

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

## Zur Systematik der Aggregatzustände.

Von Gustav F. Hüttig (Prag).

(Eingegangen am 14. April 1943)

Die uralte, einstmals klare und eindeutige Einteilung der Aggregatzustände in fest, flüssig und gasförmig ist etwa in den drei letzten Jahrzehnten in ständig anwachsende Schwierigkeiten geraten. So erschien es zeitgemäß, der Definition des festen Aggregatzustandes einen, von seinem ursprünglichen Sinn abweichenden und nicht überall widerspruchlos aufgenommenen Inhalt zu geben. Der Anstoß zu solchen Revisionsbestrebungen erfolgte vor allem durch die mit Hilfe der Röntgenuntersuchungen neu gewonnenen Einblicke über den molekularen Aufbau des festen Zustandes sowie durch die Erkenntnis über die, die längste Zeit hindurch abgeleugnete, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, einschließlich der Frittungsvorgänge und die mit diesen Erscheinungen im nahen Zusammenhang stehenden Vorgänge der Selbstdiffusion innerhalb fester Körper.

Die Ursache für die auf diesem Gebiete aufgetauchten Unsicherheiten in den Definitionen liegt einmal darin, daß sich als Charakteristik des festen Zustandes (und Analoges gilt auch teilweise für die übrigen Aggregatzustände) zwei völlig verschiedene Merkmale anbieten: Das eine Merkmal betrifft eine durch eine periodische Wiederkehr gekennzeichnete Ordnung in der räumlichen Anordnung der Moleküle, Atome oder Ionen bzw. der Lagen, um welche sie pendeln, also ein Zustand, wie er etwa in den Kristallgittern verkörpert ist; das andere für eine Definition in Betracht kommende Merkmal ist die ortsfeste — also starre — Lagerung der Moleküle, Atome oder Ionen bzw. der Lagen, um welche sie pendeln.

Als Kennzeichen des festen Zustandes wurde das erstere Merkmal insbesondere von Tamman gewählt und mit großem Erfolg propagiert. Danach ist man dann berechtigt, einen Körper als fest zu bezeichnen, wenn die Lagerung seiner Atome einen hohen, womöglich maximalen Ordnungsgrad aufweist. Es wären hier auch flüssige Kristalle einzuordnen, wenn sie der obigen Bedingung entsprechen, hingegen ist ein amorpher Körper, wie etwa ein Stück festes Glas oder ein Opal selbst bis zum absoluten Nullpunkt herab nicht unter die festen Körper, sondern unter die Flüssigkeiten einzureihen. Uns scheint, daß bei dieser Definition die Bezeichnung „fest“ in einer Weise verwendet wird, daß sie unter Umständen das gerade Gegenteil von ihrer ursprünglichen und heute im allgemeinen Sprachgebrauch üblichen Bedeutung bezeichnet.

Anders ist es mit der Identifizierung des festen Zustandes mit einer ortsfesten Lagerung der Moleküle bzw. Atome und Ionen. Ein solcher Zustand wirkt sich in Eigenschaften aus, welche sich durchaus mit den auf den verschiedensten Gebieten (auch auf dem chemischen) übernommenen Vorstellungen vom festen Zustand decken. Eine solche Definition des festen Zustandes ist zweckmäßig, sie ist begrifflich richtig und wird auch von uns ausschließlich verwendet. Um aber im Hinblick auf die anders gearteten Definitionen keine Mißverständnisse aufkommen zu lassen, wollen wir die Bezeichnung „fest“ überhaupt möglichst vermeiden und durch die Bezeichnung „starr“ ersetzen. Unsere Definition des starren Zustandes wird dann wohl zu einer unanfechtbaren Selbstverständlichkeit.

Ein weiterer Umstand, der in der letzten Zeit immer mehr zu einer Überprüfung der alther übernommenen Aggregationsbegriffe drängte, war die sich andauernd vertiefende Erkenntnis, daß unsere klassischen modellmäßigen Vorstellungen über den starren, flüssigen und gasförmigen Zustand nur idealisierten Grenzfällen entsprechen, während die uns realer Weise begegnenden Zustände tatsächlich Übergänge zwischen solchen idealen Grenzfällen darstellen. Die umfassendste und folgerichtigste Würdigung dieses Umstandes wurde in allerjüngster Zeit von Wo. Ostwald<sup>1)</sup> vorgenommen, in dem dieser für die idealisierten Grenzfälle den Begriff der Stasen, für die dazwischenliegenden Übergangszustände den Begriff der Aggregations- bzw. Ordnungs-Metastasen prägte. Diese Betrachtungsweise bleibt unberührt von der Tatsache, daß das Kontinuum von Metastasen, welches zwei Stasen gleichsam wie eine Brücke miteinander verbindet, häufig infolge eines diskontinuierlichen Sprunges an irgendeiner Stelle (wie es z. B. das Schmelzen oder Verdampfen darstellt) nicht in seinem ganzen Verlauf realisierbar ist. In einem solchen Fall stellt irgendein Teil des zwei verschiedenen Stasen verbindenden kontinuierlichen Überganges gewissermaßen eine mehr oder minder breite „Mischungslücke“ dar\*).

Wir haben vorhin als definitionsgemäßes Merkmal des starren Zustandes die ortsfeste Lagerung der Atome des Aggregates angenommen.

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 100, 2 (1942).

\* ) Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit sind zu diesen Fragen die grundlegenden Ausführungen von K. Schäfer, Chemie 56, 99 (1943), veröffentlicht worden.

Je größer die Zahl der Atome ist, welche sich in einem gegebenen Zeitpunkt im Zustande einer aperiodischen Bewegung befindet, desto größer ist die „Beweglichkeit“ und desto mehr entfernt sich der Zustand dieses Aggregates von dem idealen starren Zustand. Der ideale starre Zustand kann überhaupt nur bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt bestehen, bei diesem muß er aber immer vorliegen. Für die Definition des dem idealen starren Zustand extrem entgegengesetzten liegenden Zustandes bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1. Der dem idealen starren Zustand extrem gegenüber liegende Zustand ist dann erreicht, wenn alle Moleküle (Atome, Ionen), welche als die molekularen Bausteine des Aggregates anzusprechen sind, sich aperiodisch bewegen, wobei auch eine gegenseitige ortsfeste Fixierung zweier oder mehrerer dieser molekularen Einheiten sich nicht mehr ereignen soll. Damit wäre als anderer Grenzfall der Zustand einer idealen Flüssigkeit festgelegt, in welcher die Merkmale des starren Zustandes (gegenseitige ortsfeste Fixierung der molekularen Einheiten) bereits völlig verschwunden sind und die Merkmale des gasförmigen Zustandes (größere kraftfeldfreie Räume zwischen den molekularen Einheiten) noch nicht vorhanden sind. Der „Beweglichkeitsgrad“ ( $= \lambda$ ) irgendeines der Merkmale des starren Zustandes zum Teil aufweisenden Aggregates (Metastase starr/flüssig), wäre dann definiert durch den Anteil der insgesamt vorhandenen Anzahl molekularer Einheiten, die in einer aperiodischen Bewegung begriffen sind. Der „Beweglichkeitsgrad“ wäre dann für den idealen starren Zustand  $= 0$  und wäre für den idealen flüssigen Zustand zweckmäßigerweise  $= 1$  zu setzen. Es wäre damit der „Beweglichkeitsgrad“ auch identifiziert mit demjenigen Anteil der insgesamt vorhandenen Anzahl molekularer Einheiten, welche in „Selbstdiffusion“ begriffen sind. Da man über das Ausmaß der Selbstdiffusion<sup>2)</sup> bei verschiedenen Stoffen auch in der Abhängigkeit von der Temperatur bereits recht gut Bescheid weiß, und da insbesondere van Liempt<sup>3)</sup> auch Rechenverfahren gezeigt hat, um aus experimentell gut zugänglichen Daten die Größe der Selbstdiffusion zu berechnen, so handelt es sich hier um eine für den praktischen Gebrauch recht zweckmäßige Größe.

Der eben definierte „Beweglichkeitsgrad“ bestimmt auch in entscheidender Weise das chemische Reaktionsvermögen der festen Stoffe,

einschließlich der Frittungsvorgänge<sup>4)</sup>. Ist bei verschiedenen Stoffen der Beweglichkeitsgrad gleich Null, so kann es zwischen ihnen zu keiner chemischen, noch sonstigen Wechselwirkung kommen und wenn die übrigen Umstände noch so günstig wären. Das „Corpora non agunt nisi fluida“ gilt auch heute nach wie vor für die ideal starren Körper. Das Zustandekommen und die Geschwindigkeit solcher Reaktionen ist außer von einer ausreichenden Affinität und einer hinreichenden Annäherung der Reaktionspartner auch von der Größe des Beweglichkeitsgrades abhängig (Tammann). Bringt man mit Fischbeck<sup>5)</sup> die Reaktionsgeschwindigkeit ( $=$  die in der Zeiteinheit chemisch umgesetzte Menge  $= i$ ) auf einen dem Ohmschen Gesetz nachgebildeten Ausdruck, also  $i = \Delta c / \Sigma W$ , wobei  $\Delta c$  die treibende Affinitätskraft und  $\Sigma W$  die Summe aller Widerstände ist, so stellt der Beweglichkeitsgrad den reziproken Wert eines wichtigen in  $\Sigma W$  enthaltenen Summanden dar. In bezug auf das chemische Reaktionsvermögen kommt also dem von uns definierten Beweglichkeitsgrad der Charakter einer Leitfähigkeit des Reaktionsablaufes zu. Im Zusammenhang damit wird für den von uns definierten Beweglichkeitsgrad auch der Ausdruck „Auflockerungsgrad“<sup>6)</sup> verwendet.

In vieler Hinsicht recht verlockend ist es, den Beweglichkeitsgrad, wie es oben geschehen ist, statt durch eine Verhältniszahl ( $= \lambda$ ) durch eine Energiegröße ( $= \lambda_E$ ) zu definieren, welche den Mehrgehalt an Energie bedeutet, den der betrachtete Zustand im Vergleich zu dem unter gleichen Umständen stehenden, jedoch durch eine ortsfeste Bindung aller Moleküle gekennzeichneten fiktiven Zustand hätte. Da außer dem Beweglichkeitsgrad auch die anderen Bestimmungsstücke der Aggregate wie der Ordnungsgrad und der Dispersitätsgrad (vgl. weiter unten) sich ebenfalls in dem Energiemaße ausdrücken lassen, so ergibt eine solche Definition wertvolle Vergleichsmöglichkeiten. Lichtenecker<sup>7)</sup> hat auf Grund der Kenntnis des Wärmehaltes eines Aggregates vor und nach dem Schmelzen und unter Benutzung von Vorstellungen aus der Theorie der Freiheitsgrade sowie unter der Annahme, daß bei den von ihm behandelten Stoffen im flüssigen Zustand bereits bei der Schmelztemperatur  $\lambda = 1$  ist, für eine große Zahl fester Aggregate bei der Schmelztemperatur zunächst

<sup>4)</sup> G. F. Hüttig, Kolloid-Z. 98, 263 (1942).

<sup>5)</sup> K. Fischbeck, Z. Elektrochem. 40, 517 (1934) u. a. O.

<sup>6)</sup> G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, Bd. VI (Wien 1943), 389.

<sup>7)</sup> K. Lichtenecker, Z. Elektrochem. 49, 174 (1943).

<sup>2)</sup> Eine Zusammenfassung über die Diffusion in Metallen gibt W. Seith, Chemie 56, 21 (1943).

<sup>3)</sup> J. A. M. van Liempt, Z. Physik 96, 534 (1935) u. a. O.

das  $\lambda_E$  und daraus das  $\lambda$  berechnet. Es ergibt sich unter diesen Voraussetzungen  $\lambda = (Q - \frac{1}{2} E) / (\frac{1}{2} E)$ , wobei  $Q$  den Wärmehalt bedeutet, den ein Mol des Stoffes von dem absoluten Temperaturnullpunkt bis vor Eintritt des Schmelzens aufnimmt, und  $E$  die gesamte Wärmeenergie von einem Mol des geschmolzenen Stoffes bei der Schmelztemperatur. So wurde beispielsweise in bezug auf die festen Metalle bei ihrer Schmelztemperatur gefunden bei Lithium ( $t = 184^\circ$ ):  $\lambda = 0,524$ , bei Natrium ( $t = 97,7^\circ$ ):  $\lambda = 0,544$ , bei Kalium ( $t = 63,6^\circ$ ):  $\lambda = 0,554$ , bei Rubidium ( $t = 39^\circ$ ):  $\lambda = 0,572$  und bei Cäsium ( $t = 28,5^\circ$ ):  $\lambda = 0,590$ . Es fällt zunächst auf, daß die  $\lambda$ -Werte sehr hoch sind; bei den Alkalimetallen wären also 52—59 Proz. aller vorhandenen Atome im Zustande einer aperiodischen Bewegung (also bereits „vorgeschmolzen“), bevor der eigentliche Schmelzvorgang, also der diskontinuierliche Übergang in den flüssigen Zustand erfolgt. Es fällt ferner auf, daß die  $\lambda$ -Werte für die verschiedenen festen Alkalimetalle bei ihren Schmelztemperaturen nicht allzu sehr auseinanderliegen, sie bewegen sich in den Grenzen  $\lambda = 0,52$  bis  $0,59$ . Dies steht im Einklang mit der auf dem Boden der Reaktionskinetik fester Stoffe entstandenen Vorstellung, daß sich chemisch ähnliche feste Stoffe bei ihrer Schmelztemperatur in „übereinstimmenden Zuständen“ befinden, und daß man auch zu untereinander übereinstimmenden Zuständen gelangt, wenn man die verschiedenen, jedoch chemisch ähnlichen Stoffe bei solchen verschiedenen Temperaturen vergleicht, die für jeden der betrachteten Stoffe der gleichen Bruchteile ( $= \alpha$ ), der in absoluter Zählung ausgedrückten Schmelztemperatur ist [Tammann<sup>8)</sup>]. Von Lichtencker wurde das  $\lambda$  (der Wert ist nachfolgend der Stoffbezeichnung in Klammern beigefügt) bei den Schmelztemperaturen für folgende Metalle berechnet: Pb (0,544), Cu (0,532), Ag (0,52), Mg (0,52), Cd (0,410), Al (0,40), Ca (0,392), Zn (0,386), Hg (0,384) und Sn (0,272) ferner für die Salze AgCl (0,336), NaCl (0,282). Von den in dieser Weise untersuchten organischen Stoffen zeichnet sich Azeton durch den verhältnismäßig hohen Wert  $\lambda = 0,302$  aus, wohingegen die aliphatischen Kohlenwasserstoffe (und auch das Eis) meist einen von Null praktisch nicht verschiedenen  $\lambda$ -Wert besitzen. Bei diesen Stoffen ist die Neigung, Metastasen starr/flüssig zu bilden, gering. Immerhin wäre es bei manchen organischen Stoffen, insbesondere aber bei dem Wasser ratsam, die Berechtigung zu prüfen, inwieweit die Annahme  $\lambda = 1$  für den flüssigen Zustand bei der Schmelztemperatur berechtigt ist. Sehr erwünscht

wären auch Angaben über die  $\lambda$ -Werte der wichtigsten Metalloxyde.

Die voranstehende Betrachtungsweise braucht sich nicht auf die Feststellung der  $\lambda$ -Werte bei der Schmelztemperatur zu beschränken, sondern sie kann in der Richtung gegen die tieferen Temperaturen Aussagen über ihren Gesamtverlauf machen. Bezeichnen wir mit  $U$  den gesamten Wärmehalt eines Moles eines Stoffes, so setzt sich dieser aus 4 Summanden zusammen, es ist also  $U = I + II + III + IV$  und dem entsprechend die spezifische Wärme  $= dU/dT = I' + II' + III' + IV'$ . Hierin möge I die Energie bedeuten, welche den Molekülen infolge der Schwingung zukommt, die also in tieferen Temperaturgebieten gegenüber den anderen bei weitem überwiegen wird und sich durch die Debye-Funktion darstellen läßt; der Grenzwert, dem  $I'$  pro molekularer Schwingungseinheit zustrebt, ist  $3R$ . Es möge ferner II die Energie bedeuten, welche infolge der thermischen Ausdehnung gegen die Anziehungskräfte der Moleküle aufgebracht werden muß, und III die Energie, welche für etwaige Modifikationsumwandlungen (auch solche höherer Ordnung) zugeführt werden muß. Die Differenz dieser 3 Summanden gegenüber dem beobachteten Verhalten gibt die Größe IV, welche wir identisch mit der vorhin definierten Größe  $\lambda_E$  setzen und welche diejenige Energie bedeutet, welche die in Selbstdiffusion befindlichen Moleküle mehr haben als die ortsfest gebundenen, schwingenden Moleküle. Eine weitere Stütze dieses Verfahrens ergibt sich durch den Umstand, daß die Temperaturabhängigkeit des  $\lambda = A \cdot e^{-Q/RT}$  sein muß, wobei  $Q$  die mit  $\lambda_E$  in Beziehung stehende Ablösearbeit bedeutet.

2. Die vorangehend durch den Beweglichkeitsgrad ( $= \lambda$ ) definierte Beweglichkeit bietet in ihren praktischen Anwendungen und Auswirkungen fraglos manche Vorteile. Nachteilig bleibt der Umstand, daß sie lediglich die Beweglichkeitscharakteristik auf dem Wege von dem ideal starren zu dem ideal flüssigen Zustand zu geben gestattet, darüber hinaus aber auf dem Wege zu dem gasförmigen Zustand versagen muß. Wenn auch diese umfassende Fragestellung in dem Zusammenhang, in welchem die vorliegende Mitteilung erscheint, von geringem Interesse ist, so sei hierzu doch das folgende bemerkt: Als die beiden hier festzusetzenden Grenzzustände der Beweglichkeit wird man auf der einen Seite wieder den idealen starren, auf der anderen Seite jedoch den idealen gasförmigen Zustand setzen müssen, dessen Atome oder Moleküle gleich denjenigen sind, welche man auch als die molekulare Einheit annehmen kann, aus denen sich das starre Aggregat aufbaut.

Als Maß für die freie Beweglichkeit könnte

<sup>8)</sup> G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. III. Chemie etc. 1930, Nr. 5, 227.

nun derjenige Anteil ( $= \lambda_E$ ) der Gesamtenergie gelten, die gegen die zwischen den Molekülen wirkende Attraktionskräfte aufgebracht werden müßte, um aus dem ideal starren Zustand, wie er bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt vorliegt, den betrachteten Zustand zu erhalten. Bezeichnet man den dem idealen gasförmigen Zustand zukommenden Wert von  $\lambda_E$  mit  $\lambda'_E$ , so eignet sich auch der Quotient  $\lambda_E/\lambda'_E$  als Beweglichkeitscharakteristik, welche sich in den Grenzen Null (ideal starrer) bis 1 (ideal gasförmiger Zustand) bewegen kann.

Wir haben uns in den vorangehenden Ausführungen zu der Ansicht bekannt, daß für die Frage, als was für ein Aggregatzustand (starr oder flüssig oder gasförmig bzw. dazwischen liegende Aggregations-Metastasen) eine Anhäufung von Molekülen anzusprechen ist, lediglich das Ausmaß der ortsfesten Lagerung (bzw. der Beweglichkeit) der Moleküle maßgebend sein soll. Eine solche Ausschaltung der Frage nach dem Ausmaß der Ordnung (bzw. Unordnung) der Moleküle bei der Festlegung der Bezeichnung des Aggregatzustandes bedeutet selbstverständlich nicht eine Leugnung der Tatsache, daß wir in dem Unordnungsgrad einen zweiten, dem Beweglichkeitsgrad ebenbürtigen Parameter, zur Kennzeichnung des Aggregatzustandes besitzen. Da eine Definition des Unordnungsgrades wohl immer ein Ausdruck für die Größe der Abweichungen der Moleküllagen von einer idealen Ordnung sein wird, so steht sie primär nicht auf dem Boden der physikalischen oder chemischen Prinzipien, sondern auf demjenigen der Stereogeometrie. So wäre es beispielsweise denkbar, den Abstand, den ein Molekül im Mittel von der ihm in einem ideal geordneten Gitter zukommenden Stellung einnimmt, als Maß für den Unordnungsgrad zu wählen, wobei allerdings noch zusätzliche und untereinander verschiedene Vereinbarungen über die in periodischer und aperiodischer Bewegung befindlichen Moleküle so wie über die zum Vergleich herangezogene Fiktion des ideal geordneten Gitters getroffen werden müßten. Die grundsätzlichen und die praktischen Schwierigkeiten mehren sich, wenn man auch hier eine Energiegröße — etwa den Energieunterschied zwischen den betrachteten und dem ideal geordneten Gitter — zur Grundlage der Definition des Unordnungsgrades wählt. Günstig ist der Umstand, daß es sich hierbei um recht erhebliche Energiewerte handeln kann; so hat Fricke<sup>9)</sup> für ein pyrophores, also mit starken Ordnungsfehlern behaftetes Eisen mit einer mittleren Abweichung der Fe-Atome von der Normallage im Betrage von 0,06 Å, gegenüber dem

<sup>9)</sup> R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, Z. physik. Chem., Abt. B 37, 60 (1937).

stabilen (also hier in erster Näherung als geordnet anzusehenden) Zustände, kalorimetrisch einen Mehrgehalt an gesamtenergie von 1400 cal pro Gramm-Atom Fe beobachtet; ein aus frisch hergestelltem amorphem  $\alpha$ -Eisen(III)-oxydhydrat durch vorsichtiges Entwässern hergestelltes  $\alpha$ -Eisen(III)-oxyd zeigte gegenüber dem stabilen Zustand sogar einen Mehrgehalt an Energie von 13000 cal Mol [Fricke<sup>10)</sup>]. Als experimentelle Methode zur Beurteilung des Unordnungsgrades kommt den röntgenoskopischen Untersuchungen eine überragende Bedeutung zu. Praktisch werden die Aussagen über den Ordnungsgrad nicht weiter gehen, als sie den Röntgenogrammen entnommen werden, und diese werden sich meist auf eine, auf die vergleichsweise Betrachtung der Interferenzverbreiterungen gegründete, qualitative Aussage beschränken.

Als ein dritter einen Aggregatzustand kennzeichnender Parameter, der mit den beiden vorher genannten in eine Reihe zu stellen ist, sei der Dispersitätsgrad genannt. Auch für dessen Definitionen bieten sich außer der Angaben über die Teilchenzahl, Energiegrößen an, denen der Mehrgehalt an Energie im dispersen Zustand gegenüber demjenigen des Einkristalls zugrunde liegt.

Wenn auch die Charakteristik eines gegebenen Aggregatzustandes durch wohldefinierte zahlenmäßige Angaben der vorangehend aufgezählten drei Parameter derzeit weder üblich noch auch in vieler Hinsicht möglich ist, so vermag doch eine mehr qualitative Abschätzung dieser Werte, die sich fast immer ohne prinzipielle Unsicherheiten durchführen läßt, zu einer Ordnung und gegenseitigen Bezugsetzung der hier in Betracht kommenden Stasen und Metastasen zu führen und eine eindeutige Einordnung irgendeines gegebenen Aggregates vorzunehmen.

In der Fig. 1 sind der „Unordnungsgrad“ (als Abszisse) und die „Beweglichkeit“ (als Ordinate) eines Koordinatensystems aufgetragen. Der Ursprung des Koordinatensystems (Punkt A) stellt also den Nullpunkt der Zählung dar und bildet diejenigen Zustände ab, in welchem „Unordnungsgrad“ und „Beweglichkeit“ ein Minimum besitzen, also der Zustand einer idealen Ordnung bei vollkommen ortsfester Lagerung der Moleküle vorliegt. Diesem Zustand entsprechen die fehlerfreien Kristalle (allenfalls aber auch andere vollkommene Molekülordnungen) bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt. Da der absolute Temperatur-Nullpunkt unerreichbar ist, kann auch eine vollkommen strenge Realisierbarkeit eines solchen Zustandes in Frage gestellt werden. Praktisch wird er auch noch bei Tem-

<sup>10)</sup> R. Fricke, Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 138 (1937).

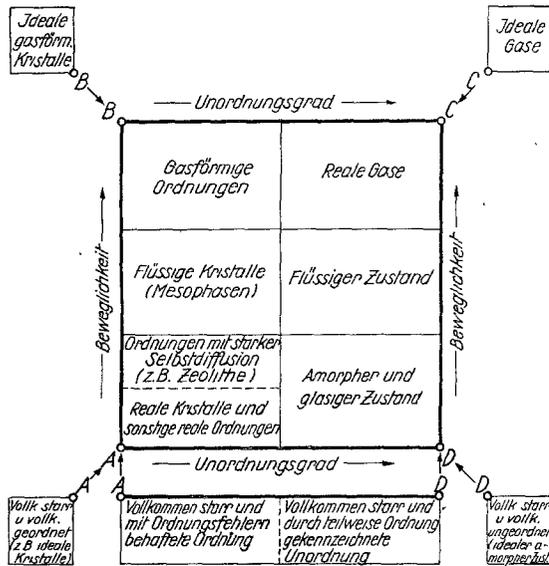


Fig. 1

peraturen, die nicht allzu weit von dem absoluten Temperatur-Nullpunkt entfernt sind (z. B. Zimmertemperaturen und höher) bei geeigneter Stoffwahl bestehen können.

Bewegt man sich längs der Geraden von A nach D, so wird unter Aufrechterhaltung der vollkommenen Starrheit (= ortsfester Lagerung der Moleküle) der Unordnungsgrad immer mehr zunehmen, bis schließlich in dem Punkte D der Zustand der vollkommenen Unordnung erreicht wird. Der Punkt D entspricht also dem ideal amorphen (allenfalls glasartigen) Zustand bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt. Ganz abgesehen von der Frage nach der Erreichbarkeit des absoluten Temperatur-Nullpunktes ist auch sonst bei irgendeiner realen Temperatur ein solcher, jedweder Ordnung barer, ideal amorpher Zustand bis jetzt niemals festgestellt worden [Glocker und Hendus<sup>11)</sup>].

Bewegt man sich längs der Geraden von D nach C (z. B. infolge Temperatursteigerung), so wird unter Aufrechterhaltung der vollkommenen Unordnung die Beweglichkeit dauernd zunehmen. Es wird wohl immer durch ein Kontinuum von Zwischenzuständen hindurch der als „flüssig“ anzusprechende Zustand erreicht, der um so viskoser wird, je mehr die Beweglichkeit abnimmt. Zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustand liegt in dem Kontinuum der Zwischenzustände eine Lücke, indem der Verdampfungsvorgang einen diskontinuierlichen Sprung darstellt. In dem Dampf(Gas)-Zustand können die Moleküle noch beachtliche Kraftwirkungen aufeinander ausüben, die bei etwa immer weiter

ansteigender Temperatur immer weniger in das Gewicht fallen, bis schließlich bei C der (allerdings wohl theoretisch auch niemals vollkommen erreichbare) ideale Gaszustand angenommen werden muß.

Bewegt man sich längs der Geraden von A nach B, so wird unter Aufrechterhaltung der vollkommenen Ordnung eine immer größere Beweglichkeit der Moleküle eintreten, deren Auswirkung man sich in dem hier betrachteten Grenzfall wohl am besten als Platzwechsellvorgang vorstellt. Dieser Weg führt in das Gebiet der flüssigen Kristalle, für die im Idealzustand die Fiktion einer vollkommenen Ordnung bei vollkommener gegenseitiger Verschiebbarkeit der Moleküle anzunehmen ist. Der in der eingeschlagenen Richtung erreichbare äußerste Grenzfall (der in der Fig. 1 mit B bezeichnete Punkt) ist ein Zustand, den man als „gasförmigen Kristall“ bezeichnen könnte; er würde einem Gas entsprechen, dessen Moleküle in den den Gitterpunkten eines Kristalls entsprechenden Orten in solcher Weise und in solchen Zeitintervallen elastisch zusammenprallen, daß diese Ordnung immer wieder aufrecht erhalten bleibt; das Fortbestehen eines solchen Zustandes auch nur während kurzer Zeiten und auch nur näherungsweise (Verschiebung von B gegen C) hat selbstverständlich nur eine für die Realitäten nicht mehr in Betracht kommende minimale Wahrscheinlichkeit<sup>12)</sup>.

Weder die, durch die vier Eckpunkte A, B, C, D bezeichneten Grenzfälle, noch die diese Eckpunkte verbindenden vier Geraden entsprechen verwirklichtbaren Zuständen. Für die uns begegnenden Zustände besitzen beide Parameter einen von Null und auch von dem entgegengesetzten Grenzfall verschiedenen Wert, sie bilden sich also in unserem Diagramm durch Punkte ab, welche im Inneren der Fläche und nicht in den Umgrenzungslinien liegen; die realen Zustände gehören also streng genommen alle den Metastasen an. Es wäre aber unzweckmäßig, wenn man beispielsweise die Bezeichnung „starrer“ Zustand dem ideal starren Zustand (Verbindungsgerade AD) vorbehalten wollte. Man wird als „starr“ alle diejenigen Zustände bezeichnen, welche bei einem beliebigen Unordnungsgrad eine nicht zu hohe Beweglichkeit der Moleküle aufweisen. Ist der Unordnungsgrad hierbei nicht zu groß, dann hat man das Gebiet der realen Kristalle und der sonstigen realen Ordnungen, also etwa auch die Somatoide, Organoide, Sphärite u. a. erfaßt (Feld in der linken unteren Ecke der Fig. 1); überwiegt die Unordnung, dann

<sup>11)</sup> R. Glocker und H. Hendus, Z. Elektrochem. 48, 327 (1942).

<sup>12)</sup> Vgl. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gas-theorie (Leipzig 1910), I. Teil, 15.

handelt es sich um reale amorphe Zustände mit teilweisen Ordnungselementen [wie z. B. bei dem explosiblen Antimon, Hendus<sup>13)</sup>], bzw. um glasartige Zustände bestimmter Struktureigenschaften [Dietzel<sup>14)</sup>]; Feld in der rechten unteren Ecke der Fig. 1]. Zwischen den realen, also mit Ordnungsfehlern behafteten Kristallen und dem amorphen (bzw. glasigen) Zustand wird wohl meist eine nicht realisierbare Zustandslücke bestehen, also der Übergang ineinander wird diskontinuierlich, zweiphasig (also analog den Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgängen) vor sich gehen. Indessen dürften namentlich in der Stoffklasse der Oxydhydrate<sup>15)</sup> (Alterungsverlauf eines amorphen Präparates) und vielleicht auch innerhalb metallischer Aggregate kontinuierliche, lückenlose Übergänge möglich sein. Die Untersuchung des Vorganges Ordnung  $\rightleftharpoons$  Unordnung war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Aussprachen [Borelius, Hendus und Scheufele, Hirone und Matuda, Suhrmann und Schnackenberg, Wilson u. a.<sup>16)</sup>].

Innerhalb der vorangehend als „starr“ zusammengefaßten Zustände sei noch besonders auf diejenigen Aggregate hingewiesen, welche aus zwei sich untereinander verschieden verhaltenden Molekülgruppen aufgebaut sind, wobei die eine Molekülart sich im Zustand einer weitgehenden starren Anordnung befindet, die andere jedoch eine den Flüssigkeiten durchaus vergleichbare Beweglichkeit aufweist. Ein Beispiel für den Fall, daß die starr angeordnete Molekülart in einer kristallgittermäßigen Ordnung vorliegt, sind die Zeolithe, Beispiele für eine ungeordnete Lagerung der ortsfest gebundenen Molekülart sind bei den amorphen Oxydhydratgelen zu finden. Bei beiden Beispielen sind es die Wassermoleküle, denen die hohe Beweglichkeit zukommt. Diese Beweglichkeit kann so weit gehen, daß für viele solcher Systeme die für die flüssigen Lösungen charakteristischen osmotischen Gesetze gelten, wenn man hier von der Vorstellung ausgeht, daß eine ortsfest fixierte Lösung der unbeweglichen Komponente in dem Wasser vorliegt<sup>17)</sup>.

In welcher Höhe man innerhalb der Fig. 1 die Grenze der vorangehend besprochenen starren Zustände gegen die flüssigen Zustände setzt, kann in bezug auf die Kristalle kaum eine Meinungsverschiedenheit ergeben. Da die Zustände, deren

die Kristalle fähig sind, wohl immer durch eine Zustandslücke von den den flüssigen Aggregaten zukommenden Zuständen getrennt ist, der Übergang also durch den diskontinuierlichen Schmelz- (bzw. Erstarrungs)vorgang bezeichnet ist, ist damit auch die Grenzziehung gegeben. Selbstverständlich wird in der Fig. 1 diese Grenze für verschiedene Stoffe verschieden hoch liegen, etwa bei den organischen Stoffen recht niedrig, bei den Alkalimetallen sehr hoch (vgl. S. 163). Aber auch für verschiedene Modifikationen des gleichen Stoffes (deren Zustände sich selbst bei gleichen äußeren Umständen an verschiedenen Stellen des Diagrammes abbilden werden), wird diese Grenze verschieden hoch liegen. Insbesondere muß betont werden, daß infolge des Vorliegens einer Zustandslücke, die das Gebiet des starren Zustandes nach oben zu abschließende Grenze und die für den flüssigen Zustand nach unten zu vorhandene Grenze nicht identisch sein können, sondern in einem — eben dieser Zustandslücke entsprechenden — Abstand liegen müssen.

Nicht das Gleiche gilt für die Abgrenzung des amorphen gegen den flüssigen Zustand. Hier ist wohl immer das ganze zwischen dem starr amorphen und dem flüssigen Zustand liegende Kontinuum von Zwischenzuständen realisierbar, irgendwelche Zustandslücken sind kaum jemals angetroffen worden. Es bleibt daher auch weitgehend der Willkür überlassen, wo man die Grenze setzen will. Vor allem dieser Umstand hat dazu geführt, die amorphen (glasigen) Stoffe überhaupt zu den Flüssigkeiten zu zählen, also die Grenze bis hinunter in die Linie AD zu verlegen.

Die als „flüssig“ anzusprechenden Aggregate haben bei einem beliebigen Unordnungsgrad eine Molekularbeweglichkeit, welche größer als diejenige der starren und kleiner als diejenige der gasförmigen Zustände ist. Sie werden sich daher in der in Fig. 1 schematisch dargestellten Lagenübersicht irgendwo auf einem etwa in der Mitte des Diagrammes horizontal liegenden Flächenstreifen abbilden. In dem linken Teil wird es sich mehr um „flüssige Kristalle“<sup>18)</sup>, im rechten Teil mehr um „flüssige amorphe Körper“ handeln, deren geringes Ordnungsvermögen allenfalls noch zu einer „Flüssigkeit mit fixierter Struktur“<sup>19)</sup> auslangt. In dem Übergang zwischen geordneten und wenig geordneten Aggregaten werden wohl kaum jemals Lücken von nicht realisierbaren Zuständen auftreten. Immerhin sind auch hier

<sup>13)</sup> H. Hendus, Z. Physik **119**, 265 (1942).

<sup>14)</sup> A. Dietzel, Naturwiss. **29**, 537 (1941).

<sup>15)</sup> R. Fricke und G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Leipzig 1937).

<sup>16)</sup> Zusammenstellung bei G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, Bd. VI (Wien 1943), 382.

<sup>17)</sup> G. F. Hüttig, Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren. Fortschr. Chem. Physik und phys. Chem. **18**, 5 (1924); Kolloid-Z. **58**, 44 (1932).

<sup>18)</sup> C. Weygand, Chemische Morphologie der Kristalle und Flüssigkeiten. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. II, Abschnitt III C (Leipzig 1941).

<sup>19)</sup> K. Ueberreiter, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 157 (1940).

diskontinuierliche Sprünge (Mesophase  $\rightleftharpoons$  amorphe Flüssigkeit) bekannt.

Die gasförmigen Zustände, denen in unserem Übersichtsschema die oberste an die Gerade *BC* angrenzende Zone vorbehalten ist, werden nur in völlig ungeordneten Aggregaten faßbar sein; diese Zustände werden sich also nur innerhalb eines schmalen an die Gerade *CD* angrenzenden Streifen abbilden. Der Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand vollzieht sich meist diskontinuierlich. Die hier innerhalb der verwirklichtbaren Zustände klaffende Lücke wird um so kleiner, bei je höheren Temperaturen die Übergänge vollzogen werden, und verschwindet ganz oberhalb der kritischen Temperatur. Die innerhalb der Flüssigkeiten von manchen Theorien angenommenen Löcher<sup>20)</sup> könnten als die ersten Anzeichen einer kontinuierlichen Übergangsmöglichkeit von dem flüssigen zu dem gasförmigen Zustand aufgefaßt werden. Bei dem Sublimationsvorgang erfolgt ein diskontinuierlicher Sprung eines sich in der Nähe des Punktes *A* abbildenden Zustandes in einen sich in der Nähe des diagonal gegenüberliegenden Punktes *C* abbildenden Zustand.

Im allgemeinen wird eine Veränderung in der Beweglichkeit auch eine Veränderung in dem Unordnungsgrad bewirken und umgekehrt. Eine kontinuierliche Temperatursteigerung wird wohl immer die Beweglichkeit und meist auch den Unordnungsgrad erhöhen, so daß die dadurch bewirkten Zustandsänderungen sich in dem Diagramm als die Bewegung eines Punktes beispielsweise aus dem Bereiche der Ecke *A* in der allgemeinen Richtung gegen den Eckpunkt *C* darstellen. Da es aber auch viele andere Möglichkeiten zur Herbeiführung von Veränderungen in diesen beiden Parametern gibt und da bei

<sup>20)</sup> R. Fürth, Proc. Cambridge philos. Soc. 37, 252 (1941).

diesen Betrachtungen selbstverständlich auch die thermodynamisch instabilen Zustände mit inbegriffen sind, so ist durch diesen Hinweis die Fülle der Veränderungsmöglichkeiten in keinerlei Weise festgelegt.

Je größer die Molekularbeweglichkeit innerhalb eines Zustandes ist, je höher sich also dieser Zustand über der Abszisse *AD* abbildet, desto größer ist seine Reaktivität. In bezug auf die starren Stoffe gibt es für den Beweglichkeitsgrad einen Schwellenwert, unterhalb dessen ein Reaktionsvermögen in merklichem Ausmaße nicht mehr vorhanden ist.

Wollte man in unserem Diagramm auch noch den vorhin erwähnten dritten Parameter nämlich den Dispersitätsgrad berücksichtigen, so müßte für diese Zählung noch eine dritte senkrecht zur Zeichenebene liegende Achse mit dem Ursprung in dem Punkte *A* errichtet werden. Es würde dann *A* einen Zustand mit dem Dispersitätsgrad = Null darstellen, also einen einzigen idealen Kristall von beliebig großer Dimension. Im Einklang mit den bisherigen Feststellungen über die Unrealisierbarkeit der Grenzfälle muß auch hier vermerkt werden, daß wohl noch niemals kristallisierte Aggregate mit einer über ein gewisses Maß hinausgehenden Dimensionierung der Kohärenzgebiete nachgewiesen werden konnten.

#### Zusammenfassung.

Zur Kennzeichnung der Aggregatzustände werden die Begriffe molekulare Beweglichkeit (Beweglichkeitsgrad), Ordnungsgrad und Dispersitätsgrad verwendet. Es werden die Maßeinheiten für diese Größen sowie ein Diagramm zur bildlichen Darstellung der Zustände und ihrer Veränderungen diskutiert. Für das Reaktionsvermögen fester (starrer) Stoffe, einschließlich ihres Frittungsvermögens ist der Beweglichkeitsgrad der maßgebliche Faktor.

## Zur Geometrie der Kugelpackungen, I.

Von Rudolf Straubel (Jena).

(Eingegangen am 5. Mai 1943)

Auf Anregung von G. H. Hüttig habe ich 1924<sup>1)</sup> die Frage behandelt: Wie groß darf höchstens der Radius von Kugeln gleicher Größe sein, damit eine gegebene Zahl von solchen, die Oberfläche einer Zentralkugel vom Radius *R* von außen berührenden, Platz hat? Die folgenden Arbeiten stehen mit der angeführten insofern in Verbindung, als sie eine Ableitung der dortigen Zahlenwerte geben. Darüber hinaus versuchen sie aber eine Übersicht über die möglichen starren Anordnungen von Kugeln auf einer Kugel

zu geben, wobei weder die Packungsdichte noch die Stabilität als Auswahlprinzip gilt. Für die Chemie der Koordinationszahl ist dieses Auswahlprinzip — abgesehen von Ladungen — in erster Linie maßgeblich. Wo Ostwald machte mich darauf aufmerksam, daß für die Physik der Zerteilungen auch die labilen Anordnungen von Interesse sind, und daß Sonderfälle von Kugelpackungen vielleicht zur Klärung des Verhaltens von Pulvern beitragen könnten.

Besondere Methoden, die mit Sicherheit das gesuchte Radienverhältnis ergeben — denn nur dieses kommt in Betracht —, sind mir nicht

<sup>1)</sup> Zur Geometrie der Koordinationszahl, Z. anorg. allg. Chemie 142, 133 (1925).