

reine *racem.*-Indan-on-(3)-carbonsäure-(1). Die Lösung wurde dann mit Äther extrahiert. Eindampfen der mit Magnesiumsulfat getrockneten Ätherlösung gab etwa 5 g eines Sirups, der nicht kristallisierte und deshalb direkt reduziert wurde. 3.7 g Sirup wurden mit Zinkamalgalam (aus 20 g feinkörnigem Zink), 20 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure bei Raumtemperatur während 8 Stdn. gerührt. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Äther zugesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben; die aus den Petroläther-Extrakten erhaltene ölige Säure kristallisierte sofort beim Impfen mit rechtsdrehender Indan-carbonsäure-(1), während die linksdrehende Säure wirkungslos war. Die Säure wurde wie die *racem.* Verbindung gereinigt, wobei 0.25 g vom Schmp. 41 bis 45° erhalten wurden.

0.1213 g Säure in Benzol auf 10.00 ccm gelöst: α_D^{25} : +0.975° (2 dm). $[\alpha]_D^{25}$: +40.2°.

Nach der Drehungsmessung enthielt das Präparat etwa 93% aktive Säure. Eine Probe davon gab mit der berechneten Menge (-)-Indan-carbonsäure-(1) in Petroläther die *racem.* Säure, die durch Schmp. und Misch-Schmp. (56.4–57.0°) identifiziert wurde.

48. Klaus Schäfer, Ulrich Wagner und Heinz Engelbach: Kalorimetrische Untersuchungen im System *d-l*-Campher

[Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 30. September 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Anschluß an Untersuchungen von O. Frey und H. Engelbach wurden die Molwärmen verschiedener Mischungen aus dem System *d-l*-Campher zwischen -180° und 0°C bestimmt. Dazu wurde ein kontinuierlich betriebenes Vakuum-Kalorimeter benutzt.

Aus dem Verlauf der Molwärmen wurden Entropie, Enthalpie sowie Umwandlungstemperatur und -wärme ermittelt. Es zeigt sich, daß *d*- und *l*-Campher eine racemische Verbindung bilden. Diese Verbindungsbildung erstreckt sich über ein großes Temperaturintervall; bei höheren Temperaturen dissoziiert die Verbindung.

Daneben wurden Unterkühlungseffekte festgestellt und im Sinne einer thermischen Hysterese der Verbindungsbildung gedeutet. Diese Annahme wird durch eine kinetische Betrachtung gestützt.

Bei Festkörpern, deren Molekeln annähernd kugelige Gestalt besitzen, kann der Übergang zur flüssigen Phase in zwei Schritten erfolgen:

Zunächst wird die gleichmäßige Orientierung der Molekeln aufgehoben, die Molekeln orientieren sich in andere Richtungen ein, ja sie rotieren schließlich mehr oder weniger frei. Dann erst wird die Ordnung der Molekelschwerpunkte aufgehoben, was sich durch das Schmelzen des Kristalls zu erkennen gibt.

Während der erste Schritt meist ein größeres Temperaturintervall beansprucht, findet der zweite in normalen Fällen bei einer scharf definierten Temperatur, eben der Schmelztemperatur, statt. Die Rotationsumwandlung, die ja noch im Kristallverband stattfindet, tritt oft nicht so direkt sichtbar in Erscheinung wie der eigentliche Schmelzvorgang, doch ist sie wie dieser mit einem kalorischen Effekt verknüpft. Daher ist die Schmelzentropie (Schmelzwärme/Schmelztemperatur) bei Stoffen mit Rotationsumwandlung relativ klein und entspricht etwa derjenigen einatomiger Molekeln.

Eine Reihe von Stoffen mit einem solchen Schmelzmechanismus ist bekannt¹⁾ und vor allem kalorimetrisch untersucht. In der Gegend der Umwandlung zeigt sich stets ein Maximum der spezif. Wärme, das dem normalen Verlauf überlagert ist. Dabei sind die individuellen Unterschiede groß, was leicht verständlich ist, wenn man bedenkt, daß Torsionserscheinungen und anschließende Rotation stark von dem Trägheitsmoment der betreffenden Molekel abhängen, daß ferner je nach Bau der Molekel außer der vollkommenen einorientierten (geordneten) Lage auch noch eine oder mehrere andere Stellungen mit relativem Minimum des intermolekularen Potentials möglich sein können, was im allgemeinen zu einem weiteren Maximum in der Molwärme führt. Schließlich kann das Maximum sehr verschieden ausgeprägt sein, von einem spitzen, das den Eindruck eines diskontinuierlichen Sprunges wie bei einer Phasenänderung erweckt, bis zu einem breit verwaschenen. Einen gewissen Einblick in diese Verhältnisse bietet die quantenmechanische Störungsrechnung²⁾.

Besonders interessant ist das Verhalten von rotierenden Substanzen bei Zusatz von Fremdmolekeln. Handelt es sich bei den Fremdmolekeln um Molekeln, die selbst keine Umwandlung erleiden, etwa um einatomige Edelgasmolekeln, so drücken sie die Umwandlungstemperatur herunter und bewirken ein allmähliches Verschmieren des Maximums, das bis zum völligen Verschwinden geht³⁾. Ursache dafür ist, daß die eingeschobenen Fremdmolekeln die einorientierenden Kräfte, die auf eine herausgegriffene Molekel aus der Nachbarschaft wirken, herabsetzen.

Ein Beispiel für die Mischung zweier Molekelsorten, die beide Rotationsumwandlung aufweisen, stellt das System $\text{CH}_4\text{--CD}_4$ dar⁴⁾.

Messungen an solchen Mischsystemen sind deshalb besonders interessant, weil man mit ihrer Hilfe Aufschluß über Einzelheiten des Umwandlungsmechanismus erhalten kann.

Die geringe Schmelzwärme des Camphers ließ vermuten, daß auch Campher eine Rotationsumwandlung erleidet⁵⁾. Gestützt wurde diese Annahme insbesondere durch den kugeligen Aufbau der Campermolekel⁶⁾.

Genauere Messungen ergaben nun ein Maximum der spezif. Wärme, das verschieden stark ausgeprägt war und bei verschiedenen Temperaturen lag, je nachdem, ob man die optisch aktive Form oder das Racemat untersuchte^{7, 8)}.

¹⁾ Letztes Sammelreferat: A. Eucken, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 126 [1939]; vergl. auch A. Eucken I II, 2, Lehrbuch d. Physik, Akad. Verlagsges. Leipzig.

²⁾ K. Schäfer, Z. physik. Chem., Abt. B **44**, 127 [1939].

³⁾ A. Eucken u. H. Veith, Z. physik. Chem., Abt. B **84**, 275 [1936].

⁴⁾ Das schwere Methan besitzt zwei Umwandlungen, während das leichte nur ein Maximum der spezif. Wärme aufweist. Einzelheiten über dieses interessante Mischsystem bei A. Eucken, E. Bartholomé u. G. Drikos, Z. physik. Chem., Abt. B **89**, 321 [1938]; vergl. auch K. Schäfer, Chemie **56**, 99 [1943].

⁵⁾ A. H. White u. S. O. Morgan, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2078 [1935].

⁶⁾ Vergl. J. Pirsch, Angew. Chem. **51**, 73 [1938].

⁷⁾ K. Schäfer u. O. Frey, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 882 [1952].

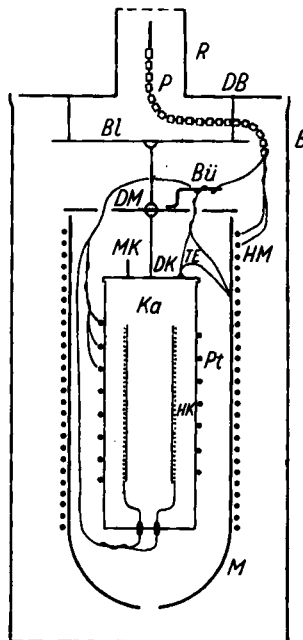
⁸⁾ H. Engelbach, Dissertat. Heidelberg 1953.

Dies legte nahe, einige Gemische aus dem System *d-d,l*-Campher kalorimetrisch zu untersuchen, um so einen weiteren Aufschluß über den Mechanismus der Festkörper-Rotation, schließlich aber auch über die Struktur des kristallisierten Camphers zu erhalten⁹⁾.

Substanz und Apparatur

Zur Messung wurde echter japanischer Campher (E. Merck) als *d*-Campher und synthetischer (Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen) als Racemat benutzt. Beide Ausgangsprodukte wurden nach dem Verfahren von R. Kempf¹⁰⁾ mehrmals umsublimiert, bis Konstanz des Erstarrungspunktes erreicht war.

Etwa 50 g Substanz wurden im gewünschten Mischungsverhältnis zusammengeschmolzen und in das Kupfergefäß des Kalorimeters Ka eingebracht (vergl. Abbild. 1).



Abbild. 1. Schnitt durch das Kalorimeter (etwas verkleinert); Ka = Kalorimetergefäß, HK = Heizpatrone, M = adiabatischer Mantel, HM = Heizwicklung, TE = Thermoelement, Pt = Platindraht, Bl = Blende, B = Außenmantel, R = Zuleitungsrohr, P = Kabel, DM = Manteldeckel, DB = Deckel von B, Bü = Bügel

Die Apparatur stimmte im wesentlichen mit dem klassischen Nernstschen Vakuum-Kalorimeter überein, ihre genaue Beschreibung erübrigt sich daher.

Zur Bestimmung der Molwärme wurde in Abänderung des klassischen Verfahrens das Kalorimeter auch kontinuierlich beheizt (Heizpatrone HK), wobei der adiabatische Mantel M mittels einer besonderen Heizwicklung HM und eines Thermoelementes TE beständig auf der Temperatur des Kalorimetergefäßes gehalten wurde. Hierdurch wurde eine fortlaufende Messung der spezif. Wärme in sehr kleinen Temperaturintervallen möglich, was besonders in der Nähe der Maxima von Bedeutung ist.

Der zur Temperaturmessung verwendete Platindraht Pt war auf das Kalorimetergefäß aufgewickelt und wurde vorher geeicht.

Die Bestimmung der spezif. Wärme nach dem kontinuierlichen Verfahren war mit einem Fehler von höchstens 3% behaftet, als Hauptfehlerquelle kamen Schwankungen der Heizspannung in Betracht.

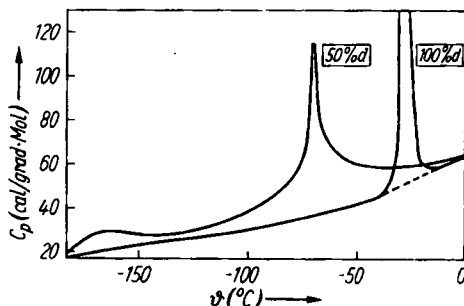
⁹⁾ Neuere Konfigurationsbetrachtungen des Camphers, s. K. Freudenberg u. W. Lwowski, Liebigs Ann. Chem. 587, 213 [1954]; 594, 76 [1955].

¹⁰⁾ J. prakt. Chem. [2] 78, 201, 259 [1908].

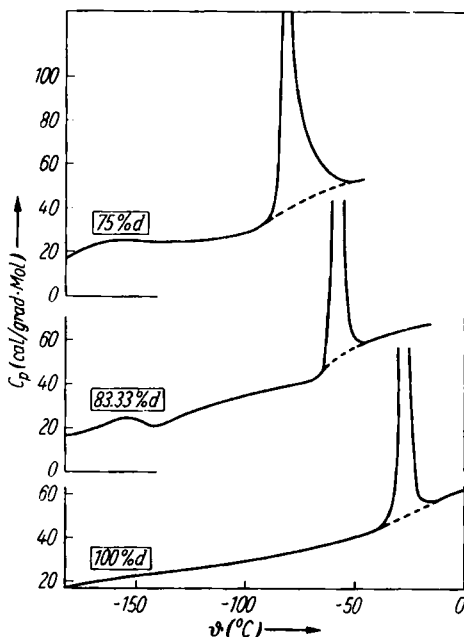
Ergebnis der Messungen

1. Molwärmen (Abbild. 2 und 3)

Die Molwärmen wurden von -180° bis 0°C für den optisch aktiven Campher, das Racemat und fünf verschiedene Mischungen aus beiden bestimmt. Aus



Abbild. 2. Molwärmen von *d*- und rasch abgekühlten *d,l*-Campher



Abbild. 3. Molwärmen verschiedener Campher-Mischungen

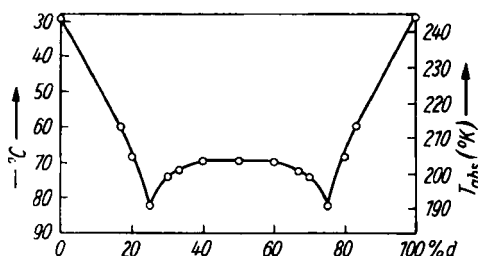
Abbild. 2 ersieht man, daß die Molwärme des *d*-Camphers ein sehr hohes Maximum bei etwa -30°C durchläuft, während das Maximum des *d,l*-Camphers, das bei etwa -70°C liegt, viel weniger ausgeprägt ist. Dafür erstreckt sich der Anstieg der Molwärme beim Racemat auf ein viel größeres Temperaturintervall.

Außerhalb der Umwandlungsgebiete stimmen die Molwärmen annähernd überein.

Der Verlauf der Molwärme für einige Mischungen ist in Abbild. 3 dargestellt. Man sieht, daß sich das Maximum bei wachsendem Gehalt an *l*-Molekeln systematisch verschiebt und gleichzeitig kleiner wird. Ein kleines Nebenmaximum unterhalb des eigentlichen Umwandlungsgebietes prägt sich mehr und mehr aus.

2. Umwandlungstemperaturen (Abbild. 4)

Als Umwandlungstemperatur T_u bezeichnen wir diejenige Temperatur, bei der die Molwärme ein (Haupt-)Maximum durchläuft. Diese kann aus den C_p -Messungen auf weniger als $1/10$ Grad genau ermittelt werden. Trägt man

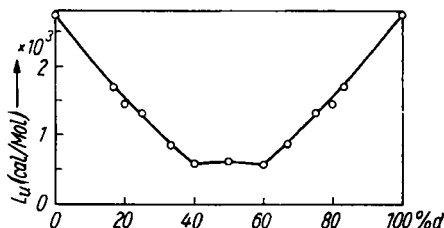


Abbild. 4. Verlauf der Umwandlungstemperatur T_u im System *d,l*-Campher

die Umwandlungstemperatur über der Zusammensetzung der Campher-Mischung auf, so erhält man ein Umwandlungsdiagramm¹¹⁾, das einem Schmelzdiagramm bei Verbindungsbildung entspricht.

3. Umwandlungswärmen (Abbild. 5)

Einen entsprechenden Verlauf zeigen die Umwandlungswärmen L_u , die man erhält, wenn man die Überschußfläche über die Molwärmen, die man ohne Umwandlung messen würde, ausintegriert. Da letztere aus dem Gesamt-



Abbild. 5. Verlauf der Umwandlungswärme L_u im System *d,l*-Campher

verlauf der Molwärme interpoliert werden muß, ist die Bestimmung von L_u mit einer Unsicherheit behaftet, die mit der Breite des Umwandlungsintervalls wächst, also in der Nähe des Racemats am größten ist. Das Ergebnis

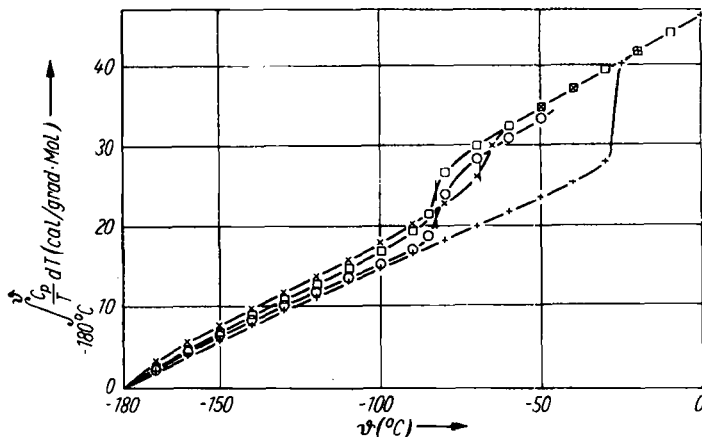
¹¹⁾ Der Teil von 0 bis 50% *d* ist spiegelbildlich ergänzt.

der L_u -Bestimmung (die am besten auf halbgraphischem Weg durchgeführt wird) ist in Abbild. 5 aufgetragen. Auch die Umwandlungswärmen durchlaufen beim Racemat ein – wenn auch flaches – Maximum.

4. Entropien und Enthalpien

Da bei höheren Temperaturen die spezifischen Wärmen, die Lösungs- und Schmelzwärmen von *d*- und *d,l*-Campher übereinstimmen, sind die Entropien derselben gleichzusetzen. Betrachtet man nun die Kurven für den jeweiligen

Entropiezuwachs $\int_{-180^\circ \text{C}}^T \frac{C_p}{T} dT$, die aus den Molwärmen der verschiedenen Campher bestimmt wurden, so zeigt sich, daß sie – von Ausnahmen abgesehen – tatsächlich oberhalb des Umwandlungsgebietes praktisch übereinstimmen (Abbild. 6). Eine Abschätzung⁸⁾ der Entropie bei 80°K liefert für den *d*-Campher eine relative Entropie von 17.1 Cl und für den *d,l*-Campher von 17.4 Cl. Demnach würden auch bei tiefen Temperaturen die Entropien



Abbild. 6. Entropiezuwachs $\int_{-180^\circ \text{C}}^T \frac{C_p}{T} dT$ des Camphers mit 75% *d*-Molekeln im Vergleich zu *d*- und *d,l*-Campher; x-x-x 50% (langsam abgekühlt), □-□-□ 75% (langsam abgekühlt), ○-○-○ 75% (rasch abgekühlt), + + + + 100% *d*-Campher

beider Campher auf 0.5 cal/grad·Mol genau übereinstimmen, d. h. sowohl *d*-Campher als auch Racemat werden am absoluten Nullpunkt einen eindeutig geordneten Zustand erreichen.

Um zu den absoluten Entropien zu kommen, hat man zu den aus der Zeichnung durch eine Extrapolation nur mit Annäherung zu entnehmenden Werten 20 cal/grad·Mol, den mittleren Entropiewert bei -180°C , zu addieren.

Die Enthalpiezunahmen $\int_{-180^\circ \text{C}}^T C_p dT$ zwischen der tiefsten hier untersuchten

Temperatur und Temperaturen T wesentlich oberhalb des Umwandlungsgebietes sind je nach der Zusammensetzung des Camphers aus *d*- und *l*-Campher

verschieden. Es bleiben Unterschiede der Integralwerte bis zu 1250 cal/Mol. Da wegen der gleichen Lösungswärmen bei Zimmertemperatur die Enthalpien dort gleich sind, so muß dieser Unterschied einer Differenz der Nullpunktsenthalpien von *d*- und *d,l*-Campher zugeschrieben werden.

Diskussion der Ergebnisse

1. Umwandlungsdiagramm

Sind in einem Kristall aus *d*-Campher *l*-Molekeln vorhanden, so erleichtern diese den Übergang aus der orientierenden Lage zur Rotation, ganz in dem Sinne, wie es Fremdmolekeln tun, was sich durch niedrigere Werte von T_u und L_u anzeigt (vergl. Abbild. 4 und 5).

Im Gegensatz zu der bei K. Schäfer und O. Frey^{7,12)} ausgesprochenen Vermutung, daß sich diese Verlagerung thermodynamisch in Analogie zu einer Schmelzpunktserniedrigung berechnen lasse, lagern sich unterhalb T_u je ein Molekül *d*- und *l*-Campher zur „racemischen Verbindung“ zusammen. Der Übergang in den desorientierten Zustand ist hier notwendig mit einer Lösung der Racematbindung verknüpft. Er erfolgt bei niedrigeren Energien als beim *d*-Campher. Dementsprechend liegen T_u und L_u beim Racemat wesentlich tiefer als beim *d*-Campher. Die Lösung der Racematbindung beginnt schon weit unterhalb der Umwandlungstemperatur und benötigt ein großes Temperaturintervall.

Sind in einem Kristall aus *d,l*-Verbindung *d*-Molekeln eingestreut, so erniedrigen diese ihrerseits die orientierenden Kräfte (niedriges T_u und L_u). Dies geht bis zu einem „eutektischen“ Punkt, der bei 75 % *d* zu suchen ist.

2. Die Verbindungsbildung und deren Hysteresis

Man hat bei der Rotationsumwandlung häufig eine thermische Hysteresis beobachtet, die sich darin äußert, daß die Umwandlungstemperatur in bestimmter Weise von der Geschwindigkeit abhing, mit der die Probe abgekühlt wurde bzw. davon, ob man die spezifische Wärme bei fallender oder bei steigender Temperatur untersuchte. Ein solcher Effekt ergab sich bei unseren Messungen an *d*-Campher nicht: Die Umwandlungstemperaturen stimmten dort im allgemeinen bei Meßreihen nach rascher und bei solchen nach langsamer Abkühlung auf $1/10$ Grad genau überein (vergl. Tafel 1, Spalte 2 und 3).

Dagegen ergaben sich bei Mischungen Abweichungen bezüglich der Umwandlungswärmen L_u (Spalte 4 und 5 der Tafel 1) und der Nebenmaxima. Die Verhältnisse werden deutlicher, wenn man die entsprechenden Entropieintegrale vergleicht (vergl. Abbild. 6). Hier bleibt der Entropiezuwachs der „rasch“¹³⁾ abgekühlten Mischung auch bei höheren Temperaturen hinter dem

¹²⁾ Diese Vermutung war nahegelegt worden, da die Anwendung des Raoult'schen Gesetzes gerade eine Depression des Umwandlungspunktes um etwa 35° ergibt.

¹³⁾ „Rasch“ abgekühlt wurde, indem das mit Wasserstoff unter Normaldruck gefüllte Kalorimeter in siedendem Stickstoff gebracht wurde. Bei „langsamer“ Abkühlung wurde das evakuierte Kalorimeter etwa 5 Stdn. lang mit fester Kohlensäure vorgekühlt, dann in siedendem Stickstoff gebracht und erst nach 10 Stdn. zum vollständigen Temperaturausgleich mit Wasserstoff gefüllt.

Tafel 1. Umwandlungstemperaturen T_u und Umwandlungswärmen L_u der Mischungen bei langsamer und rascher Abkühlung vor der Messung

% <i>d</i> -Campher	T_u (°C)		L_u (cal/Mol)	
	rasch	langsam	rasch	langsam
50	-69.6	-69.5	688	532
60	-69.6	-69.5	665	496
66.67	-72.7	-72.6	906	826
70	-74.1	-73.9		
75	-82.8	-82.8	1369	1257
80	-68.3	-68.3	1542	1330
83.33	-59.7	-59.6	1721	1675
100	-28.4	-28.2	2745	

des *d*-Camphers bzw. dem der „langsam“ abgekühlten Mischung zurück. Es handelt sich also offensichtlich um eine Hysteresis der Verbindungsbildung, die darin ihren Grund hat, daß der einer Temperatur von -180°C entsprechende Ordnungszustand bei rascher Abkühlung überhaupt nicht erreicht wird. In diesem Fall ist mit einer Nullpunktsentropie zu rechnen.

Ergänzt wird dieses Bild durch das Auftreten von Nebenmaxima variabler Größe und Lage bei Campher-Mischungen (vergl. Abbild. 3). Es läßt sich zeigen, daß diese Maxima (u. U. auch ein einfaches Abfallen der Molwärme), die stets am Anfang einer Meßreihe auftraten, ihren Grund darin haben, daß der Ordnungszustand, der bei Abkühlung hinter dem der jeweiligen Temperatur entsprechenden Ordnungszustand nach Maßgabe der Abkühlungsgeschwindigkeit zurückbleibt, bei anschließender Erwärmung zunächst weiter zunimmt und sich erst nach und nach auf den kleineren Normalwert für die betreffende Temperatur einstellt.

Weitere Untersuchungen bei abnehmender Temperatur und sehr tiefen Temperaturen sollen die bisher erhaltenen Ergebnisse ergänzen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für materielle Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.