

Chemistry. — *Allotropie bei Flüssigkeiten.* II. Von A. SMITS. (Communicated by Prof. J. D. VAN DER WAALS Jr.).

(Communicated at the meeting of February 27, 1932).

1. In Anschluss an die vorangehende Abhandlung über denselben Gegenstand¹⁾ will ich hier die in der letzten Zeit erhaltenen experimentellen Ergebnisse, welche vielleicht auf einen Umwandlungspunkt bei Flüssigkeiten hinweisen, etwas näher betrachten.

Ich will hier einen Augenblick voraussetzen, dass wirklich bei einigen Flüssigkeiten eine Umwandlung einer flüssigen Phase in eine andere stattfindet. Lassen wir dann die möglichen metastabilen Gleichgewichte fort, so hat die P, T -Figur des *vollkommen reinen Stoffes* für den Fall von Enantiotropie in dem flüssigen Zustand folgende Gestalt.

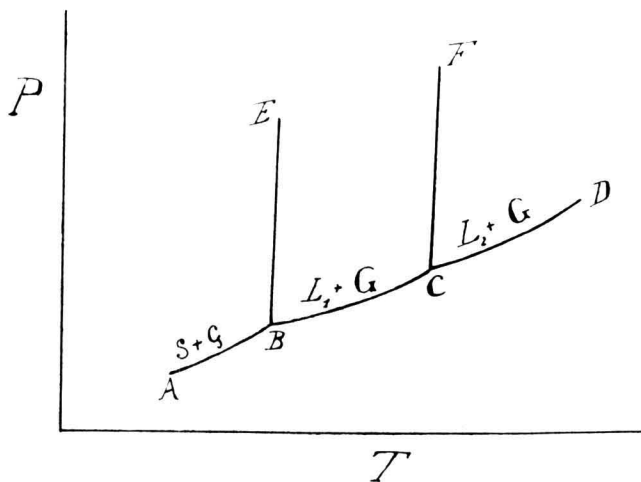


Fig. 1.

Wie schon in der früheren Abhandlung gezeigt wurde, sind dann noch zwei Fälle zu unterscheiden, weil, nach der Theorie der Allotropie, die oberhalb des Umwandlungspunktes C stabile flüssige Phase in Bezug auf die unterhalb des Umwandlungspunktes stabile flüssige Phase, mehr oder weniger von der höchst schmelzenden Pseudokomponente enthalten kann.

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 1912, 418.
Z. f. Phys. Chem. A. **153**, 287 (1931).

2. Zur Bestimmung des Umwandlungspunktes einer Flüssigkeit kann man natürlich prinzipiell jede Methode anwenden, welche zur Bestimmung des Umwandlungspunktes eines festen Körpers angewandt worden ist. Im Allgemeinen kann dazu das Studium jeder physikalischen Grösse in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur oder des Druckes dienen. Studiert man den Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen, so beobachtet man, dass die Umwandlung sich bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vollzieht. Die Umwandlung findet also in der P, T -Darstellung in einem Punkt statt.

Studiert man aber eine andere physikalische Grösse, wie z.B. die Dielektrizitätskonstante, so wird obengenannte Umwandlung, ebenso wie die Umwandlung einer festen Phase in eine andere, oder wie die Schmelzung, sich auf eine andere Weise manifestieren, weil die Dielektrizitätskonstante der zwei flüssigen Phasen sich bei der Umwandlungstemperatur sprunghaft ändert. Vollkommen dasselbe gilt natürlich für den Fall, dass man die molekuläre Refraktion, das Volum, die Dichte, usw. studiert.

Wählen wir zuerst die Dielektrizitätskonstante E , dann ist es einleuchtend, dass die E, T -Figur, bezüglich der Richtung des Sprunges, zu zwei verschiedenen Typen werden können, welche hier unten in Fig. 2 und Fig. 3 schematisch angegeben sind.

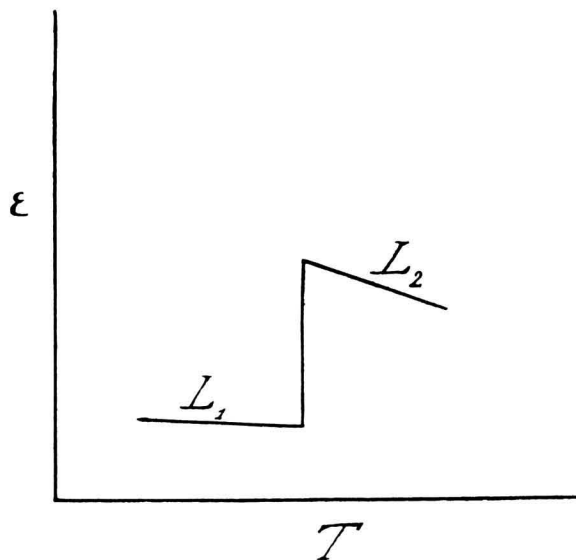


Fig. 2.

In diesen Figuren ist vorausgesetzt, dass der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante für beide flüssigen Phasen negativ ist.

Stellt man statt der Dielektrizitätskonstante die Dichte als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck dar, so kann man ähnliche Figuren

erwarten, weil die Dichten der *koexistierenden flüssigen Phasen* bei der Umwandlungstemperatur verschieden sind.

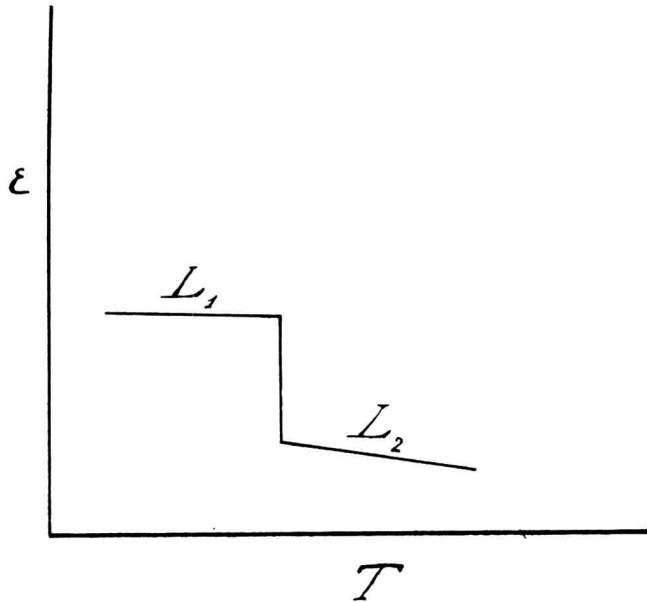


Fig. 3.

3. Lassen wir die bei dem Studium des flüssigen Heliums von KEESOM und WOLFKÉ¹⁾ erhaltenen Ergebnisse ausser Betracht, weil, wie KEESOM und CLUSIUS²⁾ berichten, die Diskussion ihrer Messungen noch nicht abgeschlossen ist, so ist zu bemerken, dass schon in der Arbeit von ISNARDI³⁾ über die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten in ihrer Temperaturabhängigkeit deutliche Anweisungen für eine steil verlaufende Kontinuität oder für eine Diskontinuität in den flüssigen Phasen zu finden sind. MAZUR⁴⁾ bestimmte darauf die Änderung der Dielektrizitätskonstante von *Aethyläther* mit der Temperatur, welche schon von ISNARDI gemessen wurde, mit grösserer Genauigkeit und fand dabei Folgendes. (Siehe Fig. 4).

AB bezieht sich auf den festen Zustand, BC gibt die Änderung bei der Schmelzung und in E wird die Kurve CDE von einer zweiten mit einem entgegengesetzten Temperaturkoeffizienten geschnitten.

Hierbei anschliessend bestimmten WOLFKÉ und MAZUR⁴⁾ die Erhitzungskurve von flüssigem *Äther* und fanden dann, dass bei $-105,4^\circ$ eine

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 37, 533. C.R. 185, 1465 (1927). Nature 122, 847 (1928). Natuurwet. Tijdschr. 11, 65 (1929). Communications Phys. Lab. Leiden No. 192, 3.

²⁾ Die Naturwissenschaften 19, 462 (1931).

³⁾ Z. f. Phys. 9, 153 (1922).

⁴⁾ Nature 126, 684 (1930)

zwar kleine, doch deutliche Verzögerung in der Temperatursteigerung eintritt. In Zusammenhang mit den vorangehenden Bestimmungen der

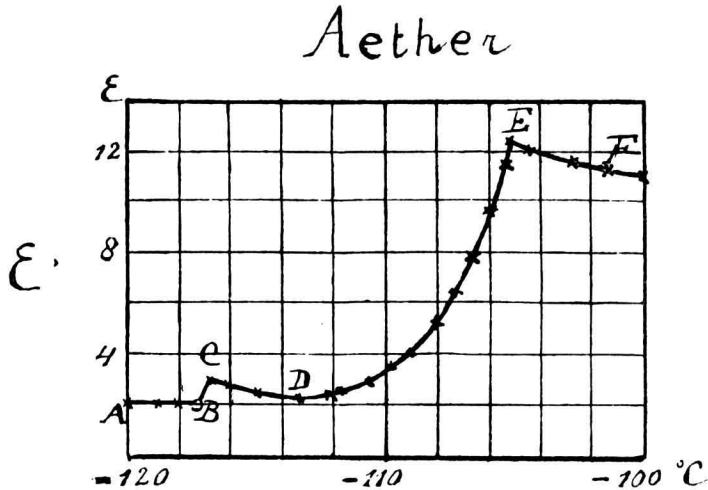


Fig. 4.

Dielektrizitätskonstante schliessen sie dann, dass hier eine Umwandlung von der einen in eine andere flüssige Phase auftritt.

Schliesslich wurde von MAZUR¹⁾ noch die Dichte als Funktion der Temperatur bestimmt und dabei wurden Resultate erhalten, welche er in der folgenden Darstellung wiedergegeben hat. Das Resultat ist auch hier (siehe Fig. 5) wieder zwei praktisch gerade Linien, welche sich bei $-105,4^\circ$ schneiden.

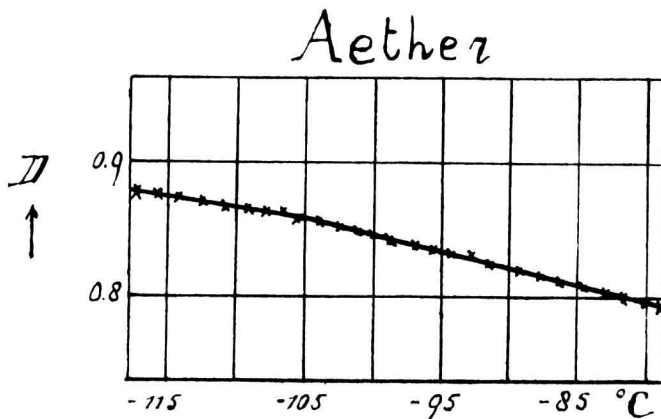


Fig. 5.

Ähnliche Resultate wurden von MAZUR und WOLFKE²⁾ bei Nitrobenzen und Schwefelkohlenstoff erhalten.

4. MAZUR und WOLFKE meinen aus den von ihnen erhaltenen Resultaten

¹⁾ Nature **127**, 270 (1931).

²⁾ Nature **126**, 993 (1930). Z. f. Phys. **74**, 110 (1932).

taten schliessen zu müssen, dass bei den untersuchten sogenannten einfachen Stoffen *zwei verschiedene flüssige Phasen* auftreten, welche sich reversibel in einander umwandeln können. Diese Umwandlung ist dann natürlich eine diskontinuierliche und bei der näheren Betrachtung dieser Phasenumwandlung ist die Theorie des heterogenen Gleichgewichts unser zuverlässiger Führer, von welchem Umstand man sich nicht genügend Rechenschaft gegeben hat.

Wie schon am Anfang dieser Mitteilung gesagt, müssen bei der Umwandlung einer Phase in eine andere Phase *eines reinen Stoffes* die physikalischen Grössen, wie Dielektrizitätskonstante, dielektrische Polarisation, Dichte usw. sich sprungweise ändern. Eine Linie, welche die Dielektrizitätskonstante, die dielektrische Polarisation, die Dichte usw. als Funktion der Temperatur darstellt, muss also sowohl *bei der Temperatur* einer Umwandlung in die feste Phase als bei der Schmelztemperatur und ebenso *bei der Temperatur* einer Umwandlung in die flüssige Phase eine sprungweise Änderung zeigen.

Die graphische Darstellung muss also bei der genannten Temperatur zwei Werte der betrachteten Eigenschaft aufweisen, welche sich auf die zwei hier koexistierenden Phasen beziehen. Es ist natürlich möglich, dass bei den hier untersuchten Stoffen die koexistierenden flüssigen Phasen in der Dichte sehr wenig verschieden sind, sodass nur eine äusserst empfindliche Methode diese Unterschiede aufweisen kann, aber die Dielektrizitätskonstante und die dielektrische Polarisation hätten doch sicherlich diese Sprünge zeigen müssen.

Vorausgesetzt also, dass die hier erwähnten Flüssigkeiten in der Tat eine diskontinuierliche Änderung erleiden, d.h. wenn sie die Erscheinung von Enantiotropie im flüssigen Zustande zeigen, so sind die gegebenen E, T -Pol, T und in Prinzip auch die D, T -Figuren, für den Fall, dass man mit *reinen Stoffen* zu tun hat, mit der Theorie des heterogenen Gleichgewichts in Widerspruch.

Man kommt also zu dem Schluss, dass entweder die gefundenen Änderungen *nicht* diskontinuierlich sind, was sicherlich noch nicht ausgeschlossen ist, oder dass die studierten Substanzen nicht rein waren. Wie dem auch sei, die Reinheit der studierten Stoffe lässt sich sicherlich bezweifeln. Äther und Schwefelkohlenstoff sind ziemlich leicht rein darzustellen, aber schwierig ist es, diese Stoffe während des Experimentes bei den niedrigeren Temperaturen vollkommen wasserfrei zu behalten. Nitrobenzen ist nicht leicht in vollkommen reinen Zustand zu erhalten und das von MAZUR benutzte Präparat war ohne Zweifel nicht rein, denn er sagt ausdrücklich, dass der Schmelzpunkt $5,5^{\circ}$ C war, während ein solches Präparat in meinem Laboratorium durch fraktionierte Kristallisation weiter gereinigt werden konnte, wonach das Präparat einen wirklich konstanten Schmelzpunkt von $5,9^{\circ}$ zeigte. MASSON¹⁾ kommt zu demselben

¹⁾ Nature 128, 726 (1931).

Schluss. Dass MAZUR bei der Bestimmung der Erwärmungskurve fand, dass die Temperatur 5 Sekunden bei $9,5^\circ$ konstant blieb, weist also auf einen Widerspruch hin.

Eine Verunreinigung der Präparate würde die von WOLFKE und MAZUR erhaltenen Ergebnisse völlig erklären können. Hat man eine Substanz, welche einen Umwandlungspunkt in der flüssigen Phase zeigt, und diese Substanz nimmt ein wenig Wasser auf oder es wird ein wenig eines anderen Stoffes B zugefügt, so bekommt man ein binäres System und man hat zu untersuchen, welche Erscheinungen man dann bei sehr kleinen Konzentrationen an B schon erwarten kann. Wie in der nächsten Abhandlung gezeigt werden wird, lässt sich zeigen, dass vom Umwandlungspunkt P der reinen Komponente A zwei Linien pr und pq ausgehen, welche hier in untenstehender Figur 6 nach niedrigeren Temperaturen gehen und die Koexistenz zwischen den zwei flüssigen Phasen im binären

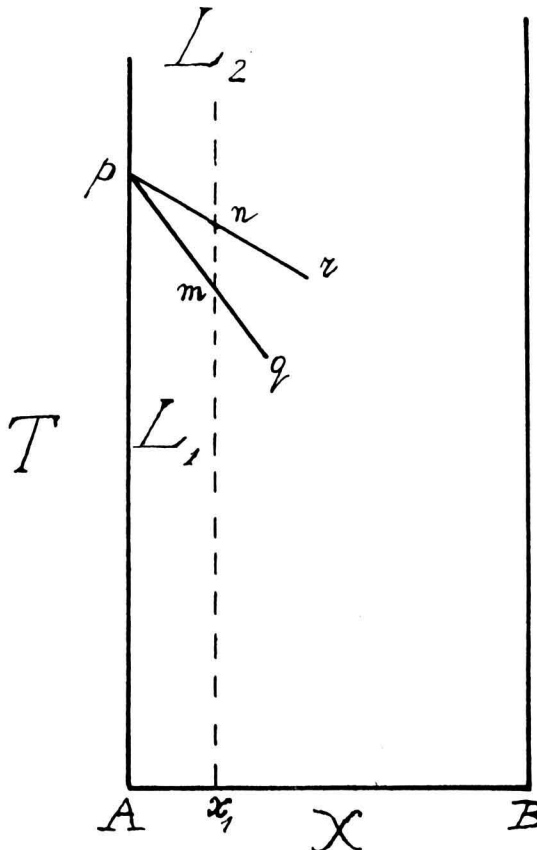
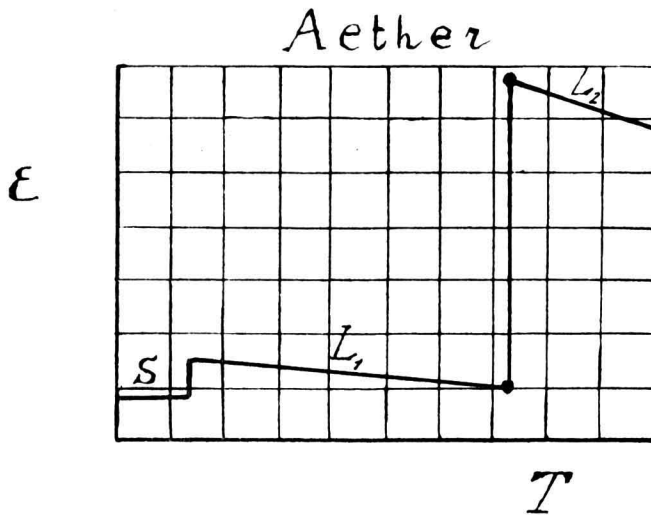


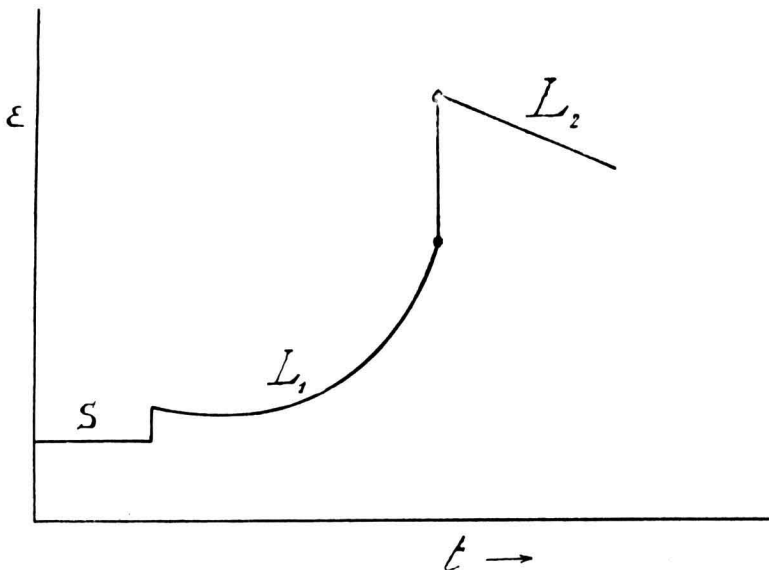
Fig. 6.

System angeben. Wenn z.B. die Zusammensetzung der mit B verunreinigten Substanz x_1 ist, so zeigt diese T, X -Figur, dass die flüssige Phase L_1 bei m anfängt, sich in die flüssige Phase L_2 umzuwandeln und dass diese

Umwandlung erst bei n beendet ist. Die Umwandlung verläuft jetzt über ein *Temperaturtrajekt*, und damit ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften nicht sprunghaft bei *einer Temperatur*, sondern über dieses Temperaturtrajekt, welches kürzer sein wird, je nachdem die Substanz A weniger verunreinigt ist. Wählen wir zur Verdeutlichung z.B. Äther, so wird wenn in der Tat eine Phasenumwandlung im flüssigen Zustande auftritt, die E, T -Figur von *vollkommen reinem Äther* (also auch vollkommen wasserfrei) sein, wie in Fig. 7 oder in Fig. 8 schematisch angegeben ist. In Fig. 7 besitzt die flüssige Phase L_1 keinen Mini-



imum E -Wert, was in Fig. 8 wohl der Fall ist.



Bezüglich der Pol, *T*- und *D, T*-Figuren ist Analoges zu bemerken, sodass ein weiteres Eingehen darauf hier unterlassen werden kann. Tritt keine Phasenumwandlung im flüssigen Zustande auf, so müssen die Linien, welche sich auf die Flüssigkeit beziehen, natürlich kontinuierlich verlaufen.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass es in Zusammenhang mit der Theorie der Allotropie eine interessante Aufgabe ist, die *Ramanspektren* ein wenig unterhalb und ein wenig oberhalb des Umwandlungspunktes der flüssigen Phase aufzunehmen und zu untersuchen. Diese Untersuchungen sind schon in meinem Laboratorium im Gange.

In der nächsten Abhandlung werde ich die binären Systeme, deren *eine* Komponente „Enantiotropie“ im flüssigen Zustande zeigt, thermodynamisch betrachten, um danach zu den binären Systemen von Komponenten, welche *beide* einen Umwandlungspunkt im flüssigen Zustande zeigen, überzugehen.

*Laboratorium für Allgemeine und Anorganische
Chemie der Universität.*

Amsterdam, 26 Januar. 1932.

Chemistry. — *Die Komplexität des Aluminiumchlorids.* II. Von A. SMITS, J. L. MEYERING und M. A. KAMERMANS. (Communicated by Prof. J. D. VAN DER WAALS.)

(Communicated at the meeting of February 27, 1932.)

Anschliessend an unsere vorige Abhandlung über denselben Gegenstand¹⁾ wollen wir hier noch einige Versuchsergebnisse hinzufügen. Die schon publizierten Zahlen sind die Resultate einer grossen Versuchsserie. Die Versuche wurden danach noch dreimal wiederholt und weil es schien, dass dabei praktisch dieselben Resultate erhalten wurden, sind in unserer vorigen Abhandlung nur die Ergebnisse der grossen Serie veröffentlicht. Bei näherer Betrachtung der Resultate unserer späteren Versuche hat sich aber herausgestellt, dass auch diese publiziert werden müssen, weil sie sehr deutlich zeigen, dass, wenn man $\log p$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ darstellt, alle Punkte (ausgenommen die zwei bei den niedrigsten Temperaturen, wo das innere Gleichgewicht sich noch langsam einstellt) sehr schön auf einer Geraden liegen, sodass jetzt die Wärmegrössen mit grösserer Genauigkeit berechnet werden können.

¹⁾ Proc. Kon. Akad. v. Wet. 34, 1327 (1931).