahrens zum Erfassen wichtiger Stoffeigenschaften zu. Das leistungsfähige Modell füllt eine Lücke im Bereich der angewandten Chemie sowie des Chemieunterrichts. Es führt auch zu einem Korrekturfaktor für das Versagen des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Die Ursachen für die Anwendbarkeit eines so einfachen Modells werden anhand des Lennard-Jones-Potentials aufgezeigt.

## 1. Einleitung

Eine der Hauptaufgaben von Forschung und Entwicklung in der angewandten Chemie ist die Herstellung von Substanzen mit bestimmten Eigenschaften („molecular engineering“, „Eigenschaftstechnik“<sup>[1]</sup>) – eine Problematik, auf die das Chemiestudium kaum vorbereitet. So werden z. B. in der Farbenforschung durchschnittlich 400 Farbstoffe erdacht, synthetisiert und vielseitig geprüft, ehe ein neuer, besserer Farbstoff gefunden wird; in der Pharmaforschung beläuft sich die entsprechende Relation sogar auf 10000:1<sup>[1]</sup>.

Die Ausbeute eines solchen empirischen Vorgehens kann – wenn überhaupt – durch vertiefte Kenntnis zwischenmolekularer Kräfte in komplizierteren Systemen verbessert werden. Ein Beispiel hierfür wäre die Flüssigkeitssstruktur. Ihre Beschreibung mit Zustandssummen und Verteilungsfunktionen kann jedoch dem Chemiker kaum weiterhelfen.

Die Näherungsbeschreibung des Gaszustandes durch die „ideale Gasgleichung“ wird allgemein anerkannt und angewendet, obwohl das zugrundeliegende Modell kräftefreier und ausdehnungsloser Moleküle weder Verflüssigung noch Diffusion, Wärmeleitung oder Viskosität beschreiben kann. Warum gibt es so wenige Beschreibungsversuche für Flüssigkeiten, obwohl es der Chemiker hauptsächlich mit ihnen zu tun hat? Im folgenden wird gezeigt, wie einfach ein nutzbringendes Flüssigkeitsmodell entwickelt werden kann.

## 2. Ideale und reale Flüssigkeiten

### 2.1. Die ideale Flüssigkeit

Um Komplikationen zunächst aus dem Wege zu gehen, beginnen wir mit zwei Einschränkungen:

1) Wir befassen uns mit unpolaren oder nur schwach polaren Stoffen.

2) Wir diskutieren die von der Natur ausgezeichneten Sättigungszustände der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf.

Anzumerken ist ad 1), daß für polare Molekülteile zusätzlich orientierungsabhängige Anteile der Wechselwirkung berücksichtigt werden müssen, wie dies am extremen Beispiel des Wassers<sup>[2]</sup> sowie beim Methanol und Ethanol<sup>[3]</sup> mit einem

sehr einfachen, aber leistungsfähigen Orientierungsfehlstellenmodell demonstriert wurde; – ad 2) Abweichungen von der Sättigung durch Druckerhöhung können leicht einbezogen werden.

Die ideale Flüssigkeit kann – ähnlich wie das ideale Gas – anhand der Zustandsvariablen Volumen  $V$  oder Dichte  $\rho$  und Temperatur  $T$  definiert werden. Die oberen Kurven in Abbildung 1 zeigen die Flüssigkeitssättigungsdichten  $\rho_{\text{FI}}$ , die unteren Kurven die korrespondierenden Gasdichten  $\rho_D$ . Bei niedrigen Werten von  $T$  gilt für fast alle Stoffe:

$$\rho_{\text{FI}} = \rho_0 - A T; \quad T < T_b \quad (1)$$

$T_b$  = Siedetemperatur,  $\rho_0$  = Dichte bei  $T = 0\text{K}$

Die bei tiefen Temperaturen streng gültige Gleichung (1) hat auch bei hohen Temperaturen noch eine physikalische Bedeutung: Sie repräsentiert den geometrischen Ort der Summe  $(\rho_{\text{FI}} + \rho_D)^{[4, 5]}$  – eine Erfahrung, die wiederum für fast alle Stoffe gilt und allgemein für  $(\rho_{\text{FI}} + \rho_D)/2$  als Cailletet-Mathias-Regel zur Überprüfung kritischer Daten ( $V_c$ ,  $T_c$ ) bekannt ist.

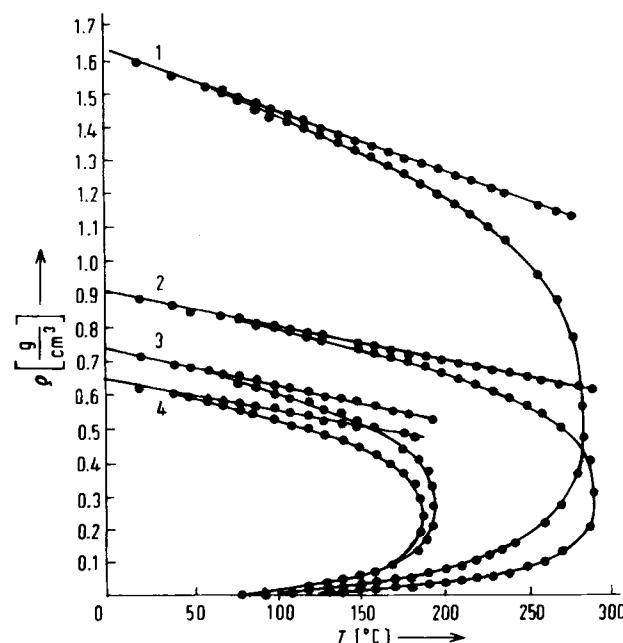


Abb. 1. Sättigungsdichten; untere Kurven: Dampf  $\rho_D$ , obere Kurven: Flüssigkeit  $\rho_{\text{FI}}$ , Geraden:  $\rho_{\text{id}} = \rho_{\text{FI}} + \rho_D$ . 1: Tetrachlormethan, 2: Benzol, 3: Diethyl-ether, 4: 2-Methylbutan.

[\*] Prof. Dr. W. A. P. Luck

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg

Wir definieren nun eine ideale Flüssigkeit durch diese Gera-de als eine Flüssigkeit, deren Volumen aufgrund der thermischen Schwingungen um die Gleichgewichtslagen mit  $T$  so zunimmt, daß für ihre Dichte  $\rho_{\text{id}} = \rho_{\text{FI}} + \rho_{\text{D}}$  die Beziehung (1) exakt zutrifft. Während das ideale Modell-Gas der Realität um so besser entspricht, je größer  $T/T_c$  wird, kommt die so definierte ideale Modell-Flüssigkeit einer realen Flüssigkeit um so näher, je kleiner  $T/T_c$  ist.

## 2.2. Die reale Flüssigkeit

Ähnlich leistungsfähig wie die van-der-Waals-Korrekturen  $a$  und  $b$  für den Gaszustand ist die Modifizierung der idealen Modell-Flüssigkeit durch die Annahme, daß bei Ansteigen von  $T$  in der realen Flüssigkeit zusätzlich Lochfehlstellen auftreten<sup>[4, 5]</sup>. Die Zahl der Lochfehlstellen können wir für unser Modell sofort angeben: Die Abweichung der Dichte der idealen Flüssigkeit, die wir als  $\rho_{\text{FI}} + \rho_{\text{D}}$  definiert haben, von der Dichte der realen Flüssigkeit  $\rho_{\text{FI}}$  ist genau durch  $\rho_{\text{D}}$  gegeben. Daher ist die Lochfehlstellenkonzentration in der Modellflüssigkeit der Molekülkonzentration im Dampf gleichzusetzen. Der Anteil an Lochfehlstellen ist also durch

$$x_F = -\frac{\rho_D}{\rho_{\text{FI}} + \rho_D} \quad (2)$$

bestimmt. Abbildung 2 gibt eine Übersicht über experimentelle Werte von  $x_F$ . Es zeichnet sich eine Kurve ab, die praktisch für alle organischen Verbindungen gilt, während Stoffe mit niedrigen kritischen Temperaturen wie He, Ne und H<sub>2</sub> Abweichungen von dieser grundlegenden Kurve aufweisen. Bei  $T_c$  ist  $x_F = 0.5$ , die Zahl der Lochfehlstellen in der Flüssigkeit wird gleich der Zahl der Dampfmoleküle, so daß beide Phasen gleich werden.

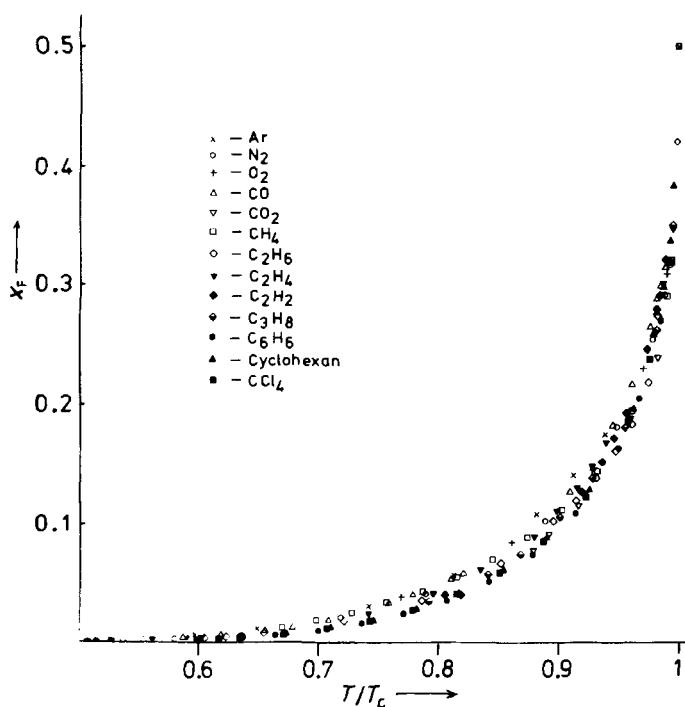


Abb. 2. Lochfehlstellenkonzentrationen  $x_F = \rho_D / (\rho_{\text{FI}} + \rho_D)$ .

Unser Modell ist mit Röntgenstreudaten in Einklang, aus denen hervorgeht, daß in Flüssigkeiten die Abstände erstnächster Nachbarn nur sehr wenig mit  $T$  zunehmen, die Koordinationszahlen hingegen deutlich abnehmen<sup>[6]</sup> – z. B. würde man für flüssiges Argon bei 149 K aufgrund der Dichte einen mittleren Abstand erstnächster Nachbarn von 5.27 Å erwarten, während die Röntgenstreudaten in Übereinstimmung mit dem Löchermodell ein flaches Maximum der Paarverteilungsfunktion beim Abstand von 4.1 Å zeigen; für  $T_c$  wird die Koordinationszahl 6 erreicht<sup>[6]</sup>.

Anhand des Modells kommt man also in Übereinstimmung mit den Röntgendiffraktionsdaten zu einer vereinfachten Vorstellung der Flüssigkeit (Abb. 3, links): Eine in Abhängigkeit von  $T$  aufgeweitete und durch das statistische Schwingungsvolumen leicht verwackelte „kristallähnliche“ Struktur, in die mit steigendem  $T$  zusätzliche Lochfehlstellen eingebaut werden, deren Konzentration exakt gleich der Dampfkonzentration ist.

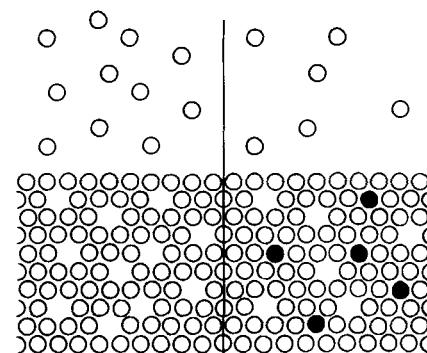


Abb. 3. Links: Lochfehlstellenmodell einer Flüssigkeit: Aufgeweitete, kristallähnliche Packung mit Lochkonzentration gleich Dampfkonzentration. – Rechts: Modell für Raoult-Gesetz: Gelöste Teilchen ohne eigenen Dampfdruck (schwarze Punkte) füllen Löcher, und der Dampfdruck der Flüssigkeit nimmt proportional zur Zahl der gelösten Teilchen ab.

Aus diesem Modell folgt sofort das Raoultsche Gesetz für die Dampfdruckerniedrigung proportional zur Konzentration gelöster Fremdmoleküle. Wie die für die meisten Chemiker recht mühsame thermodynamische Herleitung setzen wir voraus, die gelösten Moleküle haben keinen eigenen Dampfdruck. Nach unserem Modell werden sie die Löcher der Flüssigkeit auffüllen und somit den Dampfdruck proportional dazu verringern. Sind die gelösten Teilchen viel größer als die Lösungsmittelteilchen, wäre die bekannte Reduktion der Dampfdruckerniedrigung zu erwarten.

## 2.3. Nullpunkttdichte $\rho_0$

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen mit reduzierten Einheiten, daß die Bedingung für die ideale Flüssigkeit:

$$\frac{\rho_{\text{FI}} + \rho_D}{\rho_c} = \frac{\rho_0}{\rho_c} - \left( \frac{\rho_0}{\rho_c} - 2 \right) \frac{T}{T_c} \quad (3)$$

auch für kompliziertere Stoffe erfüllt ist. Deutliche Abweichungen im Falle von H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH lassen sich mit durch starke H-Brücken verursachten Orientierungsfehlstellen<sup>[2]</sup> kleinerer Dichte erklären.

Die Steigung der durch Gl. (3) repräsentierten Geraden ist theoretisch und experimentell mit dem Achsenabschnitt  $\rho_0/\rho_c$  eng gekoppelt, weil für  $T/T_c = 1$  wegen  $\rho_{\text{D},c} = \rho_{\text{FI},c} = \rho_c$  gilt:  $(\rho_{\text{D},c} + \rho_{\text{FI},c})/\rho_c = 2$ .

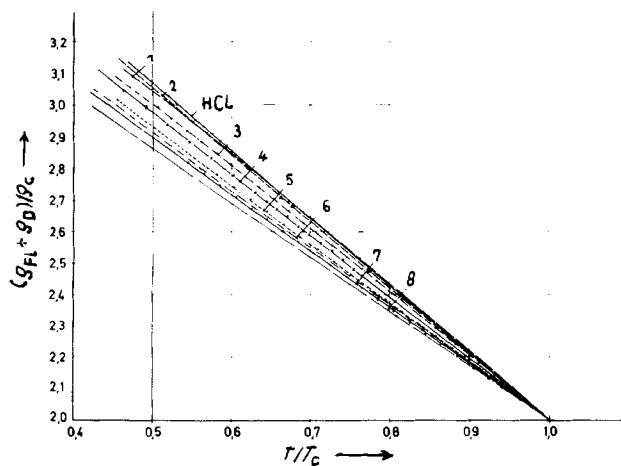


Abb. 4. Gl. (3) gilt für HCl, aber auch für kompliziertere organische Verbindungen wie 1: n-Octan, 2: Ethylamin, 3: n-Heptan, 4: Iodbenzol, 5: n-Pentan, 6: Dimethylsulfid, 7: 2,3-Dimethylbutan, 8: Acetylen.

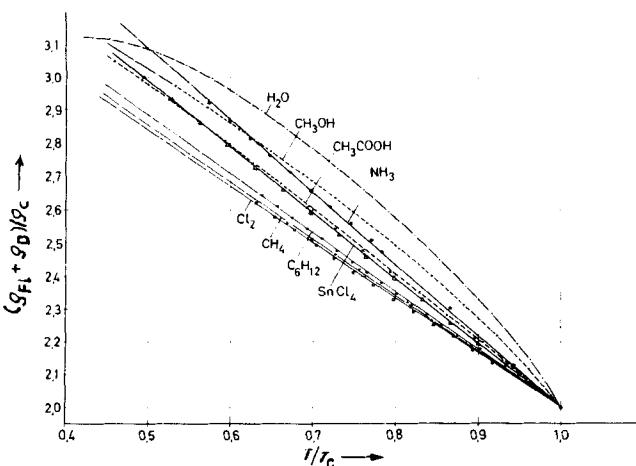


Abb. 5. Merkliche Abweichungen von Gl. (3) treten nur bei Stoffen mit H-Brücken auf.

Die Beziehung (3) entspricht nicht dem Theorem der korrespondierenden Zustände, sondern  $\rho_0/\rho_c$  steigt langsam mit

$T_c^{[7]}$  – also mit der Größe der zwischenmolekularen Kräfte – an<sup>[4]</sup> (Abb. 6). Für organische Dämpfe, deren kritische Temperatur im allgemeinen  $T_c > 500\text{ K}$  ist, gilt:  $3.9 < \rho_0/\rho_c < 4$ .

Dem van-der-Waals-Modell mit  $V_c = 3b$  kommt  $\text{H}_2$  mit  $\rho_0/\rho_c = 2.84$  am nächsten. In diesem Fall wäre bei  $T_c$  der mittlere Abstand nächster Nachbarn  $d_c = \sqrt[3]{3} d_0 = 1.44 d_0$ , das 1.44fache der dichtesten Packung. Wie Abbildung 7 verdeutlicht, sind die mittleren Abstände  $d$  im ganzen Flüssigkeitsbereich bis zu  $T_c$  von den Abständen im Kristall nicht sehr verschieden, so daß unser Modell, die Flüssigkeit bis  $T_c$  als dicht gepackte Schmelze zu betrachten, sinnvoll erscheint. Im Löchermodell wären die Abstände erster nächster Nachbarn noch kleiner als in Abbildung 7.

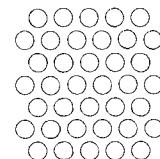


Abb. 7. Zweidimensionales  $\text{H}_2$ -Modell für mittlere Teilchenabstände  $d_c$  am kritischen Punkt.

Das Ansteigen der extrapolierten Nullpunkttdichte  $\rho_0/\rho_c$  mit  $T_c$  ist in Abbildung 8 an Edelgasen mit sehr verschiede-

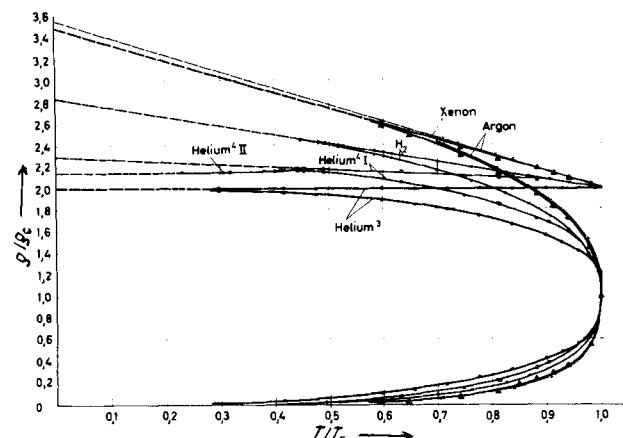


Abb. 8.  $\rho/\rho_c = f(T/T_c)$ ; für  ${}^3\text{He}$  und  ${}^4\text{He}(\text{II})$  ist  $\rho_{\text{Fl}} + \rho_D$   $T$ -konstant. Gibt es nur Löcher, kein Schwingungsvolumen?

nen  $T_c$ -Werten demonstriert. Hier zeigt sich die Besonderheit, daß für die Isotope  ${}^3\text{He}$  und  ${}^4\text{He}(\text{II})$  unterhalb des Lambda-punktes  $\rho_0/\rho_c$  sehr nahe bei 2 liegt (für  ${}^3\text{He}$  bei 1.9934). Das bedeutet, daß die Dichteänderung der idealen Flüssigkeit ( $\rho_{\text{Fl}} + \rho_D$ ) in diesem Fall beinahe Null ist. In unserem Modell heißt dies: Es gibt kein Schwingungsvolumen, jede Temperatursteigerung bewirkt nur eine Erhöhung der Zahl der Lochfehlstellen! Als Ursache ist die beim Helium relativ zur Tiefe des zwischenmolekularen Potentials  $[(Z/2)(3/2)R T_c]$  ungewöhnlich hohe Nullpunktenergie  $E_0$  der zwischenmolekularen Freiheitsgrade<sup>[19]</sup> zu diskutieren:

	$\frac{3}{2} R T_c [\text{cal/mol}]$	$E_0 [\text{cal/mol}]$ [9]	$2 E_0/Z [\text{cal/mol}]$
${}^3\text{He}$	10		
${}^4\text{He}$	14	50–60	8.3–10

[\*] Dieser schwache Anstieg entspricht dem sehr ähnlichen Anstieg des kritischen Koeffizienten  $s = RT_c/P_c V_c$  mit  $T_c$  und der geringen Variation von  $x_F(T/T_c)$  und  $P\Delta V/RT_c$  mit  $T_c$ ! [7].

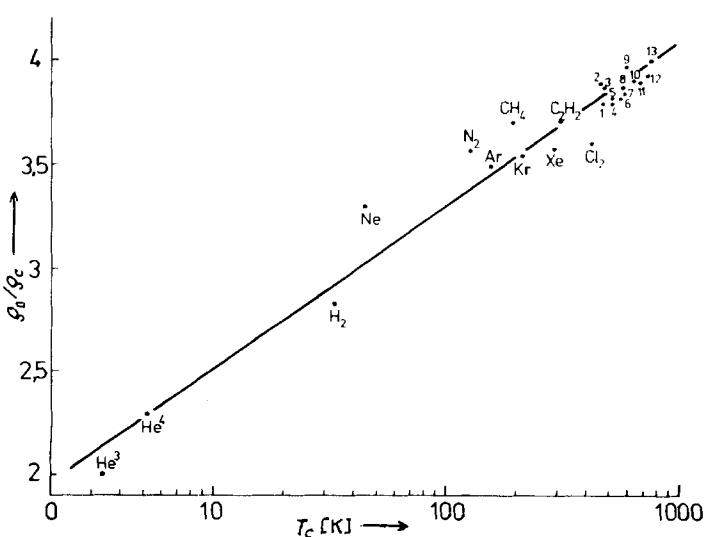


Abb. 6. Abweichungen vom Theorem der korrespondierenden Zustände,  $\rho_0/\rho_c$  steigt bei zunehmenden Werten der kritischen Temperatur allmählich an (Abszisse mit logarithmischer Skala!). 1: 2-Methylbutan, 2: Diethylether, 3: n-Pentan, 4: Dimethylsulfid, 5: 2,3-Dimethylbutan, 6: Cyclohexan, 7: Trichloromethan, 8: Benzol, 9: Zinn-tetrachlorid, 10: Chlorbenzol, 11: Brombenzol, 12: Iodbenzol, 13: Naphthalin.

In der letzten Spalte ist  $E_0$  mit der Koordinationszahl  $Z$  erstmächerster Nachbarn auf die Paarzahl  $Z/2$  korrigiert, um diesen Wert mit dem Paarpotential  $\frac{3}{2} \cdot R T_c$  vergleichen zu können. Eine Anregung thermischer Schwingungen im zwischenmolekularen Potential kann daher bald zu einer „Dissoziation“ von Aggregaten führen.

### 3. Zwischenmolekulares Paarpotential

Sofern das Paarpotential  $E_{\text{pot}}$  der zwischenmolekularen Kräfte und die Anordnung der Nachbarn bekannt sind, sollte es prinzipiell möglich sein, die kalorischen Flüssigkeitseigenschaften abzuschätzen. Können wir das Paarpotential für neue Stoffe abschätzen?

Der erste und einfachste Hinweis auf  $E_{\text{pot}}$  war die sogenannte Sutherland-Konstante  $C$ , mit der die Temperaturabhängigkeit der gaskinetischen Stoßquerschnitte  $\sigma_T$  beschrieben werden kann:

$$\sigma_T^2 = \sigma_0^2 \left( 1 + \frac{C}{T} \right) \quad (4)$$

Nach Sutherland<sup>[10]</sup> gilt bei direkter Berührung zweier Teilchen:

$$-C = \frac{2}{3R} E_{\text{pot}} ; -E_{\text{pot}} = \frac{3}{2} R C \quad (5)$$

Bei einigen, insbesondere bei schwach polaren Stoffen werden geringe Abweichungen von der Linearität nach Gl. (4) beobachtet. Wir haben deshalb für alle Stoffe, deren gaskinetische Stoßquerschnitte in einem hinreichend großen Temperaturbereich bekannt sind<sup>[11]</sup>, die  $C$ -Werte nochmals bestimmt und zwar einheitlich möglichst in der Nähe von  $T_c$ . Wie Abbildung 9 zeigt, wird für die meisten Stoffe der empirische Zusammenhang

$$C \approx 1.2 T_c \quad (6)$$

gefunden. Also gilt nach Gl. (5) und (6) näherungsweise:

$$-E_{\text{pot}} = \frac{3}{2} R C = 1.2 \frac{3}{2} R T_c = f' \frac{3}{2} R T_c \quad (7)$$

Nach dieser einfachen Relation kann das Paarpotential aus  $T_c$  abgeschätzt werden. Da nach der Guldberg-Regel die Siedetemperatur  $T_b$  etwa gleich  $\frac{2}{3} T_c$  und nach der Lorenz-Regel die Schmelztemperatur  $T_m$  etwa gleich  $\frac{2}{3} T_b = (\frac{2}{3})^2 T_c$  ist, bietet Gl. (7) die Begründung dafür, warum sich Stoffe mit gutem Erfolg durch  $T_b$  und  $T_m$  charakterisieren lassen. Mit  $3RT_c/2 = E_{\text{kin}}$  bei  $T_c$  erinnert Gl. (7) an die Kepler-Gesetze der Planetenbewegung, nach denen sich ein Stoßpaar für  $|E_{\text{kin}}| > |E_{\text{pot}}|$  in einer Hyperbel- und für  $|E_{\text{kin}}| < |E_{\text{pot}}|$  in einer Ellipsenbahn bewegt. Unterhalb  $T_c$  findet bei genügender Dichte Kondensation zu beständigen Aggregaten statt.

Ein Faktor der Größenordnung 1.2 tritt häufig bei gaskinetischen Ableitungen unter Vernachlässigung der Geschwindigkeitsverteilung – wie auch im Falle von Gl. (5) – auf<sup>[12]</sup>.

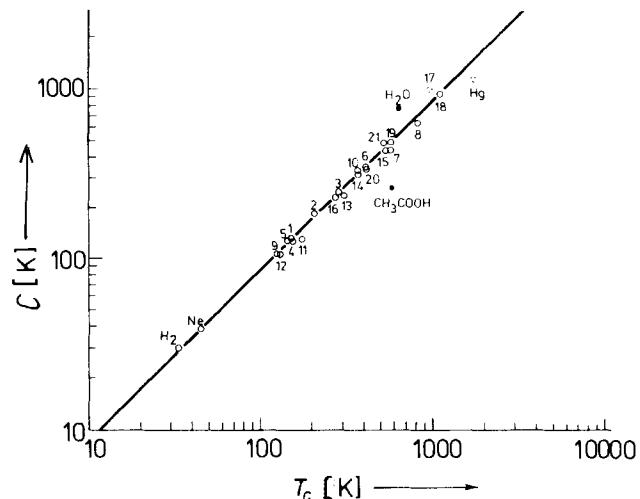


Abb. 9. Sutherland-Konstante  $C$  und kritische Temperatur  $T_c$ . Für die meisten Stoffe gilt  $C \approx 1.2 T_c$  (empirisch). Daher ist  $T_c$  ein Maß für das zwischenmolekulare Paarpotential. 1: Ar, 2: Kr, 3: Xe, 4: O<sub>2</sub>, 5: F<sub>2</sub>, 6: Cl<sub>2</sub>, 7: Br<sub>2</sub>, 8: I<sub>2</sub>, 9: N<sub>2</sub>, 10: H<sub>2</sub>S, 11: NO, 12: CO, 13: CO<sub>2</sub>, 14: COS, 15: CS<sub>2</sub>, 16: SiH<sub>4</sub>, 17: HgCl<sub>2</sub>, 18: HgBr<sub>2</sub>, 19: SnCl<sub>4</sub>, 20: NH<sub>3</sub>, 21: CH<sub>3</sub>OH.

Diese Abschätzung von  $E_{\text{pot}}$  aus  $C$  und  $R T_c$  wird dadurch gestützt, daß nach van der Waals

$$\frac{a}{3b} = \frac{a}{V_c} = \frac{9}{8} R T_c = 1.12 R T_c$$

aber empirisch

$$\frac{a}{3b} \approx \frac{3}{2} R C$$

gefunden wird. Ist  $T_c$  nicht bekannt, so kann sein Wert aus  $T_b$ ,  $T_m$  oder aus Gruppeninkrementen<sup>[7,8]</sup> abgeschätzt werden.

### 4. Verdampfungswärme

Anhand des Löchermodells läßt sich auf einfache Weise die Verdampfungswärme  $L_V$  eines Stoffes bei konstantem Volumen berechnen;  $L_V$  ergibt sich aus  $\Delta H$  bei konstantem Druck:

$$L_V = \Delta H - P \Delta V \quad (8)$$

Für  $T < T_b$  gilt  $P \Delta V = RT$ . Für  $T > T_b$  muß  $\Delta V$  aus gemessenen Dichten errechnet werden; für organische Dämpfe kann  $\Delta V$  aus einem (reduzierten) Diagramm  $P \Delta V / R T_c = f(T/T_c)$  abgeschätzt<sup>[7]</sup> oder mit einer Näherungsformel ermittelt werden<sup>[7]</sup>.

Für  $L_V$  ergibt sich nach dem Löchermodell:

$$L_V = \frac{Zf}{2} R \left( \frac{3}{2} T_c - T \right) (1 - 2x_F) \quad (9)$$

*Herleitung:* Die potentielle Energie zwischen  $Z$  erstmächersten Nachbarn ist nach Gl. (7):

$$-\frac{Z}{2} E_{\text{pot}} = \frac{3Z}{4} R T_c f'$$

Bei hohen Temperaturen und endlicher Lochfehlstellenkonzentration ist für  $Z$  eine Korrektur erforderlich:

$$Zf'(1 - x_F)$$

Zusätzlich kann der Einfluß der fernen Nachbarn durch einen Faktor  $f''$  (von höchstens 1.2<sup>[\*]</sup>) berücksichtigt werden<sup>[2]</sup>. Wir ziehen die Faktoren  $f'$  und  $f''$  zu  $f$  zusammen und schreiben für die potentielle Energie der anziehenden Kräfte, die bei Verdampfung ins Vakuum als Wärme zuzuführen ist:

$$\frac{3}{4} R T_c f Z (1 - x_F)$$

Nun ist zu beachten, daß die Molwärme (molare Wärmekapazität) aller Flüssigkeiten gegenüber dem Dampf infolge zwischenmolekularer Freiheitsgrade erhöht wird. Es hat sich – soweit experimentelle Daten vorliegen – bewährt, diesen Wärmeinhalt der zwischenmolekularen Freiheitsgrade durch

$$\frac{fZ}{2} (1 - x_F) R T \quad (10)$$

auszudrücken, wobei für jedes Molekülpaar ein zwischenmolekularer Freiheitsgrad vorausgesetzt wird. Dieser Anteil steht beim Verdampfen wieder zur Verfügung, er ist also bei der Berechnung von  $L_V$  von der potentiellen Energie abzuziehen:

$$L'_V = \frac{Zf}{2} R \left( \frac{3}{2} T_c - T \right) (1 - x_F) \quad (11)$$

Der Vergleich mit experimentellen Daten zeigt für  $T < T_b$  eine gute Übereinstimmung, die bei höheren Temperaturen im Sinne zu hoher Werte abnimmt. Nach Gl. (11) wird  $L'_V$  für Verdampfung ins Vakuum berechnet; für  $T > T_b$  können aber die Dampfdrücke auf 100 atm und mehr ansteigen, so daß in dem realen Gas noch Reste zwischenmolekularer Kräfte erhalten bleiben. Bei Verdampfung in den realen Gaszustand mit der Teilchenkonzentration  $x_F$  (gleich der Lochfehlstellenkonzentration in der Flüssigkeit) entspricht dies einer potentiellen Energie im realen Dampf vom Betrage:

$$\frac{Zf}{2} R \frac{3}{2} T_c x_F$$

Diesen Anteil müssen wir von Gl. (11) als nicht erforderlich abziehen. Den Wärmeinhalt zwischenmolekularer Freiheitsgrade im realen Gas

$$\frac{Zf}{2} R x_F T$$

haben wir in Gl. (11) zuviel abgezogen, er muß also addiert werden; insgesamt ist von  $L'_V$  die Energie zu subtrahieren, die gegen zwischenmolekulare Kräfte bei Überführung vom realen Gas ins Vakuum aufzubringen wäre:

$$\frac{Zf}{2} R \left( \frac{3}{2} T_c - T \right) x_F$$

Dabei erhalten wir aus Gl. (11) schließlich Gl. (9).

[\*] Nach Eucken hängt  $f''$  vom Abstandsexponenten  $n$  in  $E_{pot} = f(1/r^n)$  ab:  $f''(n=6)=1.204, f''(n=12)=1.01$  [12].

**Prüfung:** Bei tiefen Temperaturen sollten nach Gl. (9) die Werte für  $L_V$  einer Geraden entsprechen, deren Abszissenabschnitt geteilt durch die Steigung den Wert  $3 T_c/2$  ergibt. Dies trifft in allen Fällen, in denen genügend experimentelle Daten für  $L_V$  erhältlich sind, zu (Abb. 10). Für das Faktorenprodukt  $fZ$  war ein Betrag von ca. 14 zu erwarten<sup>[1]</sup>. Wir fanden folgende Werte für  $fZ$ :  $(C_2H_5)_2O$  14.5, Naphthalin 14.36,  $C_6H_5Cl$  14.4,  $C_6H_5I$  13.8,  $NH_3$  13.8,  $C_6H_5Br$  12.88,  $C_6H_6$  12.82,  $CCl_4$  12.4 und  $HCl$  10.1. Dieses Ergebnis ist sehr befriedigend; es bedeutet, daß unser Modell selbst für relativ große nichtlineare Moleküle wie Naphthalin und noch polare Moleküle wie  $HCl$  verwendet werden kann.

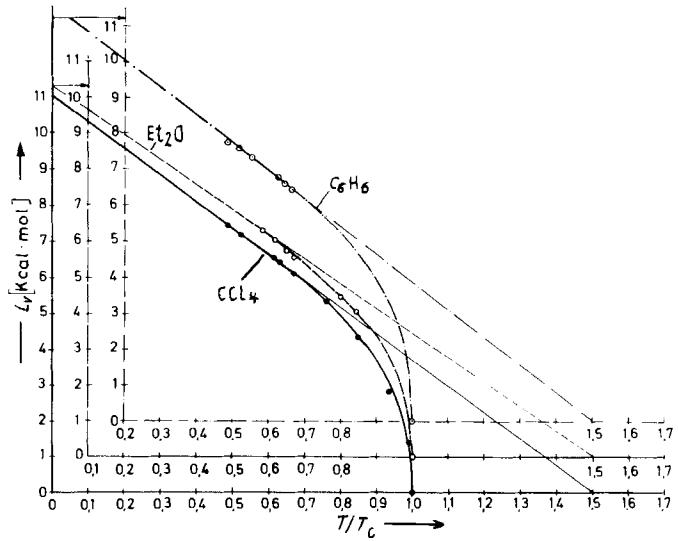


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärmen  $L_V$ .

Die aus Gl. (9) für niedrige Temperaturen zufordernde Gerade sollte die Abszissenachse für  $L_V = 0$  bei  $3 T_c/2$  schneiden (Abb. 10). Die Werte von  $L_V/(1 - 2x_F)$  liegen auch auf den Geraden der Abbildung 10 innerhalb der Meßgenauigkeit von  $L_V$ . Für unpolare Moleküle können wir also angeben:  $12 < fZ < 14.5$ . Die Bestimmung von  $fZ$  ist sehr genau möglich, da sie durch zwei unabhängige Größen – Steigung und Achsenabschnitt – kontrolliert werden kann.

Abbildung 11 zeigt das interessante Ergebnis, daß anhand der Faktoren  $fZ$ , die ein Maß für die Art der Packung sind, Abweichungen vom Theorem der korrespondierenden Zustände erfaßt werden können. Wir erhalten mit  $L_V/fZ \approx f(T/T_c)$  eine allgemein gültige Beziehung. Durch Messung von  $L_V$  bei einer Temperatur läßt sich für einen unbekannten Stoff der Wert  $fZ$  abschätzen und damit die Verdampfungswärme für alle Temperaturen angeben. In der Fehlerbreite von 12 bis 14.5, also von 20%, sind auch ohne jede Messung Verdampfungswärmen abschätzbar, wenn nur  $T_c$  bekannt ist.

Gl. (9) führt nicht nur zur Trouton-Regel für  $L_V/T_b$  oder  $\Delta H/T_b \approx 20 \text{ cal/mol}$ , sondern macht auch die Streuung um diesen Wert plausibel, deren Gründe wiederum in dem Packungsfaktor  $fZ$  liegen. Wir erhalten<sup>[5, 7]</sup> aus Gl. (9) für

$$12 < fZ < 14.5 \\ 17 < \Delta H/T_b < 20$$

[\*] Bei dichtester Kugelpackung ist  $Z = 12$ . Im flüssigen Zustand gilt wegen des Volumensprungs beim Schmelzen (20%)  $Z = 0.8 \cdot 12 = 9.6$  und  $9.6 \cdot f = 9.6 \cdot 1.2 \cdot 1.2 = 13.8 = f \cdot Z$ .

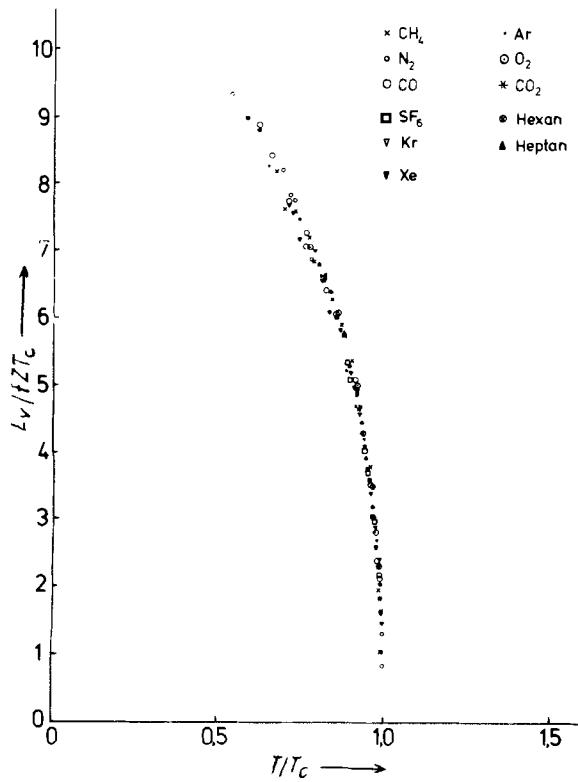


Abb. 11.  $L_v/fZ T_c$  erfüllt das Theorem der übereinstimmenden Zustände und ist zur Abschätzung unbekannter Verdampfungswärmen  $L_v$  geeignet.

Abweichungen hiervon treten nur bei He, Ne und H<sub>2</sub> auf<sup>[7]</sup>, was sich durch relativ hohe Nullpunktenergien  $E_0$  erklärt; für diese Fälle ist die Trouton-Regel zu modifizieren:  $17 < (\Delta H + E_0)/T_b < 20$  cal/mol<sup>[5]</sup>.

## 5. Dampfdruckgleichung

Die Leistungsfähigkeit von Gl. (9) ist an zwei weiteren, bisher schwer verständlichen Tatsachen demonstrierbar:

1. Aus der thermodynamischen Beziehung für den Dampfdruck  $P$ :

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{\Delta V} = \frac{L_v + P \cdot \Delta V}{T \cdot \Delta V} \quad (12)$$

lässt sich als Näherung ableiten

$$\ln P = -\frac{\Delta H'}{RT} + \text{const} \quad (13)$$

wobei  $\Delta H'$  über weite  $T$ -Bereiche konstant und nicht identisch ist mit dem eigentlich zu erwartenden  $T$ -abhängigen

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT$$

Mit

$$\Delta U_0 = \frac{3fZ}{4} RT_c \quad (14)$$

der Verdampfungswärme bei  $T=0$  kann man Gl. (9) umformen:

$$L_v = \left( \Delta U_0 - \frac{fZ}{2} R T \right) (1 - 2x_F) \quad (15)$$

Weiter gilt mit Gl. (2):

$$(1 - 2x_F) = \frac{\rho_{FI} + \rho_D - 2\rho_D}{\rho_{FI} + \rho_D} = \frac{\rho_{FI} - \rho_D}{\rho_{FI} + \rho_D} \quad (16)$$

$$\Delta V = M \left( \frac{1}{\rho_D} - \frac{1}{\rho_{FI}} \right) = M \frac{(\rho_{FI} - \rho_D)}{\rho_{FI} \cdot \rho_D} \quad (17)$$

Aus Gl. (12) und Gl. (14) bis (17) folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial T} &= \left( \Delta U_0 - \frac{fZ}{2} R T \right) \frac{(\rho_{FI} - \rho_D)}{(\rho_{FI} + \rho_D)} \cdot \frac{\rho_{FI} \cdot \rho_D}{TM(\rho_{FI} - \rho_D)} + \frac{P}{T} \\ &= \left( \Delta U_0 - \frac{fZ}{2} R T \right) \frac{\rho_{FI} \cdot \rho_D}{(\rho_{FI} + \rho_D)} \cdot \frac{1}{TM} + \frac{P}{T} \end{aligned}$$

$$\text{mit } \rho_{FI} \gg \rho_D \quad \text{und} \quad \frac{\rho_D}{M} = \frac{1}{V_D} \approx \frac{P}{RT}$$

$$\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta U_0}{RT^2} - \frac{fZ}{2RT} + \frac{1}{T}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta U_0}{RT} - \left( \frac{fZ}{2} - 1 \right) \ln T + \text{const} \quad (18)$$

$$\ln P \approx -\frac{\Delta U_0}{RT} + \text{const} \quad (19)$$

Dies entspricht der bewährten Gl. (13) und zeigt, daß dort  $\Delta U_0$  auftritt, also eine  $T$ -unabhängige Größe.

Mit Gl. (18) haben wir auch die verbesserte empirische Dampfdruckgleichung von *Kirchhoff, Hertz, Dupré*<sup>[13]</sup> und *Nernst*<sup>[14]</sup> mit dem charakteristischen Summanden  $a \ln T$  abgeleitet.

2. Empirisch hat sich eine reduzierte Dampfdruckgleichung

$$\ln \frac{P}{P_c} = G \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right) \quad (20)$$

bewährt, wobei *Nernst*<sup>[14]</sup> aus der stoffabhängigen Konstante  $G$  auf das Versagen des Theorems der übereinstimmenden Zustände schloß. Schreiben wir Gl. (19) für  $T_c$  und  $P_c$  und subtrahieren diese Gleichung von der allgemeinen Gleichung (19), so erhalten wir

$$\ln \frac{P}{P_c} = -\frac{\Delta U_0}{RT_c} \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right) \quad (21)$$

und unter Berücksichtigung von Gl. (14) schließlich

$$\ln \frac{P}{P_c} = -\frac{3}{4} fZ \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right) \quad (22)$$

Dies ist gleichbedeutend mit Gl. (20) und zeigt, daß die stoffspezifische Konstante  $G$  durch die Packungsdichte  $fZ$  gegeben ist. Der Korrekturfaktor  $fZ$  für das Theorem der übereinstimmenden Zustände läßt uns die Flüssigkeitseigenschaften besser verstehen.

## 6. Oberflächenenergie $U_\sigma$

### 6.1. $U_\sigma$ nach dem Löchermodell

Die Oberflächenspannung  $\sigma$  wird definiert als die Energie, die zur Vergrößerung der Oberfläche um  $1 \text{ cm}^2$  erforderlich ist. Da die Zahl der Moleküle pro  $1 \text{ cm}^2$  stoff- und temperaturabhängig ist, muß für Strukturdiskussionen die molare Oberflächenspannung  $\sigma_M$  verwendet werden<sup>[15, 16]</sup>.

$$\sigma_M = N_A^{1/3} V^{2/3} \sigma \quad (23)$$

$\sigma_M$  ist als isotherm gemessene Arbeit eine freie Energie, die Oberflächenenthalpie  $H_\sigma$  kann aus ihr mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnet werden:

$$H_\sigma = \sigma_M - T \frac{\partial \sigma_M}{\partial T} \quad (24)$$

$H_\sigma$  unterscheidet sich im allgemeinen nur sehr wenig von  $U_\sigma$ , der Oberflächenenergie.

Abbildung 12 zeigt, daß  $U_\sigma$  für alle nicht stark polaren Stoffe bis etwa  $T/T_c < 0.9$  temperaturunabhängig ist. Einstein<sup>[17]</sup> hat daraus irrtümlich geschlossen, die Molwärme an der Oberfläche sei Null. Richtig muß es jedoch heißen: Der Unterschied der Molwärmen von Oberfläche und Flüssigkeitsinnerem ist Null. Daraus folgt, daß der Verlust zwischenmolekularer Freiheitsgrade an der Oberfläche durch Translation ersetzt wird.

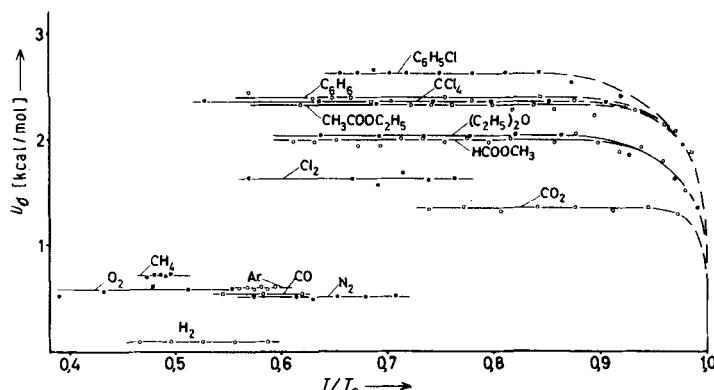


Abb. 12. Die Oberflächenenergie  $U_\sigma$  ist für alle unpolaren oder schwach polaren Flüssigkeiten bis etwa  $T/T_c < 0.9$   $T$ -konstant.

In früheren Arbeiten<sup>[15]</sup> wurde oft die um  $\partial V^{2/3}/\partial T$  fehlerhafte Relation

$$U'_\sigma = N_A^{1/3} V^{2/3} \left[ \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right]$$

benutzt und so die gute Temperaturkonstanz von  $U_\sigma$  übersehen.

Bezeichnet man die Koordinationszahl an der Oberfläche mit  $X$ , so wäre nach unserem Flüssigkeitsmodell zu erwarten:

$$U_\sigma = f(Z-X) \frac{3}{4} RT_c \quad (25)$$

Abbildung 13 bestätigt die gute Proportionalität von  $U_\sigma$  und  $T_c$  in einem sehr großen Bereich kritischer Temperaturen. Bei Stoffen mit sehr kleinem  $T_c$  tritt wieder die verständliche Abweichung in Höhe von  $E_0/3$  auf.

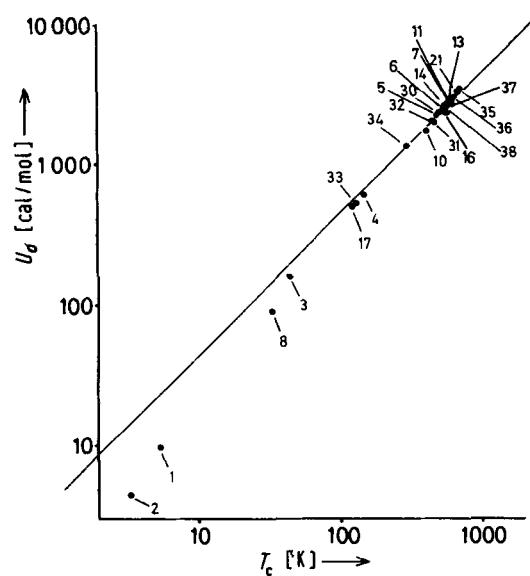


Abb. 13. Die Oberflächenenergie  $U_\sigma$  für  $T/T_c < 0.9$  ist proportional zu  $T_c$ . 1:  ${}^4\text{He}$ , 2:  ${}^3\text{He}$ , 3: Ne, 4: Ar, 5: n-Hexan, 6: Benzol, 7: Toluol, 8:  $\text{H}_2$ , 10:  $\text{Cl}_2$ , 11:  $\text{o-Xylol}$ , 12:  $\text{m-Xylol}$ , 13:  $\text{p-Xylol}$ , 14: Cyclohexan, 16:  $\text{CCl}_4$ , 17:  $\text{N}_2$ , 21: Anilin, 30: Ethylacetat, 31: Methylformiat, 32: Diethylether, 33: CO, 34:  $\text{CO}_2$ , 35:  $N,N$ -Dimethylanilin.

Aus  $4 U_\sigma/3 RT_c$  erhält man für die meisten Stoffe  $fZ = 2.85^{[15]}$ . Bei dichtester Kugelpackung wäre  $X=9$  und  $Z-X=3$ . Wir können also anhand des Löchermodells unbekannte Oberflächenspannungen abschätzen:

$$\sigma_M = U_\sigma + T \frac{\partial \sigma_M}{\partial T} = 2.85 \frac{3}{4} R(T_c - T) \quad (26)$$

und damit nach Gl. (23) auch  $\sigma$ . Hiermit ist auch die empirische Eötvös-Regel abgeleitet, die anstelle  $f(Z-X)^{3/4} = 2.85 \cdot 3/4 = 2.14$  einen um 2.1 schwankenden Wert fand. Abweichungen von dieser Regel lassen sich wiederum durch die Packungsdichte ( $Z-X$ ) erklären. Bei Stoffen mit H-Brückenbindungen tritt für  $U_\sigma = f(T)$  ein Maximum auf, das quantitativ mit dem Orientierungsfehlstellenmodell gedeutet werden kann<sup>[2, 18, 19]</sup>.

### 6.2. Die Temperaturabhängigkeit von $U_\sigma$ für $T/T_c > 0.9$

Nach dem Löchermodell wäre eine Temperaturabhängigkeit von  $U_\sigma$  für  $T/T_c > 0.85$  aufgrund des Faktors  $(1-2x_F)$  zu erwarten. Dieser Term beschreibt die experimentell gefundene Abnahme von  $U_\sigma$  bei steigender Temperatur jedoch nur ungefähr, er ist zu groß. Der Einfluß der Temperatur läßt sich besser durch einen Faktor  $(1-4x_F)$  in Gl. (25) wiedergeben. Gründe hierfür sind möglicherweise eine höhere Lochfehlstellenkonzentration an der Oberfläche oder eine höhere Dampfkonzentration in Grenzschichtnähe.

### 6.3. Der Stefansche Satz

Als sogenannten Stefanschen Satz verstand man irrtümlich den Erwartungswert  $L_V/U_\sigma = 2$ . Gefunden wurden für diesen Quotienten bei Raumtemperatur Werte von 3 bis 4, die aber falsch gedeutet wurden<sup>[15, 20]</sup>.

Nach Gl. (9) und (25) ist der Stefansche Quotient eine Temperaturfunktion<sup>[15]</sup>:

$$\frac{L_V}{U_\sigma} = \frac{Z \left( \frac{3}{2} T_c - T \right) (1 - 2x_F)}{(Z - X) \frac{3}{2} T_c (1 - 4x_F)} \quad (27)$$

Genau diese  $T$ -Funktion (27) und ihr Grenzwert

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{L_V}{U_\sigma} = \frac{Z}{Z - X} = 4$$

werden experimentell erhalten.

## 7. Berechnung der Enthalpie

In zweiter Näherung kann versucht werden, auch die Enthalpien  $H_D$  und  $H_{Fl}$  für den Dampf bzw. für die Flüssigkeit bei Sättigungsbedingungen zu berechnen. Ausgehend von den bisher erörterten Überlegungen ist dies leicht möglich. Eine höhere Genauigkeit wird erreicht, wenn man beachtet, daß die Translationsfreiheitsgrade im flüssigen Zustand entfallen. Erstaunlich gute Übereinstimmung erhielten wir mit den Formeln (28) und (29).

$$H_D = \frac{fZ}{2} \cdot \frac{3}{2} RT_c (1 - x_F) + \frac{fZ}{2} RT x_F + \int_0^T C_V dT - \frac{3}{2} RT x_F + P V_D \quad (28)$$

Die einzelnen Summanden in Gl. (28) haben folgende Bedeutung:

- 1a: Verdampfung gegen die potentielle Energie bei  $T=0\text{ K}$ ;
- 1b: Summand 1a mal  $x_F$  wird beim realen Gas wieder frei;
- 2: Wärmeinhalt der zwischenmolekularen Freiheitsgrade;
- 3: Wärmeinhalt der innermolekularen Freiheitsgrade plus Translation;
- 4: Rückgang der Translationsfreiheitsgrade infolge Assoziation;
- 5: Druck-Volumen-Korrektur der inneren Energie.

$$H_{Fl} = \frac{fZ}{2} \cdot \frac{3}{2} RT_c x_F + \frac{fZ}{2} RT (1 - x_F) + \int_0^T C_V dT - \frac{3}{2} RT (1 - x_F) + P V_{Fl} \quad (29)$$

Die Bedeutung der Summanden ist analog zu Gl. (28). Im vierten Term wird die Translationsenergie  $3 RT/2$ , die im dritten Term enthalten ist, abgezogen. Bei niedrigem  $T$  sind für  $H_D$  der erste und der dritte Summand am größten, für  $H_{Fl}$  der zweite Summand. Gl. (28) und (29) ergeben daher zusammen mit der auf  $0\text{ K}$  extrapolierten Geraden von  $L_V(1 - 2x_F)$  eine empfindliche Einengung der Fehlerbreite von  $fZ$ . Man kann ohne weiteres alle drei Größen  $H_D$ ,  $H_{Fl}$  und  $L_V$  mit einem Wert von  $fZ$  berechnen.

Die Abbildungen 14 und 15 weisen nach, daß Gl. (28) und (29) die experimentellen Daten<sup>[21]</sup> gut repräsentieren. Gl. (29) gibt in der Regel etwas zu kleine Werte für Stoffe mit niedrigem  $T_c$  wie Argon und Carbonmonoxid. Dies kann man mit der Annahme korrigieren, daß ein Translationsfreiheitsgrad in flüssigem Ar und CO erhalten bleibt – plausibel erscheint eine zusätzliche, in Phase verlaufende Bewegung von Aggregaten. Für diesen Fall sind anstelle des vierten Summanden in Gl. (29) der Term  $-\frac{1}{2} \cdot RT(1 - x_F)$  und analog in Gl. (28) der Term  $-\frac{1}{2} \cdot RT x_F$  zu setzen.

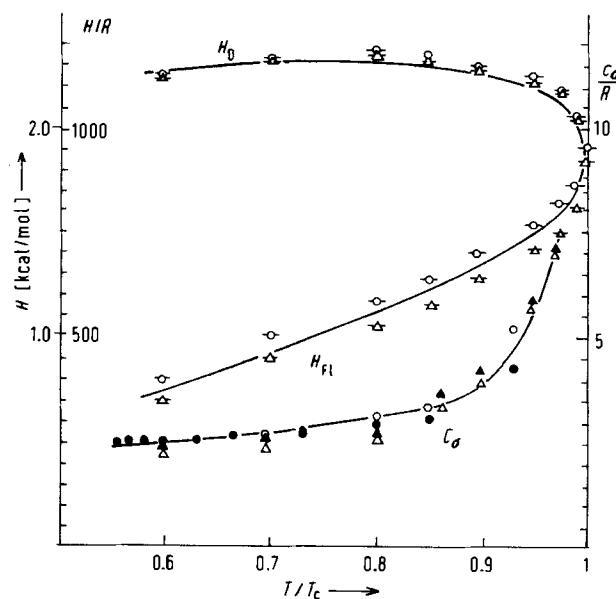


Abb. 14. Oben: Enthalpien für Sättigungsdampf  $H_D$  und gesättigte Flüssigkeit  $H_{Fl}$  von Argon; ausgezogene Kurve: experimentelle Werte [21],  $\cdots \Delta \cdots$ : berechnet nach Gl. (30),  $\cdots \circ \cdots$ : berechnet nach Gl. (28), (29) mit einem „Translationsfreiheitsgrad“. Unten: Molwärmen für gesättigte Flüssigkeit; experimentell [23]:  $\circ c_\alpha/R$ ,  $\bullet c_P/R$ ,  $\blacktriangle$ : berechnet nach Gl. (30),  $\triangle$ : berechnet nach Gl. (30) mit einem „Translationsfreiheitsgrad“.

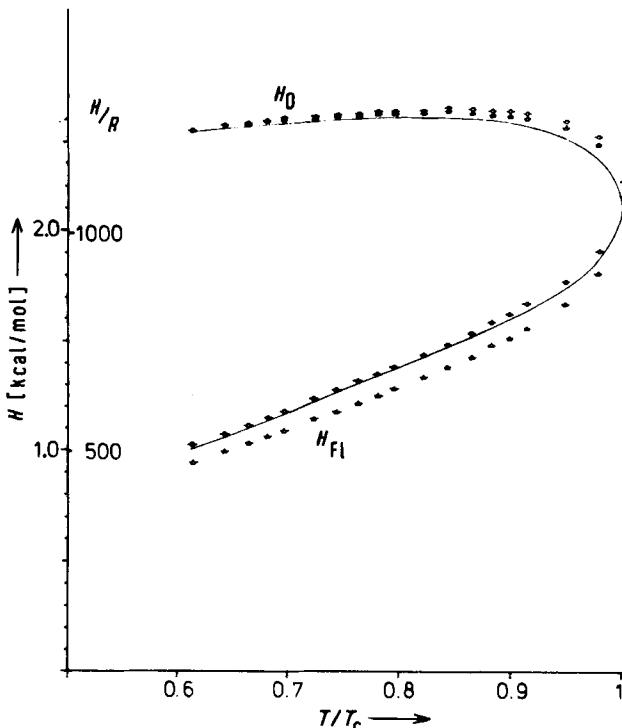


Abb. 15.  $H_D$  und  $H_{Fl}$  für Carbonmonoxid; ausgezogene Kurve: experimentelle Werte [21],  $\cdots \Delta \cdots$ : berechnet nach Gl. (28),  $\cdots \circ \cdots$ : nach Gl. (29).

Für Argon erhält man so mit  $fZ = 8.18$  die Verdampfungswärme  $L_V(T=0\text{ K}) = 1850\text{ cal/mol}$  in guter Übereinstimmung mit dem von Born aus dem Dampfdruck extrapolierten Wert  $1840\text{ cal/mol}$ <sup>[22]</sup>. Für Carbonmonoxid resultiert mit  $fZ = 9.525$  die Verdampfungswärme  $L_V(T=0\text{ K}) = 1900\text{ cal/mol}$ .

Solche Effekte stoßen bereits an die Fehlgrenze des Modells, das durch Berücksichtigung von Nullpunktenergie,  $P, V$ -Korrekturen etc. noch verfeinert werden kann. Die hier eingeführte Korrektur für eine „Translation“ in der Flüssigkeit macht sich besonders bei Edelgasen und Stoffen mit kleiner Molwärme und ohne Schwingungsanregung bemerkbar. Die Notwen-

digkeit dieser Korrektur ist auch an Formel (9) für  $L_V$  erkennbar. Die Gerade  $L_V/(1 - 2x_F)$  schneidet im Falle von Argon die Abszisse bei etwas höheren Werten als  $1.5 T/T_c$ , da aufgrund der Korrektur in Gl. (9) ein Faktor  $T(Z/2(f) - \frac{3}{2}) R$  zu fordern wäre [vgl.  $L_V = H_D - H_{FI}$  nach Gl. (28) und (29)].

## 8. Berechnung des zwischenmolekularen Anteils der Molwärme im kondensierten Zustand

Die Molwärme  $C_\sigma$  an der Sättigungslinie für die innere Energie  $U$  im flüssigen Zustand wird durch Gl. (30) ausgedrückt:

$$C_\sigma = \frac{dx_F}{dT} R \left[ \frac{fZ}{2} \frac{3}{2} T_c - \left( \frac{fZ}{2} - \frac{3}{2} \right) T \right] + R \left( \frac{fZ}{2} - \frac{3}{2} \right) (1 - x_F) + C_{V,id} \quad (30)$$

wobei  $C_{V,id}$  die Molwärme der molekularen Freiheitsgrade für das ideale Gas ist. Die Translation wurde durch den Summanden  $R 3(1 - x_F)/2$  für die Flüssigkeit korrigiert. Der Faktor hinter  $dx_F/dT$  entspricht der Geraden  $L_V/(1 - 2x_F)$ , vgl. Abschnitt 5.

In Abbildung 14 sind unten die für Argon nach Gl. (30) berechneten Werte von  $C_\sigma/R$  und die von Rowlinson<sup>[23]</sup> angegebenen experimentellen Werte aufgeführt. Auch in diesem Fall erhalten wir bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie, wenn wir in flüssigem Argon einen „Translationsfreiheitsgrad“ zulassen.  $dx_F/dT$  wurde aus Abbildung 2 entnommen.

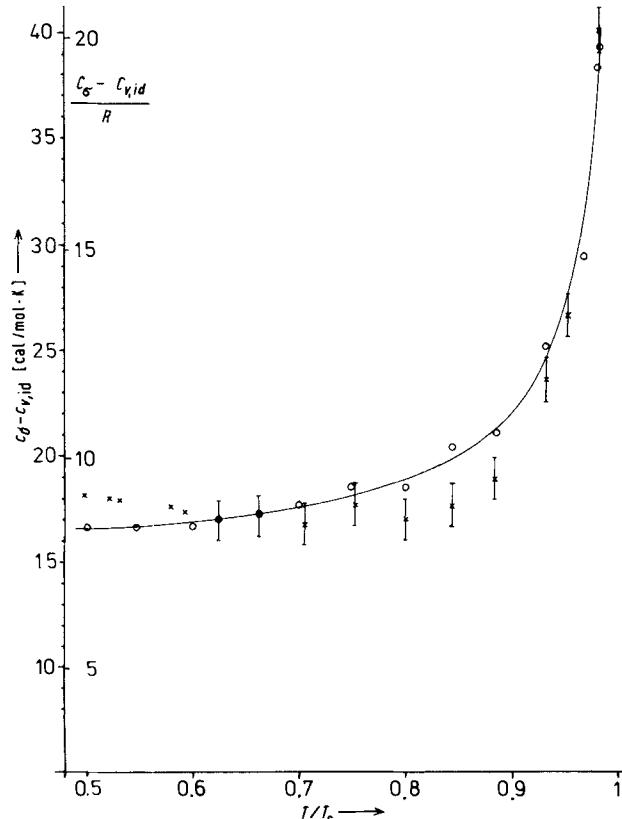


Abb. 16. Zwischenmolekularer Anteil der Molwärme von flüssigem Benzol bei Sättigungsbedingungen: experimentell:  $\times$  nach Rowlinson [23],  $\ddagger$  eigene Messungen,  $\circ$ : berechnet nach Gl. (30).

Um die Gültigkeit der Formel (30) auch für kompliziertere Moleküle mit temperaturabhängigen Molwärmeln ihres idealen Gaszustandes zu prüfen, haben wir in einem adiabatischen Hochtemperaturkalorimeter nach Calvet die Molwärme des Benzols längs der Sättigungslinie selbst gemessen. Abbildung 16 zeigt die Resultate. Auch in diesem Fall ist die Übereinstimmung experimenteller und berechneter ( $fZ = 13.5$ ) Werte befriedigend. Abweichungen bei niedrigem  $T/T_c$  können unter anderem auch davon herrühren, daß die 20 Schwingungsfrequenzen, mit denen die Werte von  $C_{V,id}$  nach Zeise<sup>[24, 25]</sup> berechnet wurden, durch zwischenmolekulare Kräfte etwas verschoben werden, so daß sich der oszillatorische Anteil der molekularen Molwärme geringfügig ändert. Eine Korrektur derartiger Effekte zweiter Ordnung übersteigt die Genauigkeit unseres Näherungsmodells. Wir hatten ursprünglich kaum erwartet, daß das zunächst an der Verdampfungswärme erprobte Modell sich noch auf die Enthalpien und deren Differentialquotienten  $C_\sigma$  anwenden läßt. Die erstaunlichen Erfolge verführen dazu, im Löchermodell mehr zu sehen als eine empirische Fiktion.

## 9. Ein eindimensionales Lennard-Jones-Modell

Das in den vorangehenden Abschnitten beschriebene Löchermodell ist leistungsfähiger als aufgrund der einfachen Annahmen erwartet werden konnte. Warum ist dies mit einem temperaturunabhängigen und somit abstandsabhängigen Paarpotential möglich? Im Modell wird nur bei hohen Temperaturen mit  $x_F$  eine  $T$ -Funktion verwendet. Das Wechselwirkungspotential variiert nach Lennard-Jones mit dem Molekülabstand  $r$  wie folgt:

$$E_{pot} = 4 \epsilon_0 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (31)$$

$E(\sigma) = 0$ ;  $\epsilon_0$ : Potentialminimum bei  $r = 1.122 \sigma$  ( $\sigma$  bezeichnet hier nicht die Oberflächenspannung, sondern den Abstand für  $E_{pot} = 0$ )

Zur Beantwortung der Frage diskutieren wir ein eindimensionales Lennard-Jones-Modell mit drei Teilchen auf einer Geraden; wir bestimmen die Summe der Lennard-Jones-Potentiale zweier im Abstand  $2r_0$  befindlicher Teilchen auf ein dazwischenliegendes drittes, das vom Mittelpunkt ihrer Verbin-

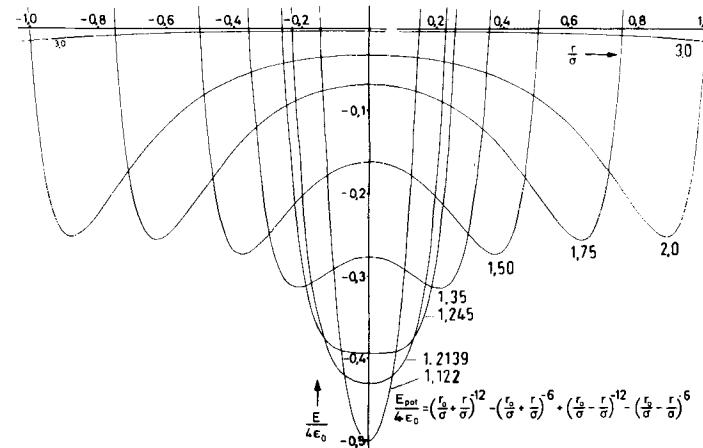


Abb. 17. Eindimensionales Lennard-Jones-Modell. Potential der Wechselwirkung zweier äußerer Teilchen mit einem auf der Verbindungslinie zwischen ihnen liegenden. Parameter: Abstand  $r_0/\sigma$  der äußeren Teilchen vom Zentrum. Abszisse: Lage des mittleren Teilchens in  $r/\sigma$ .

dungslinie den Abstand  $r$  hat;  $r_0$  und  $r$  werden in reduzierten allgemeinen Einheiten als Vielfache von  $\sigma$  gemessen. Parameter der in Abb. 17 gezeigten Rechenergebnisse sind die Abstände  $r_0/\sigma$ , die Abstände der beiden äußeren Teilchen vom Zentrum. Ordinate ist die Summe der Wechselwirkungsenergien zum dritten Teilchen in Einheiten von  $4\epsilon_0$ . Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Minima der Abbildung 17 (vgl. Text).

$r_0/\sigma$	entspricht bei $\text{CCl}_4$	Potentialminimum	Abstandsminimum äußeres Teilchen
1.122	$T = 0 \text{ K}$	$-2\epsilon_0$	$1.122\sigma$
1.2139	$T_m = 0.445 T_c$	$-1.72\epsilon_0$	$1.122\sigma$
1.245		$-1.57\epsilon_0$ (sehr flach)	1.2 bis $1.245\sigma$
ab 1.245		2 Minima	
1.26	$T_b = 0.63 T_c$		
1.35	$T = 0.83 T_c$	$-1.25\epsilon_0$	$1.14\sigma$
1.5	$T = 0.97 T_c$	$-1.088\epsilon_0$	$1.13\sigma$
1.75	$T = T_c$	$-1.022\epsilon_0$	$1.122\sigma$
1.8	$T > T_c$	$-1.016\epsilon_0$	$1.122\sigma$
2	$T > T_c$	$-1.007\epsilon_0$	$1.122\sigma$

In Spalte 2 von Tabelle 1 sind z. B. für  $\text{CCl}_4$  die Temperaturen angegeben, bei denen die aus den Dichten und der Annahme  $Z=12$  berechneten mittleren Molekülabstände den Werten der Spalte 1 entsprechen würden. Im Löchermodell wären die Abstände kleiner, für  $T_c$  etwa  $1.4\sigma$  und für  $T=0.83 T_c$  etwa  $1.32\sigma$ .

Die Interpretation der Tabelle 1 besagt: Etwa ab der Siedetemperatur  $T_b$ , oberhalb der im Löchermodell der Fehlstellenanteil größer als 1% wird, treten im eindimensionalen Lennard-Jones-Modell zwei Minima auf. Der Abstand dieser Minima zu einem äußeren Teilchen entspricht bis auf wenige Promille dem Abstand für das Minimum des Paarpotentials zwischen zwei Teilchen. Dieses Ergebnis verdeutlicht die Beobachtung, daß bei Röntgenstreudaten das Maximum für die erstmäischen Nachbarn kaum temperaturabhängig und deren Abstand nur wenig gegenüber dem Abstand im Kristall vergrößert ist.<sup>[\*]</sup> Die Tiefe des Potentialminimums liegt zwischen dem Wert  $\epsilon_0$  der Wechselwirkung mit einem erstmäischen Nachbarn und dem Wert  $2\epsilon_0$  für die Wechselwirkung mit zwei Nachbarn. Damit wird die durch Röntgenstreuung gefundene Abnahme von  $Z$  mit  $T$  verständlich, der Quotient dieser Energien entspricht der Lochfehlstellenzahl. Man kann die Tiefe des Potentialminimums so interpretieren, als ob im Abstand von  $1.122\sigma$  anstelle eines Nachbars ein Bruchteil von zwei Molekülen einwirkt. Da das Löchermodell unabhängig davon ist, ob Löcher von der Größe ganzer Moleküle oder mehrere Bruchteile „molekularer Löcher“ existieren, sind beide Beschreibungen äquivalent. Die Potentialtiefe bei  $1.122\sigma$  ist natürlich  $T$ -unabhängig für  $Z=1$  immer  $\epsilon_0$ . Das eindimensionale Modell von drei „Lennard-Jones-Teilchen“ würde einen höheren Lochfehlstellengehalt als unser Modell ergeben. Ein entsprechendes zweidimensionales Modell mit sechs erstmäischen Nachbarn gibt für das zentrale siebente Teilchen folgende relative Potentialminima (in Klammern Werte für  $r_0/\sigma$ ): 1 (1.122), 0.86 (1.214), 0.78 (1.245), 0.585 (1.35), 0.5 (1.42).

Mit steigenden  $T/T_c$ -Werten würde die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel zwischen den beiden Minima in Abbil-

[\*] Die Lage des Maximums zweitmäischen Nachbarn ist nach Röntgenstreudaten wie der Abstand zum zweiten Minimum in Abbildung 17 temperaturabhängig.

dung 17 zunehmen, aber auch die dafür verfügbare mittlere thermische Energie. Ein derartiger Platzwechsel ist auch mit der unsymmetrischen Verbreiterung der Paarverteilungsfunktion zu größeren Abständen als dem Maximum erstmäischen Nachbarn in Einklang.

Übrigens gilt eine zu Gl. (7) analoge Beziehung<sup>[23]</sup>:

$$\epsilon_0 = (1.25 \text{ bis } 1.4) RT_c$$

Nach Rowlinson<sup>[26]</sup> können für mehratomige Moleküle die Abweichungen vom Zentralkraftfeld durch einen Korrekturfaktor im Lennard-Jones-Potential berücksichtigt werden. Die Korrektur führt zu einem tieferen Potentialminimum. Es liegt nahe, daß der leichte Anstieg von  $f/Z$  in unserem Löchermodell mit der Molekülgöße hier seine Ursache hat. Mit diesem Korrekturfaktor können wir den Einfluß des Effektes auf die thermischen Eigenschaften erfassen. Auch das schwache Ansteigen von Größen wie  $\rho_0/\rho_c$  etc. dürfte auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein.

Das Lennard-Jones-Potential mit einem Anziehungsteil proportional zu  $1/r^6$  und einem Abstoßungsteil proportional zu  $1/r^{12}$  kann wie auch die chemischen Bindungskräfte<sup>[27]</sup> auf die Überlagerung von Coulomb-Potentialen von Punktladungen zurückgeführt werden. London<sup>[28]</sup> hat die von ihm quantenmechanisch berechneten Dispersionskräfte so interpretiert, daß bei zwischenmolekularer Wechselwirkung nicht die im statistischen Mittel resultierenden Symmetrien maßgebend sind, sondern daß selbst ein Argonatom die Annäherung an ein zweites als Wirkung von Punktladungen „merkt“. Ähnlich wie das Morse-Potential der homöoparen  $\text{H}_2$ -Bindung physikalisch durch Wechselwirkungen von zwei Dipolen in allen Details verstanden werden kann<sup>[27]</sup>, kann man die Dispersionskräfte mit einem Quadrupolmodell erklären. In Abbildung 18 ist die Coulomb-Wechselwirkung zweier Quadrapole – als Modell für He-Atome – mit dem Lennard-Jones-Potential verglichen. Aus der Richtungsquantelung im Feld des zweiten Atoms wird das Kippen der Quadrapole gegen die Kernverbindungsline abgeleitet. Wie Abbildung 18 zeigt, kann der mathe-

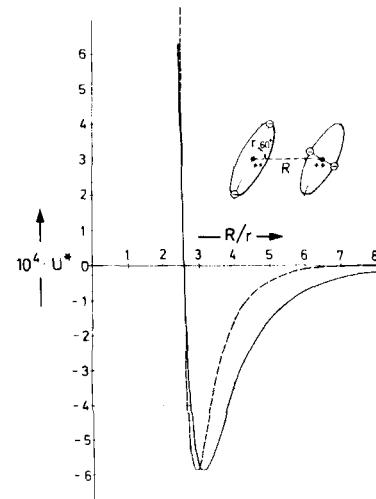


Abb. 18. --- Lennard-Jones-Potential; Coulomb-Potential zweier Quadrapole als Modell für He-He-Wechselwirkung.

matische Verlauf des Lennard-Jones-Potentials durch ein solches einfaches Modell gut wiedergegeben werden. Die anschauliche Deutung der Dispersionskräfte von London<sup>[28]</sup> wird dadurch gestützt.

## 10. Schmelzpunkt

### 10.1. Kooperative Deutung

Eine Schmelztemperatur  $T_m$  ohne  $T$ -Intervall ist nur durch kooperative Mechanismen deutbar<sup>[29, 40]</sup>. Das heißt: Die Energie  $U_F$  zur Erzeugung einer Fehlstelle muß von der Fehlstellenkonzentration abhängen, also vom Ordnungsgrad  $(1 - x_F)$ . Der einfachste Fall wäre eine lineare Abhängigkeit

$$U_F = U_{0F} + U_{1F}(1 - x_F) \quad (32)$$

Bresler<sup>[29]</sup> hat gezeigt, daß mit diesem Ansatz und dem Formalismus der statistischen Thermodynamik die in Abbildung 19 wiedergegebene  $T$ -Funktion für  $(1 - x_F)$  erhalten wird. Unter

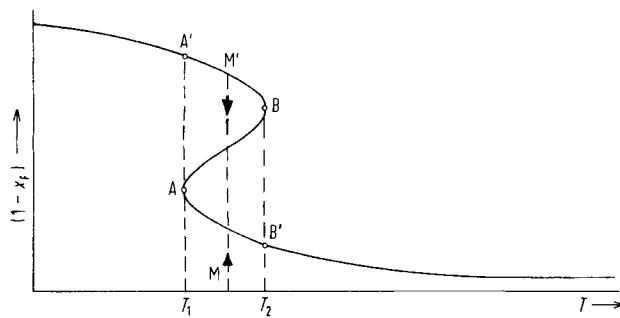


Abb. 19. Modell für scharfen Schmelzpunkt im Fehlstellenmodell. Die lineare Abhängigkeit der Fehlstellenerzeugungsenergie vom Ordnungsgrad  $(1 - x_F)$  verursacht eine sprunghafte Änderung [29] des Ordnungsgrades bei  $M$   $M'$ .

Gleichgewichtsbedingungen würde sich demnach  $(1 - x_F)$  sprunghaft bei einer Temperatur  $MM'$  ändern. Dies wäre die einfachste Deutung des scharfen Schmelzpunktes.

Unser Löchermodell mit einer Wechselwirkungsenergie

$$E_{\text{pot}} = fZ \frac{R}{2} \frac{3}{2} T_c (1 - x_F) \quad (33)$$

erfüllt und spezifiziert die Vorstellung kooperativer Mechanismen. Dort, wo statistisch zufällig eine Fehlstelle vorhanden ist, ist die Wechselwirkungsenergie wegen der kleineren Koordinationszahl  $Z(1 - x_F)$  geringer. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer zweiten Fehlstelle bei weiterer Zufuhr von Wärmeenergie ist also nach Gl. (33) in Nachbarschaft einer Fehlstelle höher als in geordneten Bereichen ohne Fehlstellen.

### 10.2. Geometrische Deutung

Nach einer empirischen Regel von Lorenz<sup>[31]</sup> ist das Volumen in der Schmelze bei  $T_m$ :

$$V_m(T_m) = 1.2 V_0(T=0 \text{ K}) \quad (34)$$

Bei einer dichtesten Kugelpackung mit  $Z=12$  müßte bei Zunahme des Kugelabstandes infolge des mit  $T$  zunehmenden Schwingungsvolumens der Abstand der (111)-Molekülebenen um einen Faktor  $\Delta h = 1.061$  zunehmen<sup>[51]</sup>, damit die Kugeln einer (111)-Ebene über die Lücken zwischen den Kugeln einer Nachbarebene ohne geometrische Hinderung gleiten können<sup>[51]</sup> (vgl. Abb. 7; Bewegungsrichtung senkrecht zur Zeichen-

ebene). Das entspräche analog zur Lorenz-Regel einer Volumenzunahme auf  $V=(\Delta h)^3 V_0 = 1.194 V_0$ .

Die Volumenzunahme um 20 % entfällt zu gleichen Teilen von ca. 10 % auf den Volumensprung bei  $T_m$  und auf die thermische Ausdehnung von  $T_0$  bis  $T_m$ .

Um die (111)-Ebenen der Kugelpackung in allen Richtungen frei über die Nachbarebenen gleiten zu lassen (vgl. Abb. 7: Bewegung von links nach rechts), ist eine Abstandsaufweitung notwendig, die einer Volumenvergrößerung auf  $V=1.84 V_0$  entspricht<sup>[51]</sup>. Im Löchermodell ist für die meisten Stoffe mit  $T_c > 200 \text{ K}$ :  $3.7 < \rho_0 / \rho_c < 4$ . Das entspricht bei  $T_c$  mit  $x_F = 50 \%$   $1.92 < V_{c,id} / V_0 < 2$ .

### 10.3. Im Löchermodell

Im Festkörper steigt die Enthalpie langsamer mit  $T$  an als  $H_F$  in der Flüssigkeit. Dies können wir so deuten, daß dort die zwischenmolekularen Freiheitsgrade nicht voll angeregt oder daß sie teilweise durch Phasenbeziehungen gekoppelt sind<sup>[32]</sup> (Gitterschwingungen). Daher wäre ihre Anzahl im zweiten Summanden von Gl. (29) kleiner als  $Z/2$  anzusetzen. Diese Vorstellung kann bei der Kristallisation monodisperser Latices<sup>[33]</sup> mit Teilchendurchmessern um  $1 \mu\text{m}$  im Mikroskop direkt veranschaulicht werden. Die Brownsche Bewegung einzelner Latexteilchen wird unkenntlich, wenn diese an eine energetisch günstige Lücke (Kossel-Schritt) eines Haufwerks geordneter Teilchen angelagert werden.

In diesem Modell bewirkt die Schmelzwärme im wesentlichen die Erhöhung der Anzahl unabhängiger zwischenmolekularer Freiheitsgrade (Größenordnung 50 % von  $Z$ ). So wird auch der Einwand entkräftet, kleine kristallähnlich strukturierter Aggregate müßten nach Gibbs-Thomson unterhalb  $T_m$  schmelzen. Die Ordnungsbereiche der Flüssigkeit unterscheiden sich vom Festkörper nicht zuletzt darin, daß es keine Phasenbeziehungen zwischen ihren Bausteinen, d. h. keine Gitterschwingung gibt.

### 10.4. Im eindimensionalen Lennard-Jones-Modell

Das in Abschnitt 9 diskutierte eindimensionale Lennard-Jones-Modell hat die merkwürdige Eigenschaft, daß bei einem Abstand der äußeren Teilchen von  $r_0 = 1.2444 \sigma$ , bei dem sich ihre beiden Paarpotentiale gerade im Wendepunkt schneiden, ein sehr flaches Minimum auftritt mit fast gleichen Potentialen für einen gewissen Abstandsbereich. Oberhalb dieser Abstände spaltet sich das Potential dann in zwei Minima auf. Der Abstandsbereich des tiefen flachen Potentialminimums entspricht etwa einer Volumenänderung von 10 %.

## 11. Anwendung auf kompliziertere Probleme

### 11.1. Der überkritische Bereich

Das Löchermodell ermöglicht auch halbquantitative Antworten auf komplizierte Fragen. So ist knapp oberhalb des kritischen Punktes eine Verringerung der Fehlstellenkonzentration zu erwarten. Im Bereich  $T_c < T < 1.1 T_c$  werden bei der Röntgenstreuung für  $V < V_c$  flüssigkeitsähnliche Maxima der radialen Verteilungskurve beobachtet, die für  $V > V_c$  verschwinden<sup>[34]</sup>. Entsprechend treten im gleichen  $T$ -Bereich für  $V < V_c$  starke Anomalien der Enthalpie und der Isothermen auf. Euk-

ken machte auf das merkwürdige Verhalten der Molwärme in diesem Temperaturbereich aufmerksam<sup>[35]</sup>. Längs der Sättigungslinie unterhalb  $T_c$  hat die Molwärme ein gratscharfes Maximum im  $P, T$ -Diagramm, das deutlich als Extrapolation der Sättigungslinie bis 1.1  $T_c$  reicht. Ähnlich wie die Schmelze als Rest einer gestörten Kristallstruktur beschrieben werden kann, läßt sich der überkritische Bereich  $T_c < T < 1.1 T_c$  für  $V < V_c$  als Rest einer gestörten Flüssigkeitsstruktur auffassen<sup>[36]</sup>. Wegen  $(\partial P/\partial V)_{T_c} = 0$  oder  $(\partial V/\partial P)_{T_c} = \infty$  kann es zu starken Dichtegradienten im Schwerefeld kommen, was die starke Neigung zur Konvektion bis 1.1  $T_c$ <sup>[36, 37]</sup> erklärt.

## 11.2. Adsorption und Trennverfahren

Die Abschätzung des Paarpotentials der zwischenmolekularen Kräfte aus  $RT_c$  ist für die Abschätzung vieler Stoffeigenschaften nützlich. Ausgehend von der quantenchemischen Näherung, daß Dispersionskräfte in Mischungen vom geometrischen Mittel der Paarpotentiale der Komponenten abhängen<sup>[28]</sup>, können Eigenschaften von binären Mischsystemen aus  $R\sqrt{T_{c,1}T_{c,2}}$  abgeleitet werden oder nach Gl. (7) aus  $R\sqrt{C_1C_2}$  (vgl. z. B. Tabelle 2).

Tabelle 2. Experimentelle Dissoziationsenergien zweiatomiger Spezies im Vergleich mit Modelldaten.

	$\Delta H$ [cal/mol] [38]	$C_1$	$C_2$	$R\sqrt{C_1C_2}$ [cal/mol]
Hg <sub>2</sub>	$1600 \pm 400$	880	880	1760
HgKr	800	880	184	804
HgAr	600	880	130	670

Entsprechend ist die Adsorptionswärme  $\Delta H_{ad} \approx ZR\sqrt{T_{c,A}T_{c,a}}$  sowohl der Wurzel aus der kritischen Temperatur  $T_{c,A}$  des Adsorbenten als auch  $T_{c,a}$  des Adsorbates proportional, wobei – wie bereits erwähnt – bei Unkenntnis von  $T_c$  statt

die Retentionszeit proportional zu  $T_{c,a}$  oder  $T_b$  zu erwarten ist, sofern stark polare Stoffe und besonders H-Brückenbildner ausgeschlossen werden. Diese Tatsache trat schon bei den gaschromatographischen Pionierarbeiten von Peters und Weil<sup>[46]</sup> sowie Cremer und Müller<sup>[47]</sup> zutage, die Reihenfolge der Retentionszeiten eines Gasgemisches<sup>[47]</sup>  $N_2 < C_2H_4 < C_2H_2$  können wir mit der Reihenfolge der Sutherland-Konstanten  $N_2$  (127) <  $C_2H_4$  (283) <  $C_2H_2$  korrelieren.

Auch bei der Säulenchromatographie<sup>[48, 49]</sup> lassen sich Parallelen zwischen der Adsorbierbarkeit von Stoffen und ihrer Schmelztemperatur ( $T_m$  in °C) feststellen, z. B.: 1,8-Diphenyloctatetraen (225) > 1,6-Diphenylhexatrien (194) > 1,4-Diphenylbutadien (152) > Stilben (124) > Biphenyl (70). Da  $T_c$  und  $T_b$  ungefähr mit der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht ansteigen (Ausnahme: stark polare Stoffe) zeigen Adsorbierbarkeit und damit auch die Trennwirkung die Tendenz, mit dem Molekulargewicht<sup>[50]</sup> oder in homologen Reihen mit der Kettenlänge zuzunehmen<sup>[51, 52]</sup>.

Bei einem Wechsel des Adsorbenten gilt<sup>[49]</sup>, daß die Adsorptionsfähigkeit gegenüber dem gleichen Adsorbat in der Regel mit dem Schmelzpunkt abnimmt, z. B.:  $Al_2O_3$  ( $T_m = 2040^\circ C$ ) >  $CrO_3$  (1990) >  $ZnS$  (1900) >  $CaF_2$  (1360) >  $CaCO_3$  (1339).

Wegen der hohen kritischen Temperatur sowie der hohen zwischenmolekularen Energie der Adsorbenten ist immer  $L_P < L_P < \Delta H_{ad}$ , woraus sich die höhere Trennwirkung von Adsorptionsverfahren gegenüber einfacher Destillation erklärt (vgl. Tabelle 3).

## 11.3. Spektroskopie

Das auf der kritischen Temperatur fußende Ordnungsprinzip zwischenmolekularer Effekte gilt für die verschiedenartig-

Tabelle 3. Vergleich der Trennwirkung von Destillation und Adsorption an Holzkohle.

	$L_P$ [cal/mol]	$\Delta H_{ad}$ [cal/mol]	$e^{-L_P(H_2)RT}/e^{-L_P(N_2)RT}$	$e^{-\Delta H_{ad}(H_2)RT}/e^{-\Delta H_{ad}(N_2)RT}$
$H_2$	220	2500		
$N_2$	1330	4400	$0.69 : 0.11 = 6.3$	$0.15 : 0.006 = 25$

dessen auch  $T_b$  oder mit geringerer Genauigkeit  $T_m$  (mit einem Proportionalitätsfaktor) für eine Abschätzung verwendet werden können. Bei gleichem Adsorbenten A sollte für verschiedene adsorbierte Stoffe a  $\Delta H_{ad}/\sqrt{T_{c,a}}$  oder ein äquivalenter Quotient mit  $T_b$  konstant sein. Hierfür sind einige Beispiele bekannt:

1. Adsorption von Gasen an Holzkohle ( $\Delta H_{ad}/R\sqrt{T_b}$ ) nach Eucken<sup>[39]</sup>:  $H_2$  (275),  $N_2$  (257), CO (265),  $CH_4$  (260),  $C_2H_4$  (260),  $C_2H_2$  (290),  $CO_2$  (287),  $NH_3$  (287),  $CH_3OCH_3$  (285) (vgl. [40]).
2. Adsorption von Gasen an Silicagel ( $\Delta H_{ad}/R\sqrt{T_c}$ ) nach Cremer und Prior<sup>[41]</sup>:  $C_2H_4$  (185),  $CO_2$  (185),  $C_2H_2$  (195),  $CH_2CHCl$  (191).

In einigen Fällen wurde über eine Proportionalität von  $\Delta H_{ad}$  mit  $T_{c,a}$ , nicht aber mit  $\sqrt{T_{c,a}}$  berichtet<sup>[42-44]</sup>. Hier handelt es sich offenbar um eine Mehrschichtenadsorption, für die die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle miteinander maßgebend ist<sup>[45]</sup>.

Zusammenfassend läßt sich daraus entnehmen, daß bei einer Trennung durch Adsorption wie z. B. bei der Chromatographie

starken Stoffeigenschaften. So läßt sich die von Barnes et al.<sup>[53]</sup> mit der Tieftemperatur-Matrixtechnik an  $HCl$  beobachtete IR-Frequenzverschiebung  $\Delta\nu$  anhand der  $T_c$ -Werte der benutzten Matrices ordnen;  $\Delta\nu$  ist ein Maß für die Wechselwirkung<sup>[54]</sup>. Ähnlich kann man  $\Delta\nu$  der UV-Benzolbande in verschiedenen Lösungsmitteln<sup>[55]</sup> mit  $T_c$  des Lösungsmittels korrelieren. Auch die von Wilhelm und Battino<sup>[56]</sup> untersuchte Löslichkeit von Gasen in 2,2,4-Trimethylpentan ist mit den  $T_c$ -Werten der Gase einfach zu deuten. Stoffe mit hohem Anteil an Wasserstoffbrücken zeigen zusätzliche Effekte<sup>[2, 3]</sup>. Auf sie soll in einer Fortsetzung dieser Modellbetrachtung näher eingegangen werden. Auch flüssige Metalle sind gesondert zu diskutieren.

H. Mark und H. Meyer gründeten Ende der zwanziger Jahre wohl als erste für die in der Einleitung geforderte „Eigenschaftstechnik“ im Werk Ludwigshafen der IG Farben, später BASF AG, eine Arbeitsgruppe, deren Wiederaufbau nach dem Kriege W. Reppe mir anvertraute. Dabei entstanden die ersten Ansätze

*zur vorliegenden Studie. Für diese Gelegenheit danke ich den Forschungsleitern der BASF.*

*Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung der weiteren Untersuchungen, W. Ditter für Diskussionsbeiträge, M. Kuballa und G. Schietke für die Molwärmenmessungen.*

Eingegangen am 8. Dezember 1978 [A 268]

- [1] W. A. P. Luck, Chem. Ing. Tech. 40, 464 (1968).  
[2] W. A. P. Luck, Discuss. Faraday Soc. 43, 115 (1967); Z. Naturforsch. B 24, 482 (1969); in Luck: Structure of Water and Aqueous Solutions. Verlag Chemie, Weinheim 1974; in Schuster, Zundel, Sandorfy: The Hydrogen Bond. North-Holland, Amsterdam 1976, Vol. III, S. 1369–2423.  
[3] W. A. P. Luck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 365 (1968).  
[4] H. Eyring, Z. Phys. Chem. B 4, 283 (1936); E. Cremer, Z. Phys. Chem. A 193, 287 (1944).  
[5] W. A. P. Luck, W. Ditter, Tetrahedron 27, 201 (1971).  
[6] A. Eisenstein, N. S. Gingrich, Phys. Rev. 62, 261 (1942); D. G. Henshaw, ibid. 119, 22 (1960).  
[7] W. A. P. Luck, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1972, Vol. I, S. 55.  
[8] J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, E. L. Spotz, Chem. Rev. 44, 205 (1949); L. I. Stiel, G. Thodos, J. Chem. Eng. Data 7, 234 (1962).  
[9] K. Bennewitz, F. Simon, Z. Phys. 16, 183, 197 (1923); F. Simon, Nature (London) 133, 529 (1934); K. Clusius, Angew. Chem. 56, 241 (1943); K. Clusius, K. Weigand, Z. Phys. Chem. B 42, 111 (1939); W. Westphal: Handwörterbuch der Physik. Springer-Verlag, Berlin 1952, S. 126.  
[10] W. Sutherland, Philos. Mag. 36, 507 (1893).  
[11] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl. Springer-Verlag, Berlin 1950, Bd. I/1, S. 369.  
[12] A. Eucken: Lehrbuch der chemischen Physik. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1944, Bd. II/1; Bd. II/2, S. 535.  
[13] K. Jellinek: Lehrbuch der physikalischen Chemie. Enke Verlag, Stuttgart 1928, Bd. I, S. 875.  
[14] W. Nernst: Theoretische Chemie, 15. Aufl. Enke Verlag, Stuttgart 1926; Göttinger Nachrichten 1906, 1.  
[15] K. L. Wolf: Physik und Chemie der Grenzflächen. Springer-Verlag, Berlin 1957.  
[16] K. Schäfer: Physikalische Chemie, 2. Aufl. Springer-Verlag, Berlin 1964.  
[17] A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) 4, 513 (1901).  
[18] W. A. P. Luck, Progr. Colloid Polym. Sci. 65, 6 (1978).  
[19] W. A. P. Luck, Chemie, Physikalische Chemie und Anwendungstechnik der grenzflächenaktiven Stoffe, Ber. VI. Int. Kongr. grenzflächenaktive Stoffe, Zürich 1972. Hanser-Verlag, München 1973, S. 83.  
[20] R. Grafe, Nova Acta Leopold. 12, 141 (1942).  
[21] D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl. Springer-Verlag, Berlin 1964.  
[22] F. Born, Ann. Phys. (4) 69, 473 (1922).  
[23] J. S. Rowlinson: Liquids and Liquid Mixtures. 2. Ed. Butterworths, London 1969.  
[24] H. Zeise: Thermodynamik, Bd. III/1 Tabellen. Hirzel-Verlag, Leipzig 1954.  
[25] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl. Springer-Verlag, Berlin 1961, Bd. II/4.  
[26] Vgl. [23], S. 270.  
[27] W. A. P. Luck, Z. Elektrochem. 61, 1057 (1957).  
[28] F. London, Trans. Faraday Soc. 33 I, 8 (1937).  
[29] E. Briesler, Acta Physicochim. URSS 10, 491 (1939).  
[30] J. Frenkel: Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. VEB Verlag Wissenschaften, Berlin 1957; Clarendon Press, Oxford 1946.  
[31] R. Lorenz, Z. Anorg. Chem. 94, 240 (1916).  
[32] R. Peierls, Ann. Inst. Henri Poincaré 5, 177 (1935); Helv. Phys. Acta 7, 81 (1934); L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion 11, 548 (1937).  
[33] W. A. P. Luck, M. Klier, H. Wesslau, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 75 (1963); Naturwissenschaften 50, 485 (1963); W. A. P. Luck, Phys. Bl. 23, 304 (1967).  
[34] R. D. Spangler, Phys. Rev. 46, 698 (1934).  
[35] A. Eucken: Lehrbuch der chemischen Physik. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1948, Bd. II/1, S. 19.  
[36] W. A. P. Luck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 626 (1965).  
[37] J. Straub, Chem. Ing. Tech. 39, 291 (1967).  
[38] Vgl. [35], Bd. I, S. 404.  
[39] Vgl. [35], Bd. II/2, S. 1216.  
[40] O. Schmidt, Z. Phys. Chem. A 133, 266 (1928).  
[41] E. Cremer, P. Prior, Z. Elektrochem. 55, 68 (1951).  
[42] W. Hene, Dissertation, Universität Hamburg 1927; H. Dohse, H. Mark in: Hand- und Jahrbuch Chem. Physik. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1933, Bd. 3/1/I, S. 11.  
[43] K. Peters, Z. Phys. Chem. A 180, 79 (1937).  
[44] E. Cremer, Österr. Chem. Ztg. 49, 1 (1948).  
[45] W. A. P. Luck, E. Cremer, Z. Elektrochem. 56, 446 (1952).  
[46] K. Peters, K. Weil, Z. Phys. Chem. A 148, 1 (1930).  
[47] E. Cremer, R. Müller, Z. Elektrochem. 55, 217 (1951).  
[48] G. Hesse: Adsorptionsmethoden im Laboratorium. de Gruyter, Berlin 1943.  
[49] G. Hesse, Chem. Ztg. 74, 647 (1950).  
[50] H. G. Cassidy: Adsorption and Chromatography (TOC V). Wiley-Interscience, New York 1951, S. 110, 128.  
[51] A. Baum, E. Broda, Trans. Faraday Soc. 34, 797 (1938).  
[52] A. Baum, H. Mark, Z. Phys. Chem. A 180, 392 (1937).  
[53] A. J. Barnes, H. E. Hallam, G. F. Shrimshaw, Trans. Faraday Soc. 65, 3159 (1969).  
[54] W. A. P. Luck in F. Franks: Water – a Comprehensive Treatise, Vol. II. Plenum Press, New York 1973, S. 264.  
[55] K. Lauer, R. Oda, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 130, 141, 851 (1936).  
[56] E. Wilhelm, R. Battino, J. Chem. Phys. 55, 4013 (1971).