

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung II. Das Zustandsdiagramm HBr—DBr¹

Von KLAUS CLUSIUS

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. 1, 142—145 [1946]; eingegangen am 14. Januar 1946)

Während HBr im festen Zustand drei Umwandlungen besitzt, hat DBr deren nur zwei. Es liegt hier einer der wenigen bisher bekannten Fälle vor, in denen durch Isotopie ein makroskopisch beobachtbares, qualitativ neues Verhalten ausgelöst wird. Und zwar ist der obere, bei 120,26° abs gelegene Umwandlungspunkt des DBr in zwei bei 113,62° abs und 116,86° abs gelegene Umwandlungen beim HBr aufgespalten. Im Zustandsdiagramm schrumpft diese beim HBr „eingeschobene“ E-Phase mit steigendem DBr-Gehalt immer weiter zusammen und findet bei 117,5° abs und 47% DBr in einem Tripelpunkt ihr Ende. Das Phänomen des Auftretens oder Verschwindens neuer Umwandlungen durch Isotopensatz dürfte ein *typischer Quanteneffekt* sein, der auf manche Wasserstoffverbindungen beschränkt ist.

1. Vor einigen Jahren berichteten wir über die bemerkenswerte Tatsache, daß die Molwärmen der verschiedenen deuterierten Methane im festen Zustande große Unterschiede zeigen. Die ursprüngliche Fragestellung war bescheiden und unscheinbar genug. Sie sollte gewisse Folgerungen für die Lage der Umwandlungspunkte und Molwärmen deuterierter Verbindungen prüfen, die sich aus statistischen Entropiebetrachtungen ergeben hatten². Dabei wurden wir durch einen neuen, merkwürdigen Effekt überrascht, den man nach allen damals bekannten Eigenschaften der Isotope nicht erwarten konnte. Gewöhnlich entsprechen sich Umwandlungen, Schmelzpunkte usw. bei H- und D-Verbindungen vollkommen. Die Temperaturen für die Phasengleichgewichte sind zwar etwas verändert und die Wärmetonungen zeigen gewisse, meist geringfügige Unterschiede, jedoch ist das gesamte thermische und calorische Verhalten einer Deuteriumverbindung stets ein so getreues Abbild der Verbindung mit leichtem Wasserstoff, daß diese Art Forschung keinerlei Reiz zu bieten scheint. Wir fanden aber, daß seltsamerweise CD₄, CH₃D und CH₂D₂ (vermutlich auch CHD₃) *zwei* Umwandlungspunkte besitzen, während bei CH₄ nur *einer* auftritt^{3, 4, 6}. Dies war die erste, bald darauf von Eucken⁵ bestätigte Beobachtung, daß durch

¹ I. Die Molwärme des Lithiumfluorids zwischen 18° und 273° abs. Diese Z. 1, 79 [1946].

² K. Clusius, Z. Elektrochem. 44, 29 [1938].

³ A. Kruis, L. Popp u. K. Clusius, Z. Elektrochem. 43, 664 [1937].

⁴ K. Clusius, L. Popp u. A. Frank, Physica 4, 1104 [1937].

Isotopensatz ein makroskopisch feststellbares, *qualitativ neues* Phänomen bei einer Verbindung ausgelöst werden kann.

Wenig später beobachteten wir ein weiteres Beispiel⁷, das dann Smits genauer untersucht hat⁸. Das Salz ND₄Br hat bei — 104° C einen Umwandlungspunkt, dessen Analogon beim NH₄Br trotz verschiedener Bemühungen nicht entdeckt werden konnte, sei es, daß er hier überhaupt fehlt, sei es, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit der leichten Verbindung auch nach dem Impfen zu klein ist, um bei der üblichen Art der Beobachtung noch bemerkt zu werden.

Gelegentlich hatten wir schon angedeutet, daß sicher noch ein dritter derartiger Fall vorkommt⁹. Wir fanden ihn bei einer systematischen Untersuchung der Molwärmen und Umwandlungen der Gase DCl, DBr und DJ. Während DCl und DJ dieselbe Zahl und Art von Umwandlungen wie HCl bzw. HJ aufweisen, steht es mit DBr anders. Dieses Gas besitzt im festen Zustand nur *zwei* Umwandlungen, HBr hat dagegen *drei*. Beim Bromwasserstoff wird also durch Übergang von der H- auf die D-Verbindung die Zahl der auftretenden Umwandlungen vermindert, im Gegensatz zum Methan und Ammoniumbromid, bei denen sie vermehrt wird.

⁵ E. Bartholomé, G. Drikos u. A. Eucken, Z. physik. Chem. Abt. B, 39, 371 [1938].

⁶ K. Clusius u. L. Popp, Z. physik. Chem. Abt. B, 46, 63 [1940].

⁷ K. Clusius, A. Kruis u. W. Schanzer, Z. anorg. allg. Chem. 236, 24 [1938].

⁸ A. Smits, D. Tollenaar u. F. A. Kröger, Z. physik. Chem. Abt. B 41, 215 [1939].



2. Die Untersuchung erfolgte außer durch calorimetrische Messungen in einem Goldgefäß auch noch optisch in der früher beschriebenen Anordnung⁹. Einzelheiten sollen später mitgeteilt werden. Kühlt man flüssiges Deuteriumbromid ab, so erstarrt es bei 185,6₂⁰ abs unter Bildung der Phase I zu optisch isotropen Krystallen, die sich bei 120,2₆⁰ in die stark doppelbrechende Phase II umwandeln. Bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs bemerkte man optisch keine Veränderung mehr. Trotzdem existiert noch eine weitere Umwandlung, die man sehr gut calorimetrisch findet. Ihr Schwerpunkt liegt beim Erwärmen bei 93,5₀⁰ abs, so daß wir unterhalb dieser Temperatur noch eine Phase III vorliegen haben.

Beim HBr geschieht die Umwandlung der Phase III in Phase II bei 89,7₅⁰ abs¹⁰; sie ist optisch ebenfalls nicht bemerkbar¹¹. Die Phase II wandelt sich aber nicht in einem Schritt in Phase I um, sondern es folgen sich zwei Umwandlungen bei 113,6₂⁰ und 116,8₆⁰ abs dicht hintereinander, die zuerst F. Giauque u. R. Wiebe beschrieben¹². Phase I ist optisch wieder isotrop. Es ist bei der Schmalheit des Temperaturbereichs von nur 3,2₄⁰ noch nicht ganz sicher, ob die Anisotropie bereits bei 113,6₂⁰ oder erst bei 116,8₆⁰ verschwindet, Kruis und Kaischew nehmen das letztere an.

Um die einander entsprechenden Phasen von HBr und DBr sinngemäß mit gleichen Buchstaben zu bezeichnen, muß unser sonst streng durchgeführtes Prinzip, nach dem wir vom Schmelzpunkt abwärts die festen Phasen in der Reihenfolge ihres Auftretens mit I, II, III usw. bezeichnen, logischerweise durchbrochen werden. Wir haben daher die merkwürdige Phase des HBr einfach Phase E genannt, um wenigstens in der Bezeichnung anzudeuten, daß es sich um einen durch Isotopie hervorgerufenen Zustand handelt, der beim DBr fehlt und in dessen Gitterzustände „eingeschoben“ ist.

Wir müssen uns zu dem möglichen Einwand äußern, daß beim DBr die fehlende Umwandlung infolge von Verzögerungserscheinungen unterbleibt. Zwar sind solche Fälle verhältnismäßig selten; immerhin ist jedoch beim festen PH₃ z. B. eine sehr langsame Abkühlung notwendig, wenn man alle Krystallphasen erfassen und kennen lernen

⁹ A. Kruis u. K. Clusius, Physik. Z. 38, 510 [1937].

¹⁰ A. Eucken u. E. Karwat, Z. physik. Chem. Abt. B, 112, 467 [1924].

¹¹ A. Kruis u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. Abt. B, 41, 427 [1939].

will. Die Umwandlungen des Bromwasserstoffs zeigen nun zwar die Erscheinung der Hysterese, lassen aber niemals Verzögerungen in ihrem Auftreten erkennen¹³. Gegen diese Auffassung spricht ferner der Umstand, daß die Enthalpien und Entropien der beiden oberen HBr-Umwandlungen zusammengekommen bestens zu der oberen DBr-Umwandlung allein stimmen. Außerdem beweist die von der Abkühlungsgeschwindigkeit unabhängige Reproduzierbarkeit der Messungen nicht nur bei den reinen Gasen, sondern auch bei ihren Mischungen, daß diese Erklärung nicht das Richtige trifft.

3. Die Tatsache, daß die Umwandlungen der Bromwasserstoffe gut zu messen sind und sich rasch einstellen, ist wesentlich für die vollständige Untersuchung des Zustandsdiagramms HBr-DBr. Eine analoge Untersuchung ist in den beiden bisher bekannten Fällen der Methane CH₄-CD₄ und der Salze NH₄Br-ND₄Br nicht glücklich. Beim Methan wurde das Zustandsdiagramm CH₄-CD₄ von Eucken und Mitarb. näher studiert⁶. Sie fanden, daß mit steigendem CH₄-Gehalt der Mischung die Temperatur der *oberen* CD₄-Umwandlung kontinuierlich und linear in die des CH₄ übergeht. Die Temperatur der *unteren* CD₄-Umwandlung sinkt mit steigendem CH₄-Gehalt etwa parallel zu dieser Zustandslinie, fällt aber ab 50% CH₄ rascher und biegt nach der Molenbruchachse hin um, die sie bei Gehalten von 90% CH₄ schneiden sollte. Das wäre jedenfalls zu erwarten und stände in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die untere Umwandlung beim CH₄ fehlt. Doch entzieht sich die experimentelle Beantwortung der Frage der Kunst des Beobachters dadurch, daß bereits bei 12⁰ abs und erst recht bei 10⁰ abs die Umwandlung des Mischkrystals so langsam verläuft, daß an ihre Verfolgung bei noch höheren CH₄-Gehalten, d. h. bei noch tieferen Temperaturen unter keinen Umständen zu denken ist. Etwas anders dürften die Verhältnisse bei der untersten ND₄Br-Umwandlung liegen, die überhaupt erst nach vorheriger starker Unterkühlung einsetzt. Nach einigen wenigen unveröffentlichten Versuchen von uns muß man annehmen, daß mit wachsendem H-Gehalt die Unterkühlbarkeit immer stärker wird, so daß die Umwandlung immer schwieriger erfolgt, bis sie schließlich ganz ausbleibt. Es ist dies eine Eigen-

¹² J. Amer. chem. Soc. 50, 2193 [1928].

¹³ Siehe z. B. A. Eucken u. W. Güttner, Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., Fachgr. II, 2, 157 [1936]. A. Eucken u. E. Schröder, ebenda 3, 65 [1938].

tümlichkeit des Krystals, die sich durch Impfen u. dgl. nicht aufheben läßt.

Ahnliche Schwierigkeiten treten im System HBr-DBr nicht auf, das daher bequem vermessen werden kann. Um gleichmäßige Versuchsbedingungen zu haben und den Einfluß der Hysterese auszuschalten, wurden die reinen Gase und ihre Mischungen ebenso wie bei einer Messung der Molwärme elektrisch schrittweise aufgeheizt. Auf Gangbeobachtungen konnte verzichtet und die Lage der Umwandlungsmaxima dadurch genügend genau ermittelt werden, daß gegen die Temperaturachse als Abszisse der Quotient aus Heizzeit und beobachteter Temperaturzunahme auf der Ordinate aufgetragen wurde. Die dann scharf hervortretenden Maxima wurden als die Umwandlungstemperaturen angesehen. Die Komponenten mischten wir im gewünschten Verhältnis stets gasförmig und ließen die Mischung so lange stehen, bis sie durch Diffusion sicher homogen war. Zwischen die einzelnen Messungen wurden gelegentlich Eichungen mit reinem HBr eingeschoben, um einen kleinen durch Alterung bedingten Gang des Blei-thermometers zu korrigieren.

Mischung Mol-% DBr	Schmelz- punkt I → flüssig	Umwandlungen			
		E → I	II → E	II → I	III → II
0	186.2 ⁰	116.8 ⁰	113.6 ⁰	89.7 ⁵	
4.0	186.2 ⁵	117.1 ⁸	114.7 ⁰	90.0 ⁰	
16.0	186.2 ⁰	117.4 ⁰	115.8 ⁰	90.4 ⁹	
24.0	—	117.3 ⁰	116.1 ⁰	—	
29.4	—	117.4 ⁵	116.6 ⁰	—	
38.8	185.8 ⁰	117.5 ⁰	117.0 ⁵	—	
58.5	185.7 ⁰		118.1 ⁰	91.8 ⁴	
66.5	185.7 ⁵		118.7 ⁰	92.1 ⁶	
82.0	185.6 ⁰		119.5 ⁰	92.8 ³	
94.3	185.5 ⁰		119.9 ⁰	93.1 ⁴	
100.0	185.6 ²		120.2 ⁰	93.5 ⁰	

Tab. 1. Zustandsdaten des festen Systems HBr-DBr.

4. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und auf Abb. 1 verzeichnet. Die Umwandlung $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ und der Schmelzpunkt zeigen in ihrer Lage eine lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung. Die an sich zu erwartende Schmelzlinse ist sicher schmäler als 0,01°, so daß die Solidus- und Liquiduslinie nicht getrennt werden konnten; bei dem geringen Unterschied der Schmelzwärmen und Schmelztemperaturen ist dieser Befund thermodynamisch zu erwarten und zu rechtfertigen. Ähnliche Resultate hat Kruis bei $\text{H}_2\text{Se}-\text{HDSe}-\text{D}_2\text{Se}$ -Mischungen erhalten¹⁴.

Von besonderem Interesse ist jedoch das Verhalten der Phase E. Ihr Zustandsfeld wird mit steigendem DBr-Gehalt rasch eingeengt und erreicht bei etwa 47% DBr und 117,5° abs sein Ende. Es muß beachtet werden, daß die dazugehörigen beiden Umwandlungsmaxima im gesamten Bereich deutlich und gut getrennt festzustellen sind, auch bei 38,8% DBr, wo sie bis auf 0,45° zusammenrücken. Weiter fällt auf, daß die Umwandlungslinie $\text{I} \rightleftharpoons \text{E}$ nahezu horizontal verläuft, daß also diese Umwandlung beim Ersatz des HBr durch DBr nur wenig beeinflußt wird. Dagegen verläuft die Umwandlung $\text{E} \rightleftharpoons \text{II}$ fast mit derselben Neigung wie die von $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$.

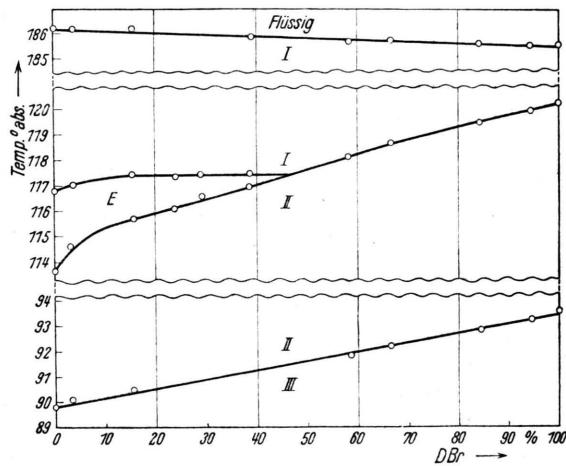


Abb. 1. Zustandsdiagramm HBr-DBr; der Ordinatenmaßstab ist stellenweise ausgelassen. Man beachte das Auftreten der Phase E auf der Seite der HBr-reichen Mischkrystalle.

5. Es ist gelegentlich behauptet worden, daß die Deuteriumverbindungen sich so verhalten wie die leichten Verbindungen unter Druck. Hinsichtlich mancher Eigenschaften ist das richtig; doch darf diese Aussage keineswegs verallgemeinert werden. Sie beschreibt letzten Endes nur die Tatsache, daß die D-Verbindungen wegen der kleineren Anharmonizität ihrer Nullpunktsschwingungen etwas dichter gepackt sind als die H-Verbindungen. Wäre die obige Behauptung uneingeschränkt gültig, so müßte der Schmelzpunkt der D-Verbindungen stets über dem der H-Verbindungen liegen; das Gegenteil ist jedoch fast immer der Fall. Weiter müßte wegen der Verbreiterung der Hysterese-Schleife mit steigendem Druck die Hysterese bei

¹⁴ A. Kruis, Z. physik. Chem. Abt. B, 48, 321 [1941].

den Umwandlungen der D-Verbindungen breiter als bei den H-Verbindungen ausfallen. Auch das ist zumindest bei der recht gut untersuchten Umwandlung II \rightleftharpoons III der Schwefelwasserstoffe H_2S und D_2S unzutreffend¹⁵. Denn die Hysterese des H_2S beträgt $0,43^\circ$ und nimmt mit steigendem Druck noch zu, die des D_2S dagegen nur $0,23^\circ$. Nach dieser Auffassung sollte die E-Phase des HBr durch Druck zum Verschwinden zu bringen sein. Das ist in der Tat eine interessante und ganz gut prüfbare Folgerung. Man sieht aber, daß sie nur eintreffen kann, wenn die Umwandlung E \rightleftharpoons II durch Druck stärker verschoben wird als die Umwandlung I \rightleftharpoons E. Dabei müssen wir noch die (vermutlich zutreffende) Annahme machen, daß das Molvolumen von I größer als von II ist. Andernfalls würde nämlich der Differentialquotient dT/dp negatives Vorzeichen haben und eine Angleichung der Eigenschaften des HBr durch Druck an die des DBr überhaupt nicht stattfinden.

Die Umwandlungen der Bromwasserstoffe gehören zur Klasse der kooperativen Desorientierungsumwandlungen¹⁶. Dies geht schon daraus hervor, daß bei den HBr-DBr-Mischungen nicht mehr die Umwandlungen der reinen Komponenten hervortreten, sondern das durchschnittliche Verhalten größerer Bereiche der Mischung zum Ausdruck kommt. In diesem Sinne müssen wir nun feststellen, daß die untere Umwandlung III \rightleftharpoons II bei HBr und DBr sicher denselben Zustandsänderungen entspricht. Sie besteht vermutlich darin, daß die Moleküle aus ihren stabilen Lagen in neue umspringen, in denen sie dann wieder vorwiegend Torsionsschwingungen um die Ruhelage ausführen. Während aber beim DBr diese anisotrope Phase II bei der oberen Umwandlung auf einmal in den regulären Krystall übergeht, in dem die Moleküle gehemmt rotieren, muß beim HBr und den HBr-reichen Mischkrystallen noch ein Zwischenstadium durchlaufen werden, das wahrscheinlich ein Mittelding von teilweiser Desorientierung und gehemmter Rotation darstellt, zumindest aber einen höheren Desorientierungsgrad als der Zustand II besitzt. Dieses Phänomen bildet sozusagen das Gegenstück zu dem anderen, an HCl und DCl beobachteten Fall, bei dem nur ein einzelner Umwandlungspunkt existiert und die Des-

¹⁵ K. Clusius u. K. Weigand, Z. Elektrochem. 44, 674 [1938].

¹⁶ Näheres s. A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik II, 2. Teil, S. 691 ff., Akaverlag 1944.

orientierung zusammen mit der Rotation schlagartig in einem Schritt verwirklicht wird.

Übrigens ist zu vermuten, daß die Zustände II und III nicht verschiedene Phasen im streng thermodynamischen Sinne darstellen, worauf schon ihre optische Ununterscheidbarkeit hindeutet. Die Situation liegt vielmehr ähnlich wie bei den Ferromagnetika am Curie-Punkt. Die Röntgen-Beobachtungen widersprechen jedoch untereinander und dem mit dem Polarisationsmikroskop erhaltenen Befund so sehr, daß eine Diskussion verfrüht ist und neue Versuche abgewartet werden müssen.

6. Es ist ungewiß, ob derartige Aufspaltungen von Umwandlungspunkten häufiger sind, als man bisher anzunehmen pflegte, oder ob uns nur ein glücklicher Griff einige der wenigen überhaupt existierenden Fälle in die Hände gespielt hat. Manche Gründe sprechen dafür, daß der Effekt auf die Isotopie der Wasserstoffverbindungen beschränkt ist, deren Umwandlungscharakter durch die zwischenmolekularen Kräfte und die Größe der Rotationsquanten bestimmt wird. Alle bisher untersuchten Wasserstoffverbindungen, die den Effekt zeigen, haben kleine Trägheitsmomente, d. h. die betreffenden Rotationsquanten sind besonders groß. Nun ist das Rotationsquant dieser D-Verbindungen bei derselben Laufzahl rund halb so groß wie das der entsprechenden H-Verbindungen. Es leuchtet ein, daß bei ihnen durch Isotopenersatz am ehesten neue Effekte gerade im Bereich der gehemmten Rotation auftreten können, solange man sich noch bei tiefen Temperaturen, also im Gebiet kleiner Quantenzahlen und verhältnismäßig großer Nullpunktsenergie befindet. Bei allen anderen Elementen werden durch Isotopenersatz die Trägheitsmomente stets nur um wenige Prozent, niemals aber wie bei H und D um etwa 100% geändert; bei ihnen sind solche Aufspaltungseffekte bislang nicht beobachtet und wohl auch nicht zu erwarten. So betrachtet stellt das von uns beschriebene Phänomen einen *typischen, wahrscheinlich relativ seltenen Quanteneffekt mancher Wasserstoffverbindungen* dar. Es ist geplant, diese Vermutung durch die Untersuchung geeigneter Gaspaare, wie SiH_4 — SiD_4 , GeH_4 — GeD_4 , PH_3 — PD_3 , Ash_3 — AsD_3 , H_2Te — D_2Te und ähnliche zu prüfen.

Bei der Aufstellung des Zustandsdiagramms halfen teils Hr. Dr. phil. Gerhard Wolf im Sommer 1939, teils Hr. Dipl.-Chem. Walter Morsch im Winter 1941/42, wofür auch hier gedankt sei.