

Kompressibilität und Strukturumwandlungen im flüssigen Äthylen

TH. DORFMÜLLER

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover

(Z. Naturforsch. 24 a, 1421—1422 [1969]; eingegangen am 1. Juli 1969)

The isothermal compressibility of liquid ethylene was measured at 142.8 °K with a high resolution compressibility cell. The compressibility vs. pressure curve shows three maxima between 5 and 45 atmospheres and a marked decrease above 45 atmospheres. A tentative explanation of the phenomenon is given in terms of structure changes.

Die Zustandsgleichung einer Flüssigkeit kann mit Hilfe des intermolekularen Paar-Potentials und der Paar-Verteilungsfunktion unter Zugrundelegung einer Reihe von vereinfachenden Annahmen abgeleitet werden¹. Messungen an kondensierten Edelgasen zeigen, daß eine Übereinstimmung zwischen Experiment und den Ergebnissen der Rechnung mit einfachen Paar-Potentialen und Paar-Verteilungsfunktionen erreicht werden kann².

Da die Paar-Verteilungsfunktion eine strukturabhängige Größe ist, die empfindlich in die Zustandsgleichung eingeht, kann man erwarten, daß sich geordnete Strukturen, wie sie bei mehratomigen Flüssigkeiten auftreten können, in der Zustandsgleichung bemerkbar machen. Darüber hinaus kann eine Reihe von weiteren Faktoren in die Zustandsgleichung eingehen, etwa nicht-kugelsymmetrische Potentiale, freie und gehemmte Rotationen, innere Freiheitsgrade und nicht-additive Kräfte.

Von diesen Überlegungen ausgehend wurden Untersuchungen über die Zustandsgleichung von „nicht-einfachen“ Flüssigkeiten begonnen. Zunächst wurden Messungen an flüssigem Äthylen durchgeführt, bei dem die obengenannten Faktoren eine Rolle spielen können.

Für die Bestimmung der $P-V$ -Isothermen und der isothermen Kompressibilität β_T von Flüssigkeiten wurde eine Apparatur entwickelt, mit der Volumenänderungen von $1:10^5$ bei einer Druckdifferenz von 0,1 atm gemessen werden können. Auf diese Weise wurde eine hohe Auflösung erreicht, so daß Einzelheiten im Verlauf der Isothermen erkennbar werden. Das Volumen der Meßzelle wurde klein gehalten (0,6 cm³), da Messungen auch an isotypen-substituierten Substanzen vorgesehen sind. Mit Hilfe dieser Meßzelle konnten $P-V$ -Isothermen von Flüssigkeiten in dem Temperaturbereich von etwa 100–300 °K bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 10^{-2}$ °K gemessen werden.

In der Abb. 1 ist die aus einer Isotherme ermittelte isotherme Kompressibilität β_T bei 142,8 °K in Abhängigkeit von dem Druck dargestellt. Zur Veranschau-

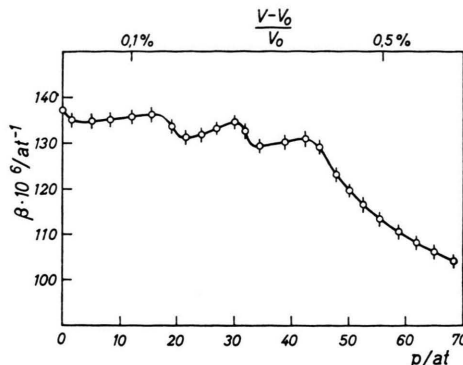


Abb. 1. Kompressibilität des flüssigen Äthylens in Abhängigkeit vom Druck.

lichung der Volumenverhältnisse sind in diesem Diagramm auch die Werte von $(V_0 - V)/V_0$ angegeben, wobei V_0 und V die Volumina bei Druck Null bzw. p sind. Man erkennt, daß β_T nach Durchlaufen einer Reihe von flachen Maxima mit zunehmendem Druck abnimmt. Orientierende Messungen bei verschiedenen Temperaturen haben ergeben, daß die Lage der Maxima deutlich temperaturabhängig ist. Im Bereich zwischen 5 und 45 atm ändert sich β_T , abgesehen von den angegebenen Extremwerten, relativ wenig, während oberhalb 45 atm ein stärkerer Abfall von β_T mit zunehmendem Druck auftritt. Dieses Verhalten der

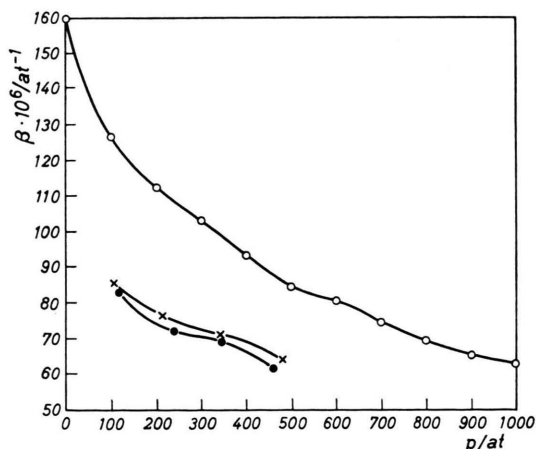


Abb. 2. Kompressibilität in Abhängigkeit vom Druck von ● Schwefelkohlenstoff bei 25 °C³, × Benzol bei 25 °C³, ○ Äthyläther bei 0 °C⁴.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. TH. DORFMÜLLER, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover, D-3000 Hannover, Callinstr. 46.

¹ Siehe z. B. P. A. EGELSTAFF, An Introduction to the Liquid State, Academic Press, New York 1967; J. S. ROWLINSON, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworths, London 1959.

² J. G. KIRKWOOD u. E. MONROE-BOGGS, J. Chem. Phys. 10, 394 [1942]; R. W. ZWANZIG, J. G. KIRKWOOD, K. F. STRIPP u. J. OPPENHEIM, J. Chem. Phys. 21, 1268 [1953].

³ A. RITZEL, Z. Phys. Chem. 60, 319 [1907].

⁴ SEITZ u. LECHNER, Ann. Physik 49, 93 [1916].

Kompressibilität des flüssigen Äthylens ist insofern bemerkenswert, als die Modellvorstellungen für einfache Flüssigkeiten zu einer gleichmäßigen Abnahme von β_T mit zunehmendem Druck führen. Eine Analyse von publizierten Kompressibilitätsdaten verschiedener Flüssigkeiten hat jedoch gezeigt, daß in einer ganzen Reihe von Fällen bei der Auftragung von β_T gegen p ein Wendepunkt auftritt. In einigen Fällen kann man innerhalb des Bereichs, für den Messungen vorliegen, sogar mehrere derartige Wendepunkte beobachten (Abb. 2).

Im Rahmen der Gittertheorie des flüssigen Zustands kann die isotherme Kompressibilität in zwei Anteile aufgeteilt werden. Der geometrische Anteil β_{geom} ist durch die Verringerung der intermolekularen Abstände bedingt, während der „strukturelle Anteil“ β_{str} Strukturumwandlungen berücksichtigt, die bei zunehmendem Druck auftreten können. Für den geometrischen Anteil ist ein Verlauf in Abhängigkeit von dem Druck zu erwarten, der im wesentlichen von der Form des intermolekularen Abstoßungs-Potentials abhängt. Die Auftragung von β_{geom} gegen p sollte daher monoton und ohne Wendepunkte verlaufen. Der strukturelle Anteil β_{str} dagegen wird in Druckbereichen, bei denen durch

Unterschreiten eines kritischen Wertes des den Molekülen zur Verfügung stehenden Volumens Strukturumwandlungen auftreten, Extremwerte oder Wendepunkte aufweisen. Hierbei kann es sich auch um den Übergang einer Translationsbewegung in eine intermolekulare Schwingung oder einer Rotationsbewegung in eine Torsionsschwingung handeln. Man würde erwarten, daß in diesen Fällen die aufgewendete molare Kompressionsarbeit in der Größenordnung von $\frac{1}{2} N k T$ pro Freiheitsgrad liegt. Dies ist auch der Fall.

Die Existenz verschiedener flüssiger Phasen wurde bisher lediglich bei nematischen und smektischen Flüssigkeiten beobachtet. Diese Erscheinungen beschränken sich allerdings auf Flüssigkeiten, die aus größeren Molekülen mit einem ganz bestimmten Aufbau bestehen. Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, daß auch bei Flüssigkeiten, die aus relativ einfachen unpolaren Molekülen bestehen, Struktureffekte auftreten können, die sich im Kompressibilitäts-Verlauf bemerkbar machen.

Herrn Professor HAUL bin ich für die Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Mittel zu Dank verpflichtet.

Elektrisches Dipolmoment und Mikrowellenrotationsspektrum von SiS

J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN und T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1422–1423 [1969]; eingegangen am 15. Juli 1969)

Stark effect measurements on pure rotational transitions of SiS are described. Measurements on the ground vibrational state of the most abundant molecule resulted in the following electric dipole moment:

$$^{28}\text{Si}^{32}\text{S}: \mu_0 = (1,73 \pm 0,06) \text{ D.}$$

Due to improved resolution and sensitivity of the spectrometer, the rotational spectrum was measured in more detail and with greater accuracy than previously. The derived rotational constants, Y_{01} , Y_{11} , Y_{21} , and Y_{02} , are reported.

Zuvor haben wir über die Messungen des elektrischen Dipolmoments und des Rotationspektrums von GeO und GeS¹ sowie von PbO, PbS, SnO und SnS² berichtet. Durch die vorliegende Arbeit werden die Untersuchungen in der Klasse der (IV/VI)-Verbindungen fortgesetzt. Die von uns beschriebenen Absorptionszellen¹ wurden wiederverwendet.

Zur Bestimmung des elektrischen Dipolmoments wurde in der heizbaren Absorptionszelle die Stark-Komponente $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$ des ²⁸Si³²S im Schwingungsgrundzustand beobachtet. Spannungen zwischen 540 und 720 V ergaben Linienverschiebungen von 0,54 bis 1,05 MHz

gegenüber dem ungestörten Übergang. Zur Eichung der Geometrie der Zelle wurde wieder der Übergang $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$ des ¹³³Cs¹⁹F (Dipolmoment $\mu_0 = 7,8839(9) \text{ D}^3$) benutzt.

Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Tab. 1 aufgeführt. Der angegebene Fehler des Mittelwertes enthält den Fehler der Eichung und Spannungsmessung sowie den Fehler der Frequenzmessung. Zur Kontrolle wurden auch Messungen in der Molekülstrahlanordnung¹ am Übergang $J, |M| = 1,1 \rightarrow 2,2$ durchgeführt, deren Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit dem in Tab. 1 angegebenen Mittelwert sind. Nach Fertigstellung der Dipolmomentmessung wurde uns eine Arbeit von MURTY und CURL⁴ über die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments von PbS, SnS und SiS bekannt. Zwischen ihren und unseren Resultaten für PbS und SnS bestehen — wie schon in ² erwähnt —

$\mu(\text{D})$	$\mu(\text{D})$
1,69	1,75
1,67	1,73
1,68	1,77
1,70	1,75
1,78	1,69
1,79	1,71
1,77	
Mittelwert	
$\mu = (1,73 \pm 0,06) \text{ D}$	

Tab. 1. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments des ²⁸Si³²S im Schwingungsgrundzustand am Rotationsübergang $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$. Als Eichsubstanz diente CsF.

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Dr. J. HOEFT, II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstr. 20.

¹ J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER, T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **24 a**, im Druck.

² J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER, T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **24 a**, im Druck.

³ A. J. HEBERT, F. J. LOVAS, C. A. MELENDRES, C. D. HOLLOWELL, T. L. STORY, Jr., u. K. STREET, Jr., J. Chem. Phys. **48**, 2824 [1968].