

**Chemistry.** — *Die Komplexität des Phosphorpentoxyds, II.* Von A. SMITS (Nach Versuchen zusammen mit H. W. DEINUM).

(Communicated by Prof. P. ZEEMAN).

Zur Erklärung des höchst eigentümlichen Verhaltens des Phosphor-pentoxyds wollen wir, ebenso wie es bei Phosphor, Schwefelsaurem Anhydrid etc. geschah, die meist einfache Annahme machen, dass das pseudo-System von  $P_2O_5$  aus zwei Pseudokomponenten besteht, welche sich stark in Flüchtigkeit von einander unterscheiden.

Wenn wir dieses machen, so kommen wir zu dem Schluss, dass das System  $P_2O_5$  nicht so kompliziert ist, wie das System Schwefelsaures Anhydrid, weil keine einzige Erscheinung gefunden worden ist, welche auf eine Verbindung in dem System  $P_2O_5$  hinweist. Das äusserst merkwürdige Verhalten des  $P_2O_5$  kann vollkommen erklärt werden durch die  $P,T$ -Figur des Pseudosystems, welche in Figur 9 angegeben ist.

$a$  und  $b$  sind die Tripelpunkte der  $\alpha$  und  $\beta$  Pseudokomponenten. Die mit  $S_\alpha + G$  angegebene Linie ist die Sublimationskurve der reinen  $\alpha$ ; und so ist die mit  $S_\beta + G$  angedeutete Linie die Sublimationskurve der reinen  $\beta$  Pseudokomponente;  $ac$  ist die Dreiphasenlinie für die Koexistenz von  $\alpha$ -Mischkristallen + Flüssigkeit + Dampf und  $bc$  ist die Dreiphasenlinie für die Koexistenz von  $\beta$ -Mischkristalle + Flüssigkeit + Dampf;  $c$  ist der Quadrupelpunkt. Weiter ist  $cf$  die Dreiphasenlinie für  $\alpha$ -Mischkristalle,  $\beta$ -Mischkristalle und Flüssigkeit und so ist  $gc$  die Dreiphasenlinie für  $\alpha$ -Mischkristalle,  $\beta$ -Mischkristalle und Dampf.

Die  $P,T$ -Figur des unären Systems ist nun (siehe die Theorie der Allotropie, Seite 24) <sup>1)</sup> in diesem Pseudo-System gelegen und ist in unserer Figur mit schweren Linien angegeben.  $B'BC$  ist die Dampfdruckkurve der unären Flüssigkeit, d.h. der Flüssigkeit in innerem Gleichgewicht. Diese Kurve begegnet in  $B$  der Dreiphasenlinie für  $S_{\beta, \nu} + L + G$ , so dass  $BB'$  metastabil ist und der Punkt  $B$  den unären stabilen Tripelpunkt von  $P_2O_5$  darstellt, welches bei 55,5 cM. Hg und  $580^\circ$  gelegen ist.  $BD$  ist die unäre Schmelzlinie. Wenn die unterkühlte Flüssigkeit sich unär verhalten könnte bis zu  $B'$ , wo die unäre metastabile Dampfspannungskurve der verlängerten Dreiphasenlinie für  $S_{\alpha, M} + L + G$  begegnet, und wenn dann die Kristallisation einträte, würde die metastabile unäre Modifikation, also die flüchtige Form in innerem Gleichgewicht, erscheinen. Aber das ist nicht möglich, weil die innere Transformationen erst bei  $400^\circ$  bemerkbar werden.

<sup>1)</sup> In der Theorie der Allotropie ist hier den Fall „Enantiotropie“ betrachtet. — Weil es aber hier bei  $P_2O_5$  vollkommen gleichgültig ist. Monotropie oder Enantiotropie anzunehmen, ist hier der einfachste Fall, nämlich Monotropie, vorausgesetzt.

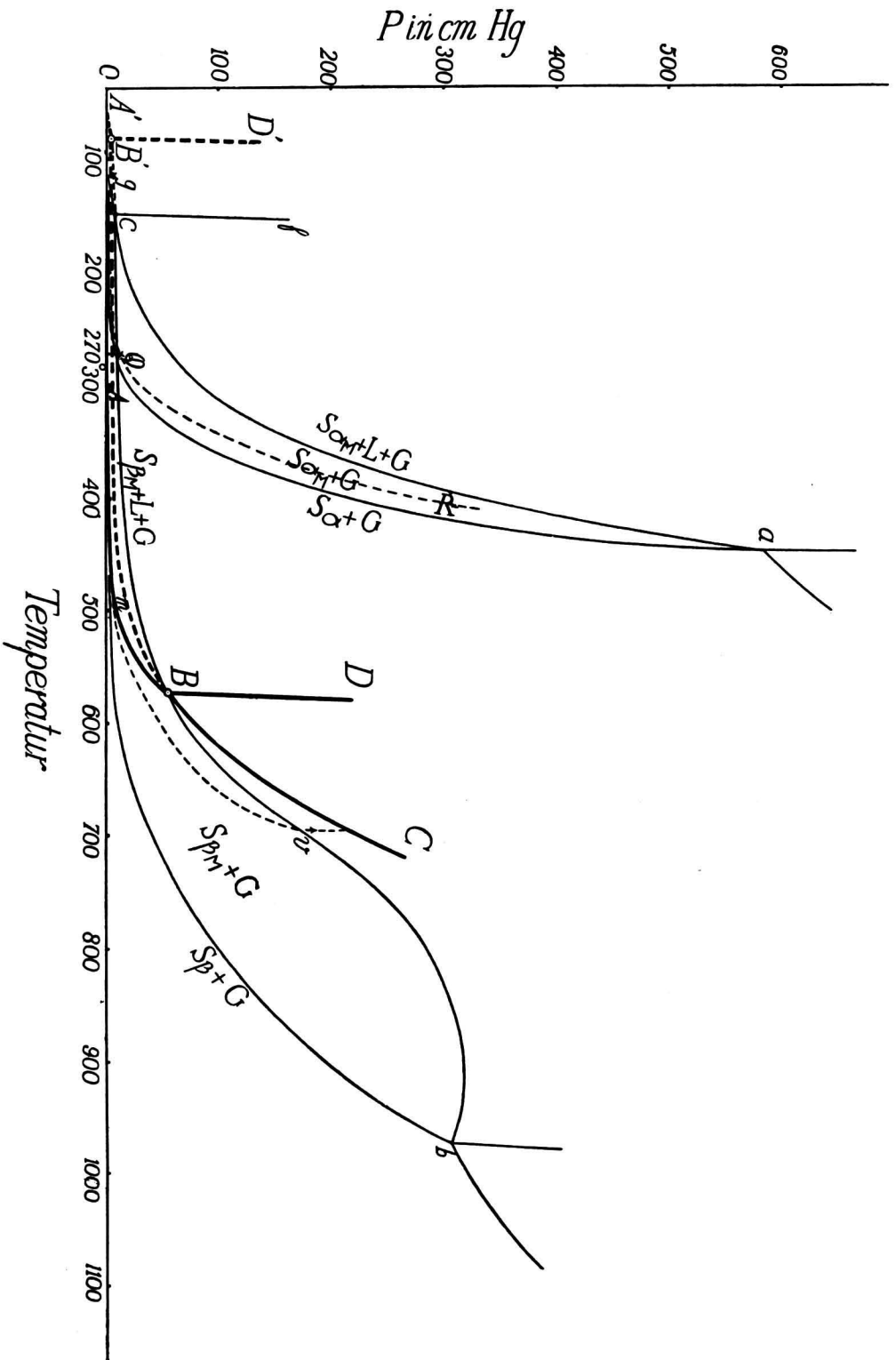


Fig. 9.

Jetzt wollen wir anfangen mit der Erklärung des Phenomens, dass wenn wir von der stabilen Modifikation bei  $400^\circ$ , also von der wenig flüchtigen Form in innerem Gleichgewicht bei  $400^\circ$  ausgehen und wir erhitzen nicht unsagbar langsam, oder besser, wir halten die Temperatur nicht jedes Mal längere Zeit konstant, sondern wir lassen die Temperatur z.B.  $100^\circ$  in 20 Minuten steigen, gar keine Schmelzung beobachtet wird, bevor  $700^\circ$  erreicht ist.

Diese Erscheinung lässt sich jetzt einfach hierdurch erklären, dass weil die innere Transformationen, welche bei  $400^\circ$  erst gut bemerkbar werden, selbst unterhalb  $700^\circ$  noch nicht schnell stattfinden, bei der genannten Temperatursteigerung das innere Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann und der Stoff sich wie eine Mischkristallphase bestimmter Zusammensetzung verhält.

Was man dann beobachten wird, lässt sich ableiten aus dem  $(P, T)_x$ -Durchschnitt der pseudo- $P, TX$ -Raumfigur, wobei dann  $x$  die oben genannte Zusammensetzung ist. Diesen Durchschnitt kann man sofort angeben bei Benutzung der Projektion der Dreiphasenstreifen des „pseudo-binären“ und der Zweiphasenstreifen des unären Systems auf die  $T, x$ -Ebene. (Siehe die Theorie der Allotropie, Seite 18), welche in Figur 10 angegeben ist.

Die Zweiphasenstreife des unären Systems sind hier, wie gewöhnlich, durch schwere Linien angegeben. Wie ersichtlich, ist hier Monotropie angenommen. Aus dieser Figur, welche sofort verständlich ist, folgt, dass die Lage der unären, stabilen Modifikation in Gleichgewicht mit ihrem Dampf bei der Temperatur von  $400^\circ$  durch den Punkt  $m$  angegeben wird. Wenn wir diesen Stoff nicht äusserst langsam erhitzen, so kann das innere Gleichgewicht, wie gesagt, der Temperatur nicht folgen und wenn wir schnell erhitzen, durchläuft der Stoff einen Durchschnitt, welcher mit der Zusammensetzung von  $m$  übereinstimmt. Dieser  $(PT)_x$ -Durchschnitt hat nun wie aus der Projektion Fig. 9 erhellt, die Gestalt, welche in Fig. 11 verzeichnet ist.

In dieser Figur sind alle Kurven, (die Kurve  $o'q'$  ausgenommen) Grenzkurven zwischen Gebieten einer und zweier Phasen. Die Linie  $o'q'$  ist die Dreiphasenkurve für  $S_{\beta_M} + L + G$  und die Punkte  $o'p'q'$  korrespondieren mit den Punkten  $o'p'q'$  in Fig. 9. Diese Linien könnten mit derselben Zusammensetzung realisiert werden, wenn das Volumen willkürlich geändert werden könnte. Arbeitend bei konstantem Volumen, wie in unserem Fall, wird man eine Dampfdruckkurve finden, wie die punktierte Linie  $RV$ , derer Lage von dem Volumen abhängt.

Der Punkt  $V$  wurde zwar erreicht, doch weil dieser Punkt der Anfangsschmelzung erst bei ca  $700^\circ$ , also mehr als  $100^\circ$  oberhalb der Temperatur des unären stabilen Tripelpunkts, auftrat, bei welcher Temperatur die Geschwindigkeit der inneren Umsetzungen sehr merkbar zu genommen ist, stellt der Stoff sich hier in innerem Gleichgewicht, wobei der Druck steigt und die Dampfdrucklinie der unären Flüssigkeit erreicht

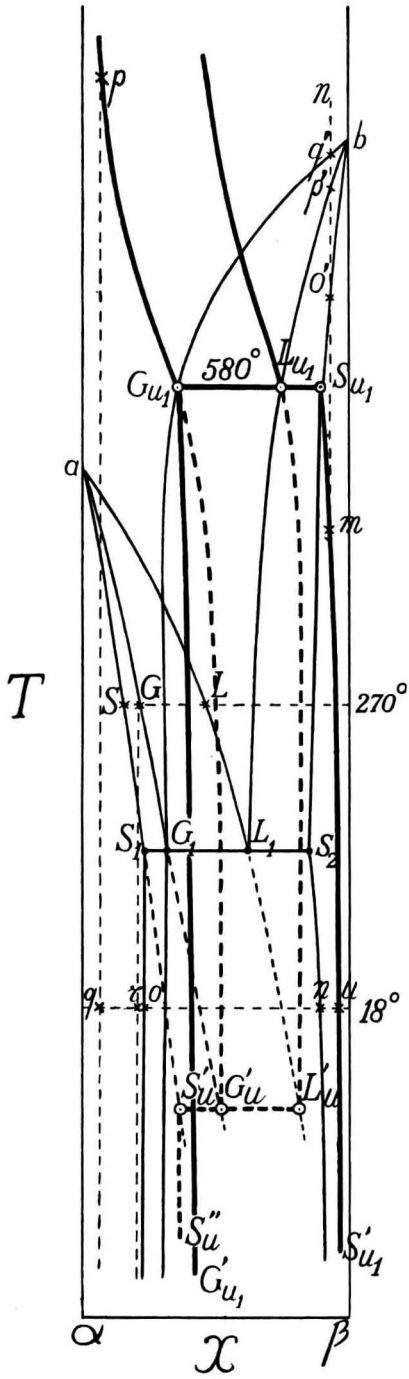


Fig. 10.

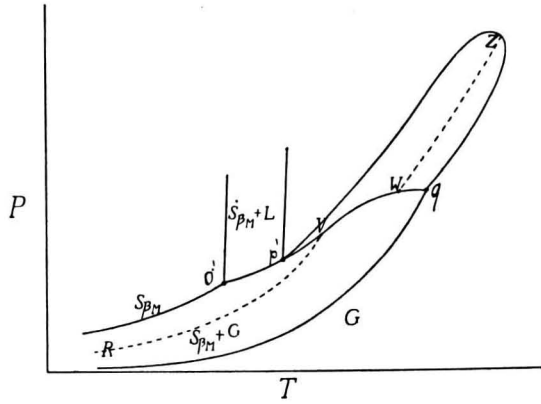


Fig. 11.

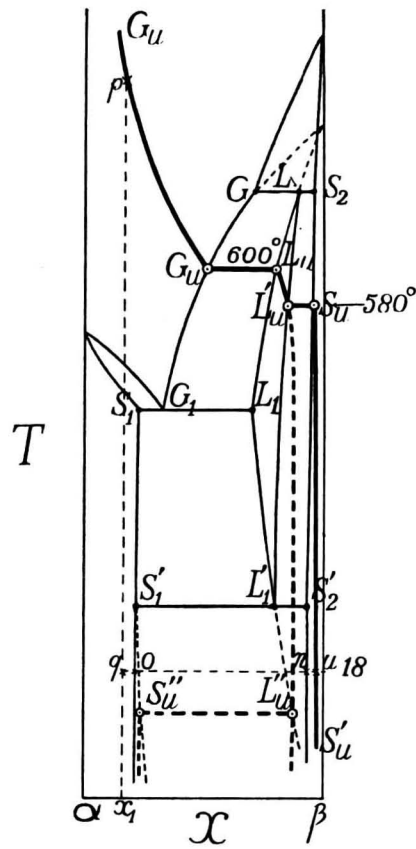


Fig. 12.

wird. Wenn wir denn auch in unserer  $P, T$ -Projektion Fig. 9, diese Dampfdruckkurve, welche bei schneller Erhitzung erhalten wurde, eintragen, so bekommen wir eine Linie, wie durch  $mV$  angegeben ist.

Es leuchtet ein, dass man bei weniger rascher Erhitzung in Folge der dann stattfindenden inneren Umsetzungen, während des Experimentes, allerlei Übergänge finden kann und bei viel niedriger Temperatur die Dreiphasenlinie für  $S_{\beta M} + L + G$  erreichen und einen Teil dieser Kurve realisieren kann.

Schreiten wir jetzt zu der flüchtigen Form des  $P_2O_5$ , so müssen wir erst die Frage zu beantworten versuchen, "was eigentlich das Handelsphosphorpentoxyd ist".

Wir dürfen hier annehmen, dass dieses  $P_2O_5$  des Handels durch Verbrennung des Phosphors im Sauerstoff erhalten worden ist, wobei anfänglich dampfförmiges  $P_2O_5$  von z.B. 1 Atm. und einer Temperatur von  $800^\circ$  entsteht. Durch rasche Abkühlung dieses Dampfes ist das bekannte Präparat entstanden.

Um zu sehen was dabei stattgefunden hat, ist es nötig einen  $(TX)_P$  Durchschnitt durch unsere pseudo  $PT, X$ -Raumdarstellung, welche mit einem Druck von 1 Atm. korrespondiert, anzugeben.

Diesen Durchschnitt finden wir in Fig. 12.

Die schweren Linien geben hier wieder die Lage des unären Systems an. Wir sehen aus dieser Figur, dass, wenn der Stoff sich immer in innerem Gleichgewicht befand, der Dampf sich bei circa  $600^\circ$  (der unäre Siedepunkt) zu Flüssigkeit kondensieren und diese letzte bei  $580^\circ$  (dem unären Schmelzpunkt) zu der festen stabilen Modifikation erstarren wurde.

Unterhalb dieser Temperatur sollte die unäre Modifikation sich der Linie  $S_u S'_u$  entlang bewegen und bei gewöhnlicher Temperatur den Punkt  $u$  erreichen. In metastabilem Zustand sollte die Flüssigkeit bei viel niedrigerer Temperatur zu der metastabilen Modifikation erstarren können.

Ganz andere Erscheinungen werden aber auftreten, wenn die Kühlung so rasch ist, dass die inneren Umsetzungen nicht stattfinden können und der innere Zustand des Dampfes fixiert wird. Wie Fig. 12 uns zeigt, bekommt man in diesem Fall bei gewöhnlicher Temperatur eine Mischkristallphase  $q$ , welche nicht in innerem Gleichgewicht ist und also keine Modifikation genannt werden kann.

Weil die inneren Umsetzungen selbst bei hoher Temperatur noch langsam stattfinden, wird eine solche Fixierung wahrscheinlich leicht auftreten können.

Doch muss man natürlich auch an die Möglichkeit denken, dass während der Abkühlung in den ersten Momenten eine geringe innere Umsetzung stattfindet und dass in Folge dessen die Totalzusammensetzung bei  $18^\circ$  in dem Gebiet für die Koexistenz von  $\alpha$  und  $\beta$  Mischkristallen liegt.

In diesem Fall ist das Produkt ein Konglomerat von den zwei Misch-

kristallphasen  $\alpha$  und  $\beta$ , aber es wird hauptsächlich aus  $\alpha$ -Mischkristallen bestehen.

Es fragt sich jetzt, was geschehen wird, wenn man das Handels  $P_2O_5$  bei  $270^\circ$  destilliert. Um diese Frage zu beantworten, betrachten wir den  $P, x$ -Durchschnitt, welcher mit  $270^\circ$  korrespondiert.

Dieses ist sofort aus Fig. 10 abzuleiten und wird durch Fig. 13 wiedergegeben.

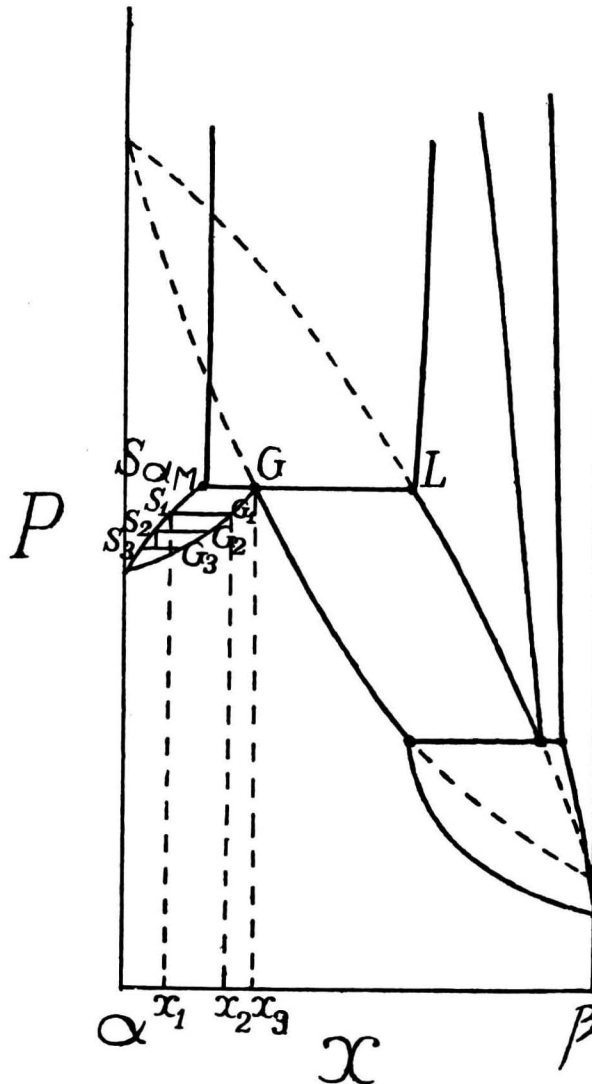


Fig. 13.

Erst wollen wir dann den Fall betrachten, dass das  $P_2O_5$  des Handels eine homogene Mischkristallphase von der Zusammensetzung  $x_1$  ist. Angenommen anfänglich koexistieren die Mischkristallphase  $S_2$  und die

Gasphase  $G_2$ , dann können wir uns vorstellen, dass die Dampfphase plötzlich durch Kondensation weggenommen wird, so dass wir nur die Mischkristallphase  $S_2$  zurückhalten. Nach einiger Zeit hat sich dann die Koexistenz zwischen der Mischkristallphase  $S_3$  und der Gasphase  $G_3$  eingestellt und wir denken uns dann diese Gasphase wieder plötzlich durch Kondensation abgeführt. So können wir uns den Destillationsprocess diskontinuierlich vorstellen und das Resultat ist also, dass man ein Destillat erhält, dessen Zusammensetzung zwischen 0 und  $x_2$  liegt. Es leuchtet ein, dass die Zusammensetzung des Destillats nicht nur von der Zusammensetzung des  $P_2O_5$  des Handels, sondern auch von der Fraktion, welche abdestilliert worden ist, abhängt. Destilliert man nicht in Vakuum, sondern in einem Sauerstoffstrom, wie in der Tat der Fall ist, so wird natürlich auch die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes einen Einfluss ausüben können, weil die Temperatur in Destillationsrohr bei steigender Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes etwas sinken wird. Jedenfalls ist es evident, dass verschiedene Präparate im allgemeinen eine verschiedene Zusammensetzung und also, bei derselben Temperatur, einen anderen Dampfdruck besitzen werden.

Die zweite Möglichkeit ist, dass das  $P_2O_5$  des Handels aus einem Konglomerat von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkristallen, welches aber sehr reich an  $\alpha$ -Mischkristallen ist, besteht. In diesem Fall wird bei  $270^\circ$  ein Dreiphasengleichgewicht zwischen  $\alpha$ -Mischkristallen  $S$ , Dampf  $G$  und Flüssigkeit  $L$  bestehen. Bei der Destillation wird, so lange diese Dreiphasenkoexistenz bestehen bleibt, der Dampf  $G$  von der Zusammensetzung  $x_3$  zu einer Mischkristallphase von derselben Zusammensetzung, oder zu einem Konglomerat von derselben Totalzusammensetzung kondensieren.

In unserer  $T, x$  Projektion liegt diese Zusammensetzung bei  $18^\circ$  (Punkt  $r$ ) noch in dem homogenen Mischkristallgebiet, aber es ist natürlich noch eine dritte Möglichkeit, dass nämlich die Zusammensetzung des Dampfes  $G$  bei gewöhnlicher Temperatur in dem Gebiet für die Koexistenz von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkristallen liegt. Hierbei muss noch bemerkt werden, dass, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei der Destillation die Flüssigkeit  $L$  verschwinden kann, und dass die Dreiphasenkoexistenz zwischen  $S_{\alpha_m} + G + L$  in eine Zweiphasenkoexistenz  $S_{\alpha_m} + G$  übergeht, wenn nämlich die Totalzusammensetzung des  $P_2O_5$  des Handels, bei  $270^\circ$ , zwischen den Zusammensetzungen von  $S_{\alpha_m}$  und  $G$  liegt, welches nicht unwahrscheinlich ist.

In diesem Fall wird dann das Destillationsprodukt fortwährend reicher an  $\alpha$  werden, wie in dem zuerst vorausgesetzten Fall, wo das  $P_2O_5$  des Handels nur eine  $\alpha$ -Mischkristallphase ist.

Jetzt können wir eine Erklärung von der äusserst merkwürdigen Lage der Dampfspannungskurve der flüchtigen Form des  $P_2O_5$  geben. Dazu werden wir erstens den Fall voraussetzen, dass das reine destillierte Präparat bei  $18^\circ$  eine homogene Mischkristallphase von der Zusammensetzung  $x_1$  (siehe Fig. 13) ist.

Wir zeichnen dann den  $(PT)_x$ -Durchschnitt, welcher mit der Zusammensetzung  $x_1$  korrespondiert; diese ist in Fig. 14 wiedergegeben. Aus dieser Figur sehen wir, dass die flüchtige Form eine Dampfdruckkurve liefern wird, welche in dem Gebiet für  $S_{\alpha_M} + L$  liegen muss, derer Lage aber von dem Volumen abhängig ist. Die punktierte Linie QS gibt diese

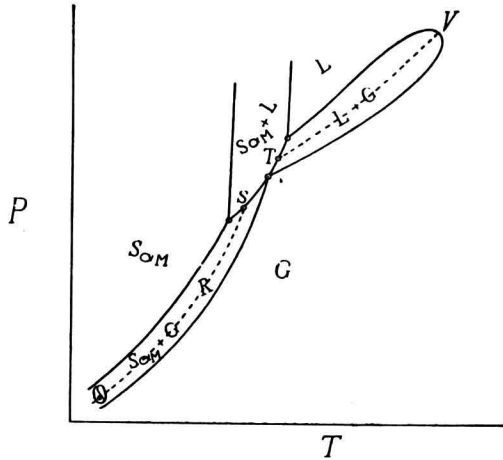


Fig. 14.

Dampfdruckkurve bei bestimmtem Volumen an. Diese Kurve konnte wegen der Umwandlung in der stabilen Modifikation, welche etwas oberhalb  $400^\circ$  auftritt, nicht bis Temperaturen oberhalb  $400^\circ$  verfolgt werden und deshalb ist ein Übergang auf die Dreiphasenlinie nicht beobachtet. So ist also die rätselhafte Lage der Dampfdruckkurve der flüchtigen Form erklärt.

Wie schon gesagt, werden die verschiedenen Präparate der flüchtigen Form verschiedene Zusammensetzung besitzen und mit einer Änderung in der Zusammensetzung ist eine Änderung in der Dampfdruckkurve verbunden. So erklären sich also auch die gefundenen Dampfspannungsunterschiede bei den verschiedenen Präparaten.

Wie schon erwähnt, lässt sich bei einer partiellen Destillation der flüchtigen Form, ebenso wie das schon bei dem violetten Phosphor und bei der hochschmelzenden Asbestform des Schwefelsauren Anhydrids konstatiert worden ist, ein Rest erhalten mit einem viel niedrigeren Dampfdruck. Die Dampfdruckerniedrigung betrug, wie aus Tabelle II folgt, bis zu 20% und wahrscheinlich wird der Effekt noch vergrößert werden können.

Diese Erscheinung lieferte uns den Beweis, wie schon gesagt, dass die flüchtige Form eine Mischkristallphase ist.

Nun haben wir aber an zweiter Stelle auf die Möglichkeit hingewiesen, dass das destillierte Produkt die Zusammensetzung  $x_3$  hat (siehe





Zusammensetzungen der Punkte  $S$  und  $G$  liegt und z.B.  $x_1$  ist, während das Volumen  $V_1$  beträgt, der Zustand des Dreiphasensystems durch  $p$  angegeben wird. Wenn wir nun durch  $G$  und  $p$  eine Gerade ziehen, so wird diese Gerade die Linie  $SL$  in  $n$  begegnen. Hieraus lässt sich

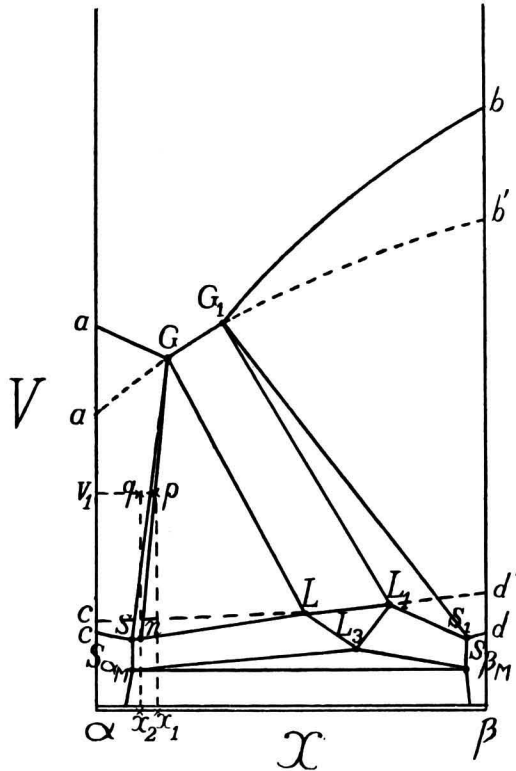


Fig. 16.

schliessen, dass das System aus  $pn$  gr. mol Dampf und  $Gp$  gr. mol Fest + Flüssig besteht.

Der Process der Destillation kann nun diskontinuierlich betrachtet werden in der Weise, dass der Dampf plötzlich vollkommen separiert und kondensiert wird, sodass nur Fest + Flüssig übrig bleibt, angegeben durch den Punkt  $n$ , welcher mit der Zusammensetzung  $x_2$  korrespondiert. Bringen wir jetzt das Volumen wieder auf den anfänglichen Wert,  $v_1$ , so ist der Zustand durch den Punkt  $q$  gegeben, woraus folgt, dass wir jetzt in das Zweiphasengebiet für  $\alpha$ -Mischkristalle und Dampf getreten sind.

Diese Erscheinung ist, wie ersichtlich, nur möglich, wenn die Totalzusammensetzung anfänglich zwischen den Punkten  $G$  und  $S$  liegt und dann wird es also möglich sein, dass, wenn man anfänglich das Dreiphasengleichgewicht zwischen  $\alpha$  Mischkristallen, Dampf und Flüssigkeit misst, nach einer genügenden Abdestillation eine Dampfdruckerniedrigung auftritt, weil wir in das Zweiphasengebiet für  $\alpha$ -Mischkristalle und Dampf

getreten sind. Nun ist es aber wahrscheinlich, dass die  $\frac{dp}{dT}$  der Dreiphasenlinie deutlich kleiner sein wird, als die  $\frac{dp}{dT}$  der Zweiphasenlinie,  $S_{\alpha M} + G$  in demselben Temperaturtrajekt nach der Abdestillation. In der Tatsache, dass die gefundenen Linien einander praktisch parallel gehen, liegt also eine Anweisung, dass die feste flüchtige Form auch bei Temperaturen bis zu  $400^\circ$  nur aus  $\alpha$ -Mischkristallen besteht. Dieses ist vollkommen sicher, wenn die kleinste Abdestillation genügt um eine Dampfdruckerniedrigung zu realisieren. In der nächsten Abhandlung werden die Resultate der Destillationsversuchen, des Restes und des Destilates betreffend, und noch diejenige der Röntgenuntersuchungen und der Dampfdruckbestimmungen mitgeteilt werden.

Zum Schluss sei hier bemerkt, dass also das reine destillierte  $P_2O_5$ , das ohne Zweifel die meist trockne Substanz ist, die wir kennen, ihre Komplexität auf ausserordentlich deutliche Weise zeigt, weil die inneren Transformationen erst dicht unter  $400^\circ$  merkbar werden und die Substanz sich deshalb unterhalb dieser Temperatur, wie ein Gemisch verhält.

Das Entstehen und das Bestehen der flüchtigen Form mit ihrer ausserordentlich merkwürdig gelegenen Dampfdruckkurve ist dem *Ausbleiben* der inneren Umwandlungen zwischen der verschiedenen Molekülarten, unterhalb genannter Temperatur, zuzuschreiben. Und ohne Zweifel ist das Ausbleiben der inneren Umwandlungen bis zur dieser relativ hohen Temperatur dem extrem grossen Trocknungsgrad des destillierten  $P_2O_5$  zu verdanken.

Man hat darum allen Grund zu erwarten, dass, wenn es gelingt andere Substanzen durch  $P_2O_5$  so stark zu trocknen, dass sie den gleichen Trocknungsgrad, wie  $P_2O_5$  selbst erreicht haben, viele dieser Substanzen sich bis zu einer gewissen Temperatur wie ein Gemisch verhalten, und so ihre Komplexität auf meist überzeugende Weise verraten werden.

### ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde die schon früher von SMITS und RUTGERS gefundene wunderliche Lage der Dampfdruckkurve der metastabilen flüchtigen Form bezüglich derjenigen der stabilen Modifikation des Phosphorpentoxyds bestätigt gefunden.

Die verschiedenen Präparate der flüchtigen Form gaben verschieden gelegene Dampfdruckkurven. Bei der Temperatur  $400^\circ$ , wobei die flüchtige Form anfängt sich deutlich in die stabile Modifikation umzuwandeln, beträgt der Dampfdruck 3 bis 3.5 Atm. und sinkt dann bei derselben Temperatur nach langem Warten bis unterhalb 1 cm Hg. Von der stabilen Modifikation lässt sich, durch bei jeder Temperatur so lange zu warten, bis die Substanz sich in innerem Gleichgewicht gesetzt hat, die unäre Sublimationskurve und ebenso die unäre Dampfspannungs-

kurve der Flüssigkeit bestimmen und so wurde dann für den unären stabilen Tripelpunkt 55.5 cm Hg und 580° gefunden.

Es wurde gezeigt, warum die flüchtige Form, die wir kennen, nicht in innerem Gleichgewicht sein kann und also auch *nicht* eine Modifikation ist. Die innere Umsetzungen beginnen eben bei 400° anzufangen deutlich aufzutreten, aber dann bewirken diese eine Umwandlung in die stabile feste Phase. Die einzige andere Möglichkeit war, wie die theoretische Betrachtung zeigt, die Bildung einer unären, metastabilen Flüssigkeitsphase, aber das wurde nicht beobachtet.

Bei 400° ist die innere Gleichgewichtseinstellung noch so langsam, dass, wenn wir von 400° ausgehend die stabile Form rasch erhitzen, ein Beginn von Schmelzung erst mehr als 100° oberhalb des unären Tripelpunktes beobachtet werden konnte, welches am deutlichsten die Komplexität der stabilen Modifikation verriet und also zeigte, dass es ein Mischkristall ist, welcher sich bei unärem Verhalten in innerem Gleichgewicht befindet.

Dass auch die flüchtige Form, *welche sich niemals in innerem Gleichgewicht befindet*, ebenfalls eine Mischkristallphase ist, wurde bewiesen durch die Tatsache, dass durch eine partielle Abdestillation der Dampfdruck stark erniedrigt wird.

Unter Voraussetzung der Existenz von zwei Molekülarten, welche ein pseudobinäres System mit einem Eutektikum bilden, konnte dies alles an der Hand der Theorie der Allotropie, leicht erklärt werden, so wohl das Verhalten der *wenig flüchtigen Form* bei sehr langsamer und bei sehr rascher Erhitzung und die Möglichkeit einer mehr als 100° grossen Überhitzung dieses festen Stoffes, wie auch das Verhalten der *flüchtigen Form*, mit ihrer für die ältere Betrachtungsweise absolut unbegreiflichen Lage der Dampfspannungskurve.

Die neueren Betrachtungen zeigen, dass die flüchtige Form eine  $\alpha$ -Mischkristallphase sein muss und dass diese Phase ihr Entstehen und Bestehen bis 400° daran dankt, dass unterhalb dieser Temperatur keine innere Umsetzungen stattfinden. Wenn die inneren Umsetzungen bei 400° einmal anfangen, dann ist es um die flüchtige Form geschehen, weil, wie die Betrachtungen zeigen, die metastabile Form in innerem Gleichgewicht unterhalb 270°, und wahrscheinlich tief darunter schon, ihr Tripelpunkt erreicht haben würde.

Der Stoff  $P_2O_5$  zeigt uns also auf schönster Weise, wie wunderbare Erscheinungen auftreten können, wenn das innere Gleichgewicht sich nicht einstellt.

Mit der Theorie der Allotropie lassen sich diese Erscheinungen sofort erklären, weil diese Theorie einen sogenannten einfachen Stoffen wie ein, aus mehr Molekülarten zusammengesetzten Stoff, in innerem Gleichgewicht, auffasst und sich, unter Anderm damit befäst, die möglichen Lagen der unären Systems in dem Pseudosystem anzugeben. Man erhält dabei nicht nur eine tiefere Einsicht in den Zusammenhang der unären Phasen

eines Stoffes, sondern auch in sein Verhalten, für den Fall das innere Gleichgewicht sich nicht oder langsam einstellt.

Die Anzahl der Stoffe, wobei man die Komplexität bewiesen hat, nimmt immer zu, und so wird es nicht lange mehr dauern, bis man zu der Erkennung kommen wird, dass im Allgemeinen jeder sogenannte einfache Stoff einem Pseudo-System angehört.

*Laboratorium für allgemeine und anorganische  
Chemie der Universität,*

*Amsterdam, Mai 1930.*