

Chemistry. — *Innere Gleichgewichte in den festen Phasen I* Von A. SMITS. (Communicated by Prof. P. ZEEMAN.)

(Communicated at the meeting of January 25, 1930).

1. Stellt man eine gewisse Eigenschaft als Funktion der Temperatur dar, so meinte BENEDICKS im Jahre 1912, ohne mit der Theorie der Allotropie bekannt zu sein, vier „Types of Allotropy“ aufstellen zu können, welche in Fig. 1 wiedergegeben sind.

BENEDICKS meinte, dass der Typus 2 vorkommen wird, wenn vor Erreichung des Umwandlungspunktes sich eine feste Lösung der zweiten Modifikation, welche bei höherer Temperatur stabil ist, in der ersten bildet. Beim Typus 3 wurde sich dagegen oberhalb des Umwandlungspunktes eine feste Lösung von der ersten in der zweiten Modifikation bilden. Typus 4 stellt eine Kombination von 2 und 3 dar, und bei Typus 5 ist der Umwandlungspunkt verschwunden, und es besteht nur ein kontinuierlicher Uebergang zwischen den an der ersten b.z.w. zweiten Modifikation reicheren festen Lösungen.

Verfasser zeigte schon in der Theorie der Allotropie Seite 16, dass diese verschiedenen „Types of Allotropy“¹⁾, von BENEDICKS sofort aus der Theorie der Allotropie abgeleitet werden können, jedoch muss dabei mit *Nachdruck darauf hingewiesen werden, dass nach dieser Theorie der eigentümliche Verlauf der Linie ab in Typus 2 dadurch erklärt werden muss, dass vor Erreichung des Umwandlungspunktes eine deutliche Verschiebung des inneren Gleichgewichts eintritt, wobei die Konzentration derjenigen Molekülart wächst, an welcher die zweite Modifikation reicher ist als die erste.*

Es ist aber unrichtig zu sagen, wie BENEDICKS tut, dass sich hier eine Lösung der zweiten Modifikation in der ersten bildet, denn, wennn dieses der Fall wäre, so würde die feste Lösung eine binäre Mischkristallphase sein, während wir hier eben mit Erscheinungen zu tun haben, die beim unären Verhalten auftreten. Daraus lässt sich schliessen, dass hier eine Verschiebung des *inneren Gleichgewichts* zwischen verschiedenen *Molekülarten* im festen Zustande vorliegen muss.

Es sei hier daran erinnert, dass die Theorie der Allotropie alle möglichen Unterschiede von den groberen, wie bei polymeren Pseudo-Komponenten, bis zu den feinsten, welche bei Molekülen und Atomen vorkommen können, umfasst²⁾.

¹⁾ Journ. of the Iron and Steel Institute **2**, 242 (1912).

²⁾ Siehe „Theorie der Allotropie“ Seite 2 und Proceedings Kon. Akad. Amsterdam, **32**, 603, 951, 1118 (1929).

In Fig. 2 sind die „Types of Allotropy“ von BENEDICKS im Lichte der Theorie der Allotropie betrachtet, indem von der Pseudo- T , X -figur nur

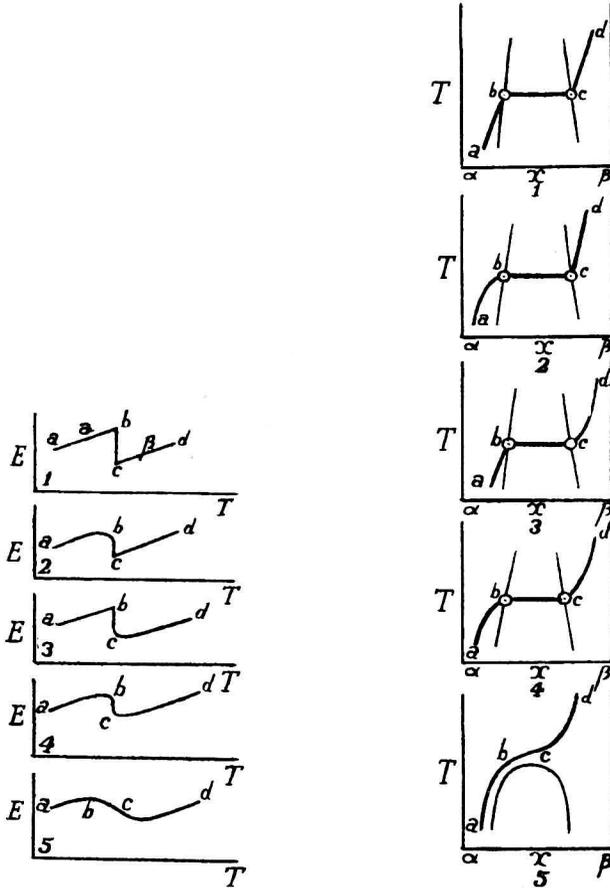


Fig. 1.

Fig. 2.

der untere Teil, d.h. das Entmischungsgebiet des festen Zustandes, gezeichnet worden ist. Der Typus 1, Fig. 2, stimmt mit Typus 1 von BENEDICKS, Fig. 1, überein.

Die Typen 2, 3 und 4 Fig. 1 treten auf wenn, wie die Typen 2, 3 und 4 in Fig. 2 zeigen, die inneren Gleichgewichte in einer der beiden festen Modifikationen oder in beiden in der Umgebung des Umwandlungspunktes sich stark mit der Temperatur ändern.

Es leuchtet nämlich ein, dass jede Temperaturfunktion, die von der inneren Zusammensetzung abhängig ist, einen ähnlichen Verlauf zeigen wird, wie die Linie des inneren Gleichgewichts.

Der Typus 5 von Fig. 1, wird, wie Typus 5 von Fig. 2 zeigt, vorkommen können, wenn die Kurve des inneren Gleichgewichts durch das Gebiet einer kontinuierlichen Mischungsreihe läuft, und eine starke Verschiebung des inneren Gleichgewichts stattfindet.

Verfasser hat diese kurze Auseinandersetzung aus seinem Buch wiederholt, weil in den hier folgenden Betrachtungen daran angeknüpft werden muss.

2. Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass, wenn, wie Verfasser schon in der Theorie der Allotropie Seite 271 bemerkte, eine abnorm starke kontinue Aenderung einer Temperaturfunktion, wie z.B. die spezifische Wärme, gefunden wird, darin eine Anweisung für die Komplexität gelegen ist.

Zur Erläuterung sei nun darauf hingewiesen, dass, wenn die innere Gleichgewichtsverschiebung mit der Temperatur sehr gleichmässig oder sehr gering ist, die spezifische Wärme, als Funktion der Temperatur, für den Fall ein Umwandlungspunkt auftritt, wie in der Fig. 3 oder 3a dargestellt werden kann.

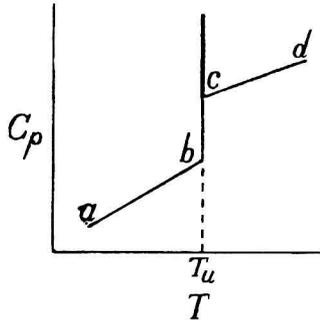


Fig. 3.

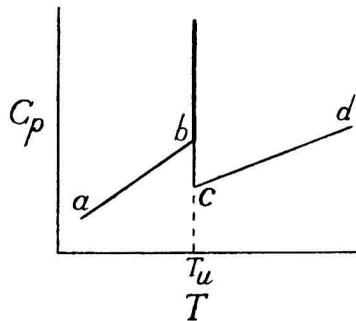


Fig. 3a.

T_u gibt hier die Umwandlungstemperatur an wo der Wert $\frac{dQ}{dT}$ plötzlich unendlich gross wird. Ich preferiere hier von dem Wert $\frac{dQ}{dT}$ zu reden, weil man nach der gebräuchlichen Definition im Umwandlungspunkt nicht von einer spezifischen Wärme reden kann.

Es ist einleuchtend, dass, wenn man untersuchen will, ob die spezifische Wärme *unterhalb* oder *oberhalb* des Umwandlungspunktes einen besondern Verlauf zeigt, man die Temperaturtrajekte bei der Bestimmung der spezifischen Wärme so wählen muss, dass diese Trajekte *niemals* die Umwandlungstemperatur einschliessen. Es ist also notwendig, dass man sich vor den definitiven Untersuchungen über die Lage des Umwandlungspunktes orientiert.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, dass ebenso wenig wie in einem System von zwei isomorphen Komponenten immer eine ununterbrochene Mischkristallreihe auftritt, dieses erwartet werden kann bei isomorphen Pseudo-komponenten. Darum muss es nach der Theorie der Allotropie Umwandlungspunkte geben, wobei keine Aenderung in der Krystallstruktur auftritt.

Wenn wir jetzt den Fall betrachten, dass die inneren Gleichgewichte in den beiden festen Modifikationen in der Umgebung des Umwandlungspunktes sich stark mit der Temperatur ändern, welches im Typus 4 der Fig. 2 zum Ausdruck gebracht ist, so sieht man sofort ein, dass unsere Figuren 3 und 3a in Fig. 4 und Fig. 4a übergehen.

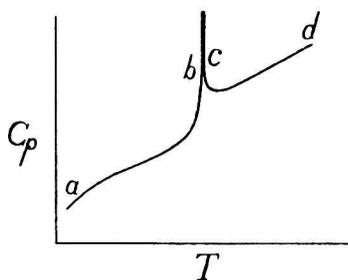


Fig. 4.

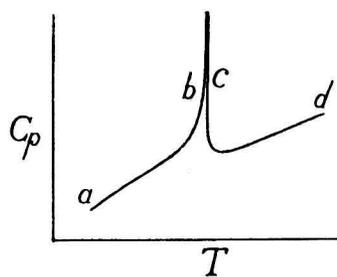


Fig. 4a.

Typus 2 und 3 der Fig. 2 wurden mit C_p, T -Figuren übereinstimmen, in welchen nur eine der zwei Kurven entweder cd oder ab einen normalen Verlauf haben.

Diese Figuren beziehen sich auf den Fall, dass es ein Umwandlungspunkt gibt. Gibt es aber kein Umwandlungspunkt und ist das einzige Eigentümliche, dass das innere Gleichgewicht sich in einem gewissen Temperaturtrajekte abnormal stark aber *kontinuierlich* mit der Temperatur verschiebt, wie in Typus 5 von Fig. 2 angegeben ist, so ist die C_p, T -Figur eine kontinuierliche Kurve mit einem Maximum wie hier unten in Fig. 5 gezeichnet worden ist.

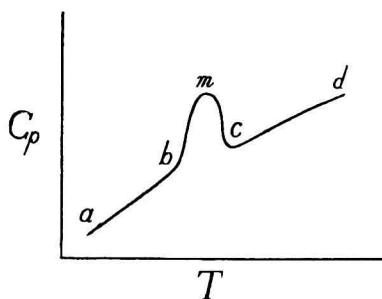


Fig. 5.

3. Es gibt nun einige rezente Untersuchungen über spezifischen Wärmen, welche so ausgeführt sind, dass die Resultate eindeutig auf eine starke Verschiebung des inneren Gleichgewichts unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes hinweisen. In dieser Beziehung sei in erster Linie auf die Untersuchungen von SIMON und von SIMON und SIMSON über die spezifischen Wärme der Ammoniumhaloïden hingewiesen.

Anlass zu diesen Untersuchungen war das Studium EWALD's (Ann. d. Physik 44, 1213, 1914) über die spezifische Wärme der Ammoniumsalze zwischen -78°C . und 0°C . Er zeigte, dass Ammoniumchlorid, -Jodid und -Sulfat zwischen -78° und 0°C . eine grössere mittlere spezifische Wärme besitzen als zwischen 0° und $+55^{\circ}\text{C}$.

Bei Ammoniumbromid und Ammoniumnitrat wurde nicht dieselbe Erscheinung gefunden, aber er meinte doch konstatieren zu können, dass der Abfall der spezifischen Wärme in diesem Gebiete -78° bis zu -0°C . schwächer war, als bei höheren Temperaturen. Weil er weiter mit dem Dilatometer keine Unstetigkeiten in Ausdehnungskoeffizienten finden konnte, meinte er, dass hier die beobachteten Erscheinungen nicht einem Umwandlungspunkt sondern einer intramolekularen Umwandlung zugeschrieben werden müssen.

SIMON (Ann. d. Physik 68, 241, 1922) bestimmte mit dem Vakuumkalorimeter die wahren spezifischen Wärmen des Ammoniumchlorids von tiefen Temperaturen an und fand bis 80° abs. eine Analogie mit Natriumchlorid. Darauf folgte bis etwa 220° abs. ein anomaler Anstieg, der zwischen 220° und 242.6° abs. noch viel stärker wurde, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist. Dann fällt die spezifische Wärme wieder, erreicht bei ungefähr 260° einen Minimumwert und steigt dann wieder langsam an.

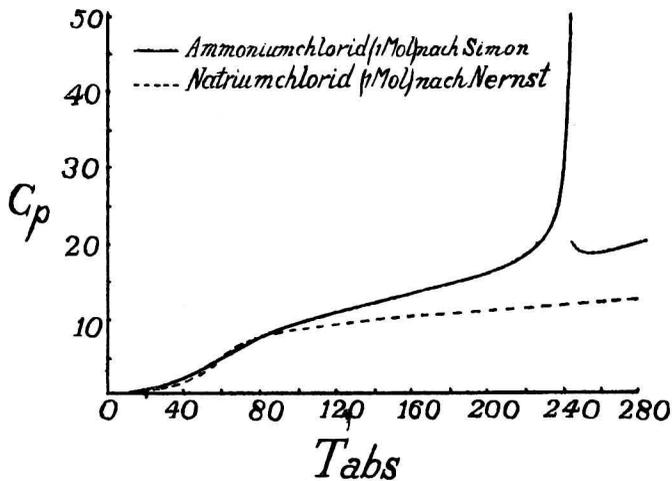


Fig. 6.

Auf die C_p -Achse ist die Molekularwärme angegeben. SIMON schliesst aus diesem Verhalten des Ammoniumchlorids, dass bis zu 80° die Schwingungen innerhalb des Ammoniumradikals vollkommen abgestorben sind und das ganze Radikal wie ein Atom schwingt. Das stärkere Ansteigen der spezifischen Wärme, oberhalb 80° abs. wird nach SIMON durch das Einsetzen der Schwingungen im Radikal hervorgerufen, doch bald wird dieses Ansteigen noch durch einen übernormalen Anstieg überlagert. Er schliesst,

dass man hier mit einer Umwandlung zu tun hat, die sich auf ein grosses Temperaturintervall verteilt. Von einer eigentlichen Umwandlungstemperatur, meint er, kann man nicht reden, höchstens könnte man als solche die Temperatur bezeichnen, bei der die Umwandlung beendigt ist (243°). SIMON weist in dieser Abhandlung darauf hin, dass die Möglichkeit besteht, dass viele der bekannten Umwandlungen in derselben Art, wie bei Ammoniumchlorid vor sich gehen, weil bei vielen Umwandlungen andere physikalischen Grössen, wie z.B. das Brechungsvermögen sich in derselben Art ändern, wie hier bei der spezifischen Wärme des Ammoniumchlorids gefunden ist. [MIETZEL, Z.f. Anorg. Chem. 116, 71, (1921) und RINNE, Die Kristalle als Vorbilder feinbaulichen Wesens der Materie, Berlin (1921) S. 86.]

SIMON, SIMSON und RUHEMANN haben später (Z.f. phys. Chem. 129, 339) nicht nur die wahren spezifischen Wärmen des Ammoniumchlorids nochmals bestimmt, sondern dabei auch die andern Ammoniumhalogeniden von etwa -70° bis zu Zimmertemperatur in der selben Richtung studiert.

Die Resultate sind in Fig. 7 angegeben.

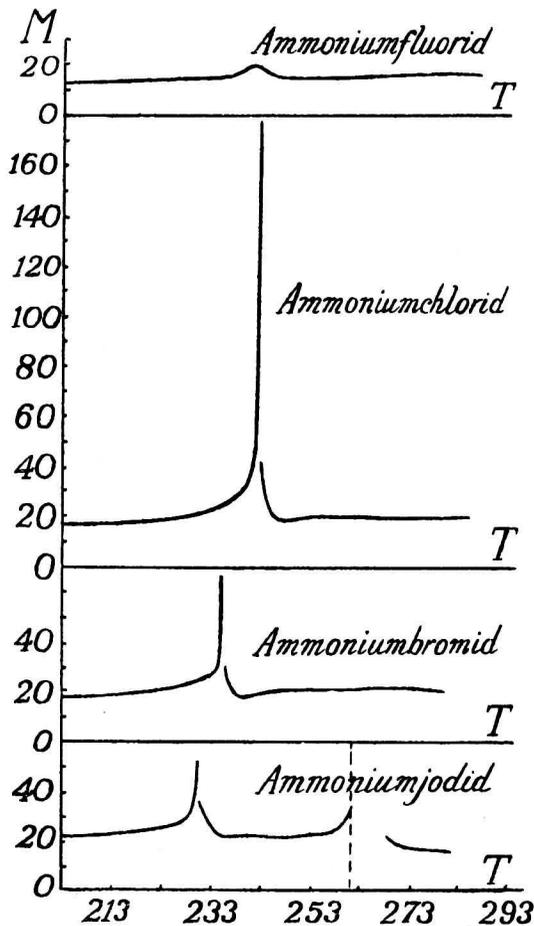


Fig. 7.

Aus den Figuren für NH_4Cl , NH_4Br und NH_4J geht also deutlich hervor, dass Maxima gefunden wurden, welche meiner Meinung nach, die Stelle angeben wo $\frac{dQ}{dT} = \infty$. Diese Stelle liegen resp. bei den Temperaturen 242.6° abs., 235° und 230.5° .

In Zusammenhang mit unseren Betrachtungen unter 2. geht hervor, dass diejenigen Bestimmungen am meisten interessant sind, welche bis dicht in der Umgebung dieser hier genannten Temperatur ausgeführt sind, aber in solcher Weise, dass die Temperaturtrajekte, über welche die spezifische Wärme gemessen wurde, niemals die mit den Maximumwerten der gefundenen spezifischen Wärmen übereinstimmenden Temperaturen enthält. Aus den gegebenen Zahlen ist nicht abzuleiten, welche Resultate auszuschalten sind, um die meist interessantesten übrig zu halten, aber wenn man die hier folgenden, NH_4Cl betreffenden Tabelle von SIMON, SIMSON und RUHEMANN

 NH_4Cl

T_{abs}	C_p	T_{abs}	C_p
204 ^o	16.71	241.7 242.5 242.6 243.2	43.10
207.4	16.81		122.52
210.3	17.06		177.36
212.8	17.54		41.72
215.7	17.92	243.9	25.44
221.3	18.70	247.0	18.76
224.4	20.05	249.7	19.60
227.5	20.49	252.4	19.80
230.4	21.56	255.0	19.78
233.5	22.51	259.3	19.74
236.2	25.40	265.0	19.55
238.8	28.38	270.7	19.55
240.8	34.90	275.6	19.60

übersieht, und man schliesst die Bestimmungen von 241.7° bis zu 243.2° aus, weil hier das gemessene Temperaturtrajekt wahrscheinlich die Temperatur 242.6° enthielt, so sieht man doch, dass hier etwas Besonders vorliegt, weil die Molekularwärme in dem Temperaturtrajekt $204\text{—}241^\circ$ abnormal stark ansteigt, in immer rascherem Tempo, und dass von 244° bis zu 276° die Molekularwärme anfangs ziemlich stark abnimmt, um später wieder langsam anzusteigen. Dasselbe gilt auch für Ammoniumbromid und bei Ammoniumjodid wiederholt sich diese Erscheinung noch ein Mal. Man sieht sofort ein, dass dieses Verhalten darauf hinweist, dass die festen

Phasen dieser Salze komplex sind, d.h. aus verschiedenen Molekülarten bestehen, und dass das innere Gleichgewicht sich unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes stark mit der Temperatur verschiebt, wie in Typus 4 Fig. 2 angegeben wurde.

Verfasser ist also mit den Auffassungen von SIMON, SIMSON und RUHEMANM, dass man hier von einem Umwandlungspunkt nicht reden kann, nicht einverstanden.

Die Maxima in der Molekularwärme geben nämlich nach Verfasser die Stelle an, wo $\frac{dQ}{dT} = \infty$. Sie geben also die Lage der Umwandlungspunkte,

welche für NH_4Cl und NH_4Br bei 242.6° resp. 235° abs. liegen, während die zwei Maxima, welche bei NH_4J gefunden sind, auf zwei Umwandlungspunkte hinweisen, welche bei 230.5 und 260.5° abs. gelegen sind.

SIMON und SIMSON (Naturwissenschaften 38, 880, 1926) fanden, dass bei NH_4Cl keine Aenderung der Kristallstruktur auftritt, aber, wie schon unter 2. gesagt ist, eine solche Aenderung auch nicht notwendig mit dem Auftreten eines Umwandlungspunktes verbunden ist, und man kann selbst erwarten, dass sich dieses Verhalten manchmal vortun wird.

Bei Ammoniumfluorid wurde eine C_p , T -Kurve gefunden, aus welcher, wenn sie in der Tat kontinuierlich ist, eine vollkommen kontinuierliche Verschiebung des inneren Gleichgewichts folgt und dieser Fall würde dann mit dem Typus 5 von Fig. 2 und mit Fig. 5 übereinstimmen ¹⁾).

An dieser Stelle können wir noch nicht auf die Verschiedenheit zwischen den Moleküarten, welche man hier bei den Ammoniumsalzen wird annehmen müssen, eingehen.

Die genaue Bestimmung der spezifischen Wärme, welche bei dem Ammoniumsalze solche interessanten Resultate lieferte, hat in der letzten Zeit auch in anderen Fällen ähnliche Ergebnisse gegeben. So fanden EUCKEN und KARWAT (Z.f. physik. Chem. 112, 467, 1924) und später GIAUQUE und WIEBE (J. Amer. Chem. Soc. 50, 2193, 1928; 51, 1441, 1929) einen sehr interessanten Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur bei HBr und HJ , was sich aus den hier unten wiedergegebenen Figuren 8 und 9 aus der Publikation von GIAUQUE und WIEBE ergibt.

EUCKEN und KARWAT sagen in Zusammenhang mit diesen Resultaten folgendes: „Eine Schwierigkeit lag nur bei dem tieferen Umwandlungspunkte des Bromwasserstoffs und Jodwasserstoffs vor, in dem die Molwärme hier einen sehr starken bereits etwa 15° unterhalb des Umwandlungspunktes beginnenden Anstieg der Molwärmern zeigt. Die Molwärmern erreichen hier dicht unterhalb des Umwandlungspunktes recht beträchtliche Werte; ein diskontinuierlicher Einsatz der Umwandlung ist überhaupt nicht zu erkennen, sondern es scheint als ob sich die Umwandlung über ein grösseres Temperaturintervall erstreckte. Die gleiche interessante, „mit der

¹⁾ Es wird vorkommen, speziell wenn die Umwandlungswärme klein ist, dass es grosse Schwierigkeiten geben wird, um zwischen den Fällen 4 und 5 zu entscheiden.

Gibbschen Phasengesetz nicht ohne weiteres vereinbare", Erscheinung wurde bereits von SIMON am NH_4Cl beobachtet und dort eingehend diskutiert."

HBr

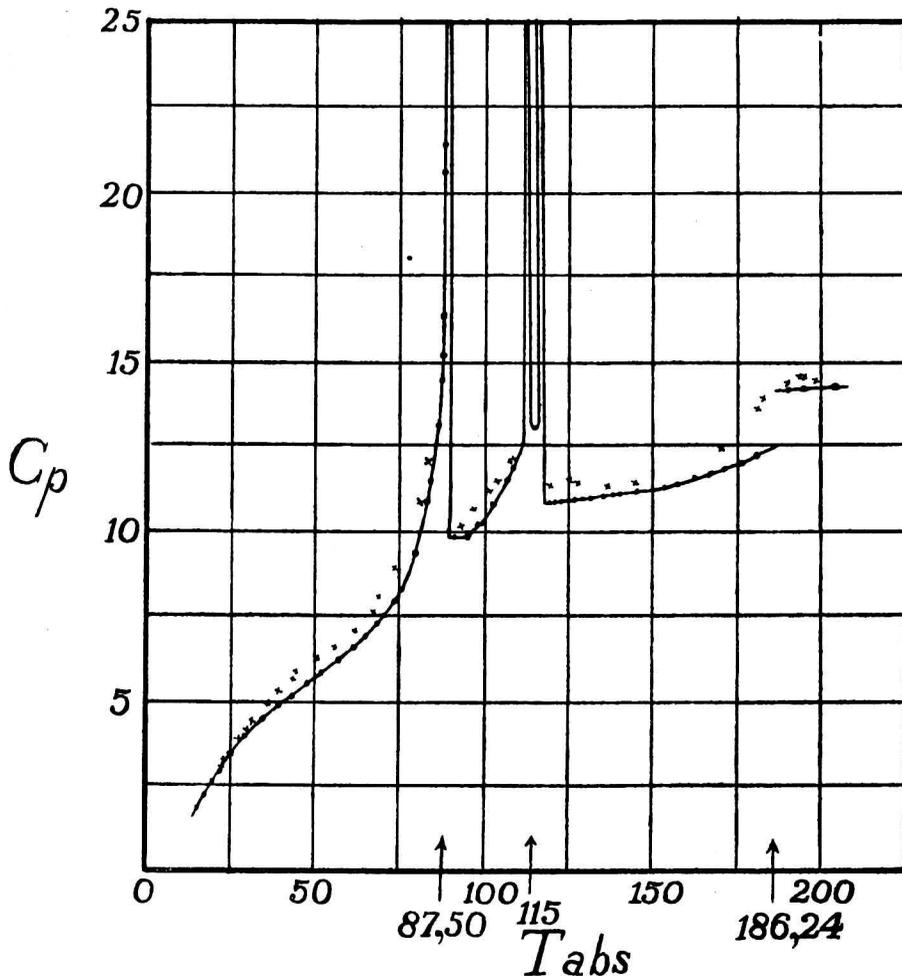


Fig. 8.

× EUCKEN und KARWAT • GIAUQUE und WIEBE.

GIAUQUE und WIEBE schreiben: „The three high maxima found with *HJ* indicate gradual transitions of the type observed by SIMON in the case of ammoniumchloride”.

„It seems plausible that such transitions may be due to internal changes in the molecule structure, as has been suggested by SIMON and SIMSON”.

Ob hier bei ungefähr 115° in der Tat zwei Maxima dicht hintereinander

auftreten, wie GIAUQUE und WIEBE betonen, ist möglich, aber noch nicht genügend geprüft.

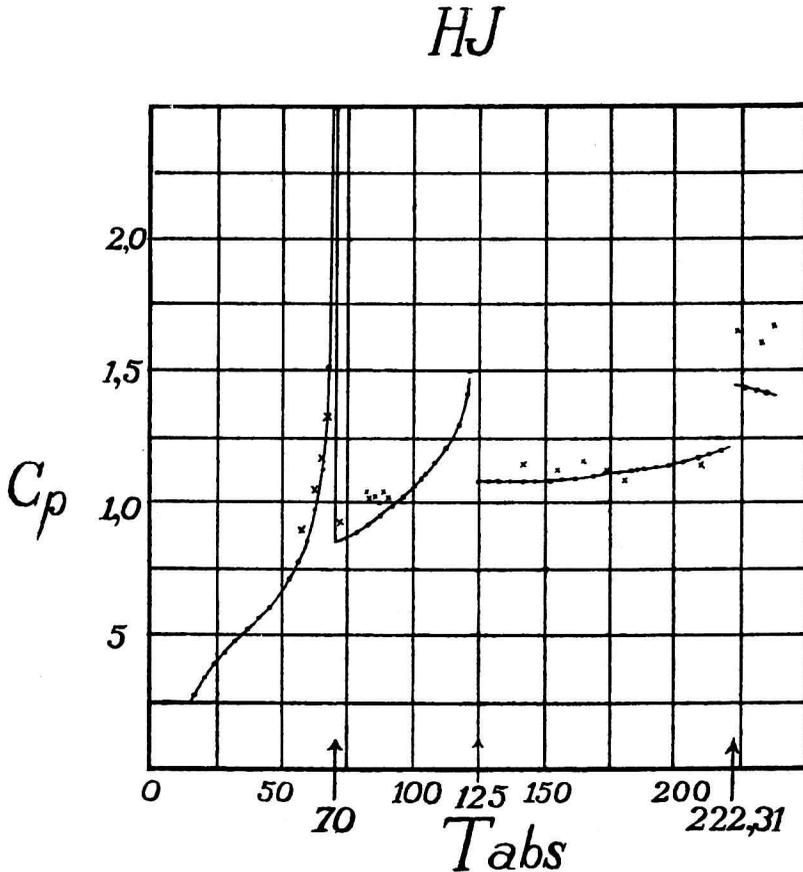


Fig. 9.

× EUCKEN und KARWAT • GIAUQUE und WIEBE.

In Bezug auf die Resultate mit HJ sagen GIAUQUE und WIEBE folgendes: „The results suggest the following possibility: the transition starts as a changing thermal equilibrium between energy states of the *hydrogen iodide molecules*, both in the same crystal lattice, but when a sufficient concentration of the higher energy state has been reached, the system becomes unstable and changes to a new crystalline form”.

Diese Aeusserungen, speziell diejenigen von GIAUQUE und WIEBE zeigen mit grosser Klarheit, dass sie, ohne mit der Theorie der Allotropie bekannt zu sein, eine Erklärung suchen, welche schon mittels dieser Theorie gegeben wurde.

Auch in einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung von CLUSIUS (Z.f. phys. Chem. B 3, 41, 1929) über die spezifische Wärme kondensierter Gase werden u.m. Resultate, Methan betreffend, mitgeteilt, welche, wie sich aus

unterstehender Figur 10 ergibt, den hier besprochenen Fällen vollkommen anzuschliessen scheinen.

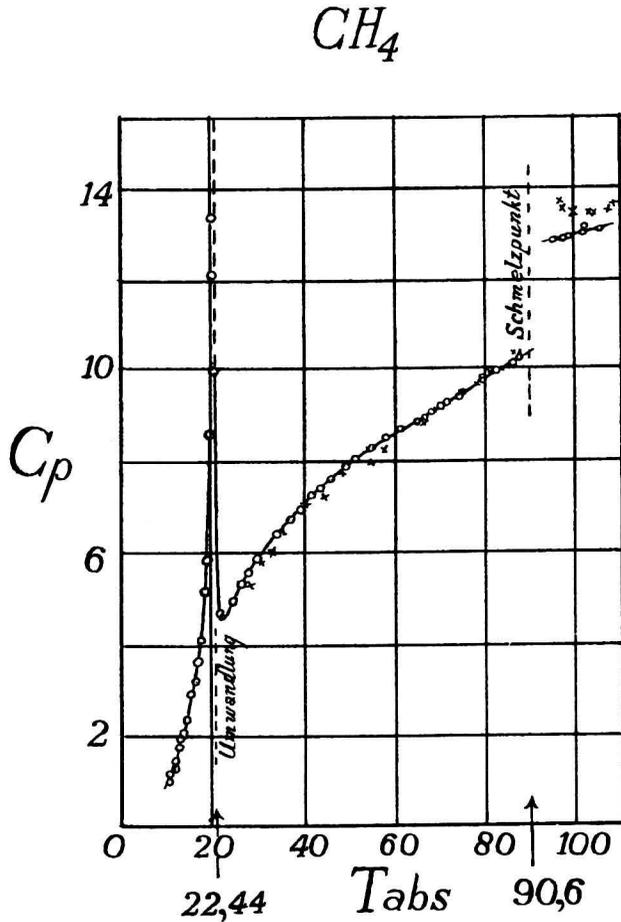


Fig. 10.

× EUCKEN und KARWAT • CLAVIUS.

Es ist zu bedauern, dass aus diesen Abhandlungen wieder nicht zu entnehmen ist, ob dicht unter dem Umwandlungspunkte die Temperaturtrajekte, über welche die spezifische Wärme gemessen wurde, niemals die mit dem Maximum übereinstimmende Temperatur enthielten.

Abgesehen hiervon aber ist es doch wahrscheinlich, dass auch hier sich unterhalb des Umwandlungspunktes eine ziemlich starke Verschiebung des inneren Gleichgewichts manifestiert.

Im Gegensatz zu der viel verbreiteten Meinung wird, wie ich schon bemerkte, eine Umwandlung sicherlich nicht immer mit einer Kristallstruktur-Aenderung verbunden sein, so dass aus einem Fehlen dieser Aenderung nicht geschlossen werden darf, dass ein Umwandlungspunkt nicht besteht. Das besondere, dass gefunden worden ist, liegt auch

nicht im Umwandlungspunkt, sondern vor oder nach diesem Punkt, und deshalb habe ich auch absichtlich darauf hingewiesen, dass bei den definitiven Bestimmungen der spezifischen Wärmen, das Temperaturtrajekt niemals die Temperatur des Umwandlungspunktes enthalten darf.

Aus den hier betrachteten Beispielen folgt, dass das Studium der spezifischen Wärme von den festen Phasen der Ammoniumhaloiden, von HBr, HI und von CH_4 zu dem Resultat geführt hat, dass diese festen Phasen komplex sind, d.h. aus verschiedenen Molekülarten bestehen, wobei der Ausdruck „verschiedene Molekülarten“, wie schon bemerkt, ¹⁾ möglichst breit aufgefasst werden muss.

*Laboratorium für allgemeine und anorganische
Chemie der Universität.*

Amsterdam, den 21. Januar 1930.

¹⁾ l.c.