

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

IV. Molwärmen, Umwandlungs- und Schmelzwärmen sowie Entropien von DCl, DBr und DJ <sup>1, 2</sup>

Von KLAUS CLUSIUS und GERHARD WOLF

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. 2a, 495—504 [1947]; eingegangen am 9. Januar 1947)

1. Es wird ein Goldkalorimeter beschrieben, in dem die kalorischen Eigenschaften von DCl, DBr und DJ zwischen 15° abs und dem Siedepunkt untersucht werden. 2. Die Reindarstellung dieser Gase und eine Anordnung zu ihrer Rektifikation wird angegeben. 3. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tab.1 zusammengestellt und werden mit den entsprechenden Resultaten für die leichten Verbindungen verglichen.

Es ergeben sich für das „normale“ Verhalten der deuterierten gegenüber den leichten Verbindungen folgende Regeln: a) Die Molwärme der D-Verbindung liegt an entsprechenden Stellen der Molwärmenkurve im festen und flüssigen Zustand höher als die der H-Verbindung. b) Die Schmelztemperatur der D-Verbindung liegt um einige Zehntelgrade tiefer, ihre Schmelzwärme ist um einige cal kleiner als die der H-Verbindung. c) Der Tripelpunktssdruck der D-Verbindung ist 5 bis 15% kleiner als der der H-Verbindung. d) Die Umwandlungstemperaturen liegen bei den D-Verbindungen einige Grade höher, die Umwandlungswärmen sind um etwa 10% größer als bei den H-Verbindungen. — Das auffallendste Ergebnis, daß HBr drei, DBr dagegen nur zwei Umwandlungspunkte zeigt, ist vor kurzem eingehend erörtert worden<sup>1</sup>.

4. Schließlich werden noch die kalorischen und statistischen Entropien von DBr und DJ bei einer Atmosphäre Druck am Siedepunkt miteinander verglichen:

	DBr bei 206,38° abs	DJ bei 237,25° abs
Kalorische Entropie $S_{cal}$	46,31 ± 0,15 [Clausius]	49,20 ± 0,15 [Clausius]
Statistische Entropie $S_{stat}$	46,29 „	49,14 „
$S_{cal} - S_{stat}$	0,02 ± 0,15 [Clausius]	0,06 ± 0,15 [Clausius]

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet. Bei DCl kann die Berechnung mangels der Kenntnis seiner Verdampfungswärme und der genauen Lage des Siedepunkts noch nicht zu Ende geführt werden.

	HCl	DCl	HBr	DBr	HJ	DJ
Schmelztemperatur $T_s^\circ$ . . . . .	158,91°	158,44°	186,28°	185,62°	222,31°	221,23
Tripelpunktssdruck mm Hg . . . . .	103,6	91,3	248	232	379	360
Schmelzwärme cal/Mol . . . . .	476,0	473,2	575,1	574,2	686,3	684,3
Gitterumwandlung II → I $T^\circ$ . . . . .	98,36°	105,03°	113,62° 116,86°	120,26°	125,68°	128,28°
Gitterumwandlungswärme cal/Mol . . .	284,3	320,1	264,5 (107,86°— 117,86°)	303,0 (111,26°— 121,26°)	359,9 (115,7°— 128,7°)	386,4 (115,7°— 128,7°)
Rotationsumwandlung III → II $T^\circ$ . . .	bei d. Chloriden fehlt diese Umwandlung		89,75°	93,5°	70,1°	77,3°
Rotationsumwandlungswärme cal/Mol .			160,1 (85,75°— 93,75°)	196,7 (89,5°— 97,5°)	146,8 (62°—73°)	175,6 (69,3°— 80,3°)

Tabelle 1.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die bisherigen Theorien über die Natur und den Charakter von Umwandlungspunkten sind ihrer ganzen Anlage nach so summarisch und grob, daß sie nur einen geringen heuristischen Wert für die Isotopenchemie besitzen, bei der es gerade auf die feinen Unterschiede im Molekülbau ankommt. Solange diese Lücke besteht, haben wir nur die Hoffnung, unsere Kenntnisse auf dem Wege einer mühsam forschenden Empirie zu erweitern. Im Zuge einer solchen systematischen Arbeit nahmen wir kalorische Messungen an den kondensierten Gasen DCl, DBr und DJ vor, über die im folgenden berichtet wird. Die dabei aufgefundene Merkwürdigkeit, daß HBr *drei*, DBr dagegen nur *zwei* Umwandlungspunkte hat, ist bereits gesondert behandelt worden<sup>1</sup>.

### Versuchsanordnung

1. Wir benutzten eine Halbmikromethode. Das verwendete Kalorimeter bestand wegen der chemischen Aggressivität der Halogenwasserstoffe aus Feingold; es hatte zylindrische Form und war an den Enden halbkugelig geschlossen. Seine Länge betrug 45 mm bei 12 mm Durchmesser, der Inhalt 3,65 ccm und das Gewicht 26,7 g. Innen waren zur Verbesserung des Temperatenausgleichs kreuzförmig zwei gelochte Feingoldbleche mit Goldlot befestigt. Der Wasserwert betrug bei der Temperatur der flüssigen Luft nur 0,6 cal. Die Berührung des Kalorimeters mit dem umgebenden kupfernen Schutzmantel verhinderten je 4 oben und unten angelötete Platinspitzen. Die Gase wurden durch eine dünnwandige 0,5 mm weite Kapillare aus einer 20-proz. Iridium-Platin-Legierung eingefüllt.

2. Das Kalorimeter war in eine schon früher beschriebene Anordnung eingebaut, die mit flüsigem bzw. festem Wasserstoff eine Abkühlung bis auf 10° abs erlaubt<sup>2</sup>. Bei den kleinen Abmessungen der Vorrichtung kamen wir mit geringen Mengen der Deuteriumverbindungen (0,05 bis 0,1 Mol) aus. Dies war ebenso von Vorteil wie die kleine Wärmekapazität, dank deren man rasch arbeiten konnte. Freilich ist dafür die Meß-

genauigkeit geringer als bei Kalorimetern von den üblichen Abmessungen, die etwa 10-mal mehr Substanz fassen. Dieser Umstand wurde durch eine entsprechend größere Zahl von Messungen einigermaßen wettgemacht, so daß die ausgeglichenen Werte für die Molwärmen doch auf  $\pm 0,2\%$  sicher sind. Dieselbe Genauigkeit dürfte auch den Umwandlungs- und Schmelzwärmen zukommen, womit alle Voraussetzungen zu einer verbindlichen Prüfung des Nernstschen Wärmetheorems erfüllt sind. Zur Messung seltener und schwer erhältlicher Verbindungen ist daher die beschriebene Kalorimetertypen geradezu ideal. Die Temperaturmessung erfolgte wieder mit dem Pb-Widerstandsthermometer, die Bestimmung der Molzahl in der üblichen Weise aus Druck und Volumen der untersuchten Gasmenge unter Berücksichtigung der Abweichung vom idealen Zustand.

### Darstellung der Gase

1. Die Deuteriohalogenide werden bequem durch Umsetzung geeigneter Halogenide mit schwerem Wasser gewonnen. Die zur Darstellung und Reinigung der Gase benutzte Anordnung ist auf Abb. 1 skizziert und auch für andere Zwecke gut verwendbar.

Die übliche Arbeitsweise, verflüssigte Gase durch fraktionierte Destillation aus U-förmigen Ausfrier-taschen zu reinigen, ist höchstens zur Vorreinigung brauchbar. Der Nachteil dieses veralteten Verfahrens liegt darin, daß das Destillationsgut nicht intensiv gerührt werden kann. Bei rascher Verdampfung entstehen zwar Konvektionsströmungen, da die Oberflächenschicht durch den Entzug der Verdampfungswärme abgekühlt wird und dann infolge ihrer größeren Dichte untersinkt. Doch wird durch schnelle Verdampfung die Trennwirkung sehr herabgesetzt, während bei langsamer Verdampfung die mechanische Durchmischung fehlt. Die zurückbleibenden Verunreinigungen reichern sich dann in der Oberfläche an, d. h. gerade dort, wo die Verdampfung stattfindet, was ganz unerwünscht ist. Ihre Verteilung in der übrigen Flüssigkeit kann nur durch Diffusion erfolgen, und dieser Vorgang ist gegenüber der gewöhnlich eingehaltenen Destillationsgeschwindigkeit viel zu langsam, so daß die Oberflächenschicht nicht wirksam erneuert wird. Weiter ist es störend, daß die Temperatur des Blaseninhalts wegen des Entzugs von Verdampfungswärme meist erheblich unter der des Bades liegt und von der vorhandenen Substanzmenge abhängt, so daß bestimmte Druck- und Temperaturbedingungen während des Destillationsvorganges gar nicht eingehalten werden können. Bestenfalls stellt diese Reinigung eine fraktionierte Verdampfung dar,

<sup>1</sup> K. Clusius u. G. Wolf, II. Das Zustandsdiagramm HBr—DBr, Z. Naturforschg. 1, 142 [1946].

<sup>2</sup> Letzte Veröffentlichung über Entropie: Monogerman, K. Clusius u. G. Faber, Z. physik. Chem. Abt. B 51, 352 [1942].

<sup>3</sup> K. Clusius u. J. Goldmann, Z. physik. Chem. Abt. B 31, 256 [1936].

durch die höchstens entfernt voneinander siedende Bestandteile getrennt werden können. Die Abscheidung einer schwerer verdampfenden Verunreinigung gelingt dabei immer noch besser als die einer leichter flüchtigen Komponente, da diese im Destillationsgut gelöst bleibt und nur langsam an den Dampf abgegeben wird.

Viel wirksamer als die üblichen Ausfrieraschen ist eine der früher angegebenen Rektifikationskolonnen, deren Einrichtung für die meisten Zwecke vereinfacht werden kann<sup>4,5</sup>. Das in der Flasche *F* gewonnene Rohgas (Abb. 1) wird in der Ausfrierasche *U* kondensiert und aus dieser bei passender Badtemperatur in die Kolonne *R* destilliert. Diese ist ähnlich wie die kürzlich beschriebene Mikrokolonne<sup>6</sup> gebaut, besitzt aber ein Fassungsvermögen der Blase

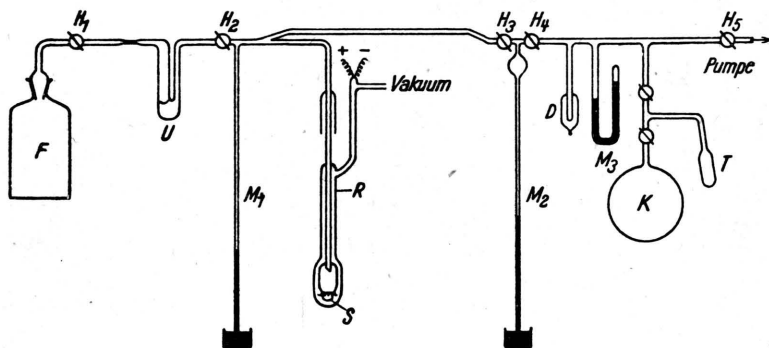


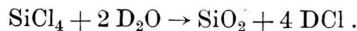
Abb. 1. Anordnung zur Reindarstellung der Deuteriumhalogenide.

von 6 bis 10 ccm. Die elektrische Heizschnecke *S* aus blankem Platin-Iridium-Draht liegt am Boden unmittelbar im Kondensat. Dadurch wird die Flüssigkeit wegen der sich ausbildenden Konvektionsströmungen dauernd gut gerührt. Die Heizung wird so eingestellt, daß ruhiges Sieden (oder auch nur Verdunsten von der Oberfläche her ohne Blasenwerfen) erfolgt, wobei etwa 20-mal mehr Gas verdampfen soll, als oben abgezogen wird. Die richtige Heizstromstärke läßt sich aus dem Widerstand des Drahtes und der nach der Troutonschen Regel abgeschätzten Verdampfungswärme des Kondensates berechnen. Die Entnahmegeschwindigkeit regelt man mit dem Hahn *H*<sub>3</sub> bei geschlossenem Hahn *H*<sub>4</sub> unter Beobachtung der Manometer *M*<sub>1</sub> und *M*<sub>2</sub>; das Volumen zwischen *H*<sub>3</sub> und *H*<sub>4</sub> ist bekannt. Das rektifizierte Gas wird in dem dewargefäßartigen Kölbchen *D* ausgefroren und die einzelnen Fraktionen werden in der früher beschriebenen Weise von Zeit zu Zeit durch Messung des Tripelpunktdruckes am Manometer *M*<sub>3</sub> auf ihre Reinheit geprüft<sup>7</sup>. Das reine Gas wird im Kolben *K* gesammelt, wobei die Ausfrierasche *T* seine quantitative Überführung ermöglicht. Gegebenenfalls wird das Verfahren nach Abtrennung von Vor- und Nachlauf mit der Mittelfraktion wiederholt.

<sup>4</sup> K. Clusius u. L. Riccoboni, Z. physik. Chem. Abt. B 38, 81 [1937].

<sup>5</sup> K. Clusius u. L. Staveley, Z. physik. Chem. Abt. B 49, 1 [1941].

2. Deuteriumchlorid gewinnen wir durch die Umsetzung

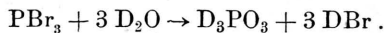


Käufliches Siliciumtetrachlorid wurde im Hochvakuum entgast, in eine dünnwandige gewogene Ampulle eindestilliert und abgeschmolzen. Eine zweite schwachwandige Ampulle wurde auf gleiche Weise mit schwerem Wasser gefüllt. Um das schwere Wasser gut auszunutzen, wendeten wir einen kleinen Überschuß von  $\text{SiCl}_4$  an. Beide Ampullen kamen in die erwähnte Rollflasche *F*; letztere wurde evakuiert, ihr Hahn *H*<sub>1</sub> geschlossen und die Flasche von der Apparatur abgeschmolzen. Durch kräftiges Schütteln wurden die Ampullen zertrümmert und die Reaktion eingeleitet, welche ruhig verlief. Nach 24 Stdn. wurde

die Flasche wieder angeschmolzen und ihr Inhalt aufgearbeitet.

Die Kolonne tauchte in flüssiges Äthylen; der Siededruck betrug etwa 270 mm Hg. Der Tripelpunkt des  $\text{DCl}$  war scharf und lag bei 91,3 mm Hg, während er für  $\text{HCl}$  103,6 mm Hg beträgt. Das  $\text{DCl}$  war auch im festen Zustand farblos.

3. Deuteriumbromid wird am bequemsten durch Deuterolyse von Phosphortribromid erhalten:



Phosphortribromid wurde durch Destillation gereinigt und in einem kleinen Überschuß verwendet. Nach dem Zerschlagen der Ampullen trat keine Erwärmung ein, und erst nach 2 Tagen hatte sich das Halogenid in der Kälte mit dem schweren Wasser völlig umgesetzt. Während dieser Zeit blieb die Flasche im Dunkeln stehen. Infolge der niedrigen Reaktionstemperatur war eine Disproportionierung der phosphorigen Säure nach



die das Deuteriumbromid mit Deuteriumphosphid verunreinigt hätte, nicht zu befürchten.

<sup>6</sup> K. Clusius u. W. Schanzer, Z. physik. Chem. Abt. A 192, 273 [1943].

<sup>7</sup> K. Clusius u. A. Frank, Z. physik. Chem. Abt. B 34, 420 [1936].

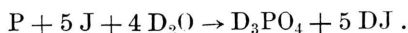
Reihe	$T_m$ abs	$C_p$	Reihe	$T_m$ abs	$C_p$	Reihe	$T_m$ abs	$C_p$
III	15,7	0,84	IV	35,1	3,32	II	110,3	10,74
III	15,7	0,77	IV	36,9	3,55	I	110,5	10,73
III	16,3	0,93	III	39,1	3,72	II	111,3	10,66
III	21,0	1,53	III	45,3	4,40	I	113,4	10,84
III	21,0	1,61	III	50,5	4,89	I	116,1	10,67
III	21,1	1,53	III	55,9	5,42	I	118,8	11,13
III	24,1	2,09	III	60,6	5,65	I	121,6	10,81
III	24,2	2,00	III	65,4	6,03	I	129,6	11,22
IV	24,2	2,13	III	69,4	6,21	I	132,4	11,41
III	24,3	2,02	III	73,2	6,48	I	135,0	11,15
IV	24,3	2,02	III	77,0	6,82	I	137,4	11,37
III	24,6	2,10	I	81,3	7,24	I	142,5	11,71
III	26,8	2,29	III	82,2	7,37	I	148,5	11,91
III	26,8	2,21	I	88,5	7,93	II	151,9	12,22
III	26,8	2,40	III	89,0	7,93	I	153,5	12,28
III	27,0	2,31	III	95,5	8,61	II	155,1	12,37
IV	27,1	2,35	I	95,7	8,49	Schmelzpkt. 158,4 <sup>0</sup> abs		
IV	27,2	2,31	II	97,3	8,85	II	162,1	14,68
IV	28,0	2,54	II	101,4	9,22	I	163,3	14,82
IV	30,9	2,85	II	102,2	9,49	I	167,6	14,78
IV	33,1	3,12	Umwandlpkt. 105,0 <sup>0</sup> abs			I	176,2	14,75
III	34,3	3,21	I	107,5	10,39			

Tab. 2. Molwärme des kondensierten Deuteriumchlorids.

Reihe I 0,09727 Mole (23. Nov. 1938). Reihe III 0,09987 Mole (3. März 1939).  
 Reihe II 0,09727 Mole (1. Febr. 1939). Reihe IV 0,09698 Mole (29. April 1939).

Die Rektifikation erfolgte aus der mit Trockeneis auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlten Kolonne bei einem Siededruck von 600 mm Hg. Der Tripelpunktssdruck des DBr lag scharf bei 232 mm Hg (gegen 248 mm Hg beim HBr); das erhaltene DBr war im flüssigen und festen Zustand völlig farblos.

4. *Deuteriumjodid* kann unter Beachtung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen nach der klassischen Methode gewonnen werden:



Man muß nur verhindern, daß Phosphorwasserstoff oder Phosphoniumjodid entsteht. Will man gleichzeitig das schwere Wasser gut ausnutzen, so muß ein kleiner Phosphorüberschuß in bezug auf das Wasser und ein etwas größerer Jodüberschuß in bezug auf die Phosphormenge verwendet werden. Feinster roter Phosphor wurde sorgfältig getrocknet und in einer Ampulle mit der nötigen Menge  $\text{D}_2\text{O}$  versetzt, worauf wie üblich im Vakuum abgeschmolzen wurde. Eine zweite evakuierte Ampulle enthielt feingepulvertes, trockenes Jod. Die Flasche blieb nach dem Zertrümmern der Ampullen unter zeitweiligem Umschwenken 4 Tage im Dunkeln stehen.

Die Verarbeitung des Gases geschah in einer mit schwarzen Tuchstreifen bewickelten Apparatur, die in dem verdunkelten Laboratorium stand, während einige schwache 4-Volt-Lämpchen das Arbeiten ermöglichten. Nach der Überführung des Gases in das U-Rohr wurde letzteres mit flüssigem Propan auf  $-42^\circ\text{C}$  gebracht und der Inhalt zu  $\frac{9}{10}$  in die Kolonne destilliert. Diese tauchte während der Rekti-

fikation in flüssiges Propan. Der Siededruck lag bei 625 mm Hg, der Tripelpunkt für DJ scharf bei 360 mm Hg (für HJ bei 379 mm Hg<sup>15</sup>, nach anderen Autoren 393,3 mm Hg<sup>16</sup>). Das erhaltene Deuteriumjodid war im festen und flüssigen Zustand ganz farblos. Es zeigte auch nach der Messung keine Spur von Gelbfärbung oder andere Anzeichen, die auf eine Zersetzung schließen ließen. Das Gas wurde erst kurz vor der Messung hergestellt und stets im Dunkeln aufbewahrt.

### Allgemeine Ergebnisse

1. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 bis 7 mitgeteilt. Wir ergänzen deren Angaben dahin, daß der Umwandlungspunkt des DCl scharf wie ein Schmelzpunkt ist; beim DBr ist der untere Umwandlungspunkt unscharf, der obere nach einem steilen Anstieg der Molwärme dagegen sehr scharf; ebenso ist beim DJ der untere Umwandlungspunkt breit und unscharf, der obere dagegen in der Hauptsache ziemlich scharf. Die Umwandlungen zeigen die für Rotationsumwandlungen übliche charakteristische Unsymmetrie. Von tiefen Temperaturen her erfolgt ein allmählicher, immer steiler werdender Anstieg der Molwärme, die nach vollzogener Umwandlung fast abrupt auf den bei höherer Temperatur gültigen Wert abfällt. Mit zunehmender Polarisierbarkeit, d. h. in



Umwandlung	Heizzeit in sec	Temperaturintervall für die Energiezufuhr ° abs	Zugeführte Energie [cal/Mol]	Wärmetönung [cal/Mol]	
				Einzelwert	Mittelwert
II → I  I → flüssig	270,14	101,74° — 108,74°	445,3	319,15	Umwandlungswärme 320,1 [cal/Mol] bei 105,0 <sub>3</sub> ° abs
	240,14	103,12° — 107,29°	395,9	320,79	
	240,28	104,37° — 108,34°	396,1	320,19	
	343,20	155,28° — 159,70°	567,4	471,6	Schmelzwärme 473,2 [cal/Mol] bei 158,4 <sub>4</sub> ° abs
	339,77	156,80° — 160,62°	561,7	475,3	
	341,05	157,04° — 161,02°	563,9	472,8	

Tab. 3. Umwandlungs- und Schmelzwärmen von DCl. Molmenge = 0,09702 (1. Febr. 1939).

Reihe	$T_m$ abs	$C_p$	Reihe	$T_m$ abs	$C_p$	Reihe	$T_m$ abs	$C_p$
I	14,1	1,55	I	91,2	17,70	II	133,0	11,87
I	14,2	1,52	I	92,8	37,75	III	134,4	11,94
I	14,8	1,58	I	93,6	69,64	I	137,6	11,60
I	18,5	2,20	II	93,7	74,15	II	138,0	11,76
I	18,6	2,16	Umwandlpkt. 93,5° abs			III	138,2	11,99
I	21,5	2,76	I	95,3	10,79	II	140,5	11,70
I	21,6	2,71	II	97,5	10,99	III	142,6	12,05
I	21,6	2,69	I	98,0	11,13	II	143,5	11,82
I	22,5	2,87	I	100,6	11,51	II	146,0	11,90
I	24,1	3,17	III	101,2	11,37	III	146,8	11,91
I	24,2	3,15	III	102,5	11,45	II	148,5	11,80
I	24,8	3,37	II	102,6	11,40	III	150,7	12,12
I	26,1	3,40	I	103,2	11,52	II	151,0	12,03
I	26,5	3,58	III	105,3	11,87	II	153,4	12,15
I	29,3	3,92	I	105,7	12,15	III	154,6	12,31
I	32,5	4,20	II	107,5	11,97	II	155,9	12,01
I	35,3	4,59	I	108,1	12,45	III	158,3	12,20
I	38,0	4,82	III	109,7	12,51	II	160,7	12,34
I	41,0	5,04	I	110,5	13,15	III	161,4	12,12
I	44,3	5,31	II	112,2	12,85	II	163,1	12,33
I	47,8	5,65	I	112,7	13,39	II	165,4	12,11
I	52,1	6,17	III	113,0	13,59	III	167,2	12,41
I	56,9	6,44	III	114,9	13,27	II	167,7	12,50
I	60,6	6,88	I	115,2	13,64	II	170,0	12,24
I	66,3	7,46	II	116,6	14,03	II	172,3	12,65
I	73,4	8,29	I	117,5	14,55	III	172,7	12,99
I	79,2	9,45	I	119,6	16,46	II	174,6	12,55
III	79,3	9,75	II	119,6	43,62	III	178,4	13,11
II	81,2	9,87	Umwandlpkt. 120,2 <sub>6</sub> ° abs			II	179,2	12,86
III	81,2	9,96	II	122,9	11,63	II	183,7	13,49
III	81,8	10,18	I	123,7	11,65	Schmelzpkt. 185,6 <sub>2</sub> ° abs		
I	85,0	11,37	II	125,7	11,82	II	190,5	14,95
III	86,0	12,20	II	128,1	11,71	II	194,4	15,02
II	86,6	11,95	III	130,3	11,59	III	197,4	15,13
I	88,9	14,00	II	130,5	11,83	II	200,4	14,90
II	91,0	18,36	I	132,2	11,77	II	205,8	15,05

Tab. 4. Molwärme des kondensierten Deuteriumbromids.

Reihe I 0,09761 Mole (13. Mai 1939). Reihe II 0,10403 Mole (16. Mai 1939).  
Reihe III 0,03722 Mole (26. Mai 1939).

der Reihenfolge DCl, DBr, DJ tritt diese Eigentümlichkeit immer deutlicher hervor. Einzelheiten des Verhaltens wurden bei den Umwandlungen nicht untersucht, doch ist es im Hinblick auf das kalorische Benehmen der Umwandlungen und die kristalloptischen Ergebnisse von Kruis und

Kaischew<sup>s</sup> für HCl, HBr und HJ unzweifelhaft, daß bei den scharfen Umwandlungen die Gitter umkristallisieren. Die unteren Umwandlungen des DBr und DJ zeigen sicher Hysterese;

<sup>s</sup> A. Kruis u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. Abt. B 41, 427 [1939].

Umwandlung	Heizzeit in sec	Temperaturintervall für die Energiezufuhr ° abs	Zugeführte Energie [cal/Mol]	Wärmetönung [cal/Mol]	
				Einzelwert	Mittelwert
III → II	95,23	85,05° — 92,50°	203,11		Integrale Umwandlungswärme III → II 169,7 [cal/Mol] zwisch. 89,5 und 97,5° abs
	95,25	87,88° — 98,40°	202,40		
	93,34	88,55° — 98,67°	195,23		
	90,30	89,12° — 99,05°	195,38		
II → I	120,37	115,98° — 126,12°	299,73		Integrale Umwandlungswärme II → I 303,0 [cal/Mol] zwisch. 111,26° und 121,26° abs
	120,15	117,66° — 127,89°	296,85		
	120,22	117,36° — 127,64°	296,07		
	121,56	117,66° — 128,13°	297,73		
I → flüssig	180,34	183,93° — 189,57°	645,90	573,9	Schmelzwärme 574,2 [cal/Mol] bei 185,62° abs
	210,13	184,03° — 192,60°	704,74	577,3	
	211,75	183,62° — 192,55°	703,28	572,4	
	212,11	183,27° — 192,23°	704,10	573,3	

Tab. 5. Umwandlungs- und Schmelzwärmen von DBr. Molmenge = 0,03722 (26. Mai 1939).

Reihe	$T_m$ abs	$C_p$	Reihe	$T_m$ abs	$C_p$	Reihe	$T_m$ abs	$C_p$
I	21,2	3,50	I	65,5	9,82	I	126,4	16,75
I	22,5	3,60	I	66,5	9,91	I	128,0	191,00
I	24,9	3,99	I	67,1	10,33	I	128,2	690,00
I	27,3	4,34	II	67,4	10,23	Umwandlpkt. 128,28° abs		
I	27,6	4,35	II	67,5	10,09	I	128,8	52,24
I	28,4	4,40	II	67,8	10,32	I	131,0	11,75
I	28,8	4,37	I	68,1	10,39	I	134,2	11,65
I	30,1	4,43	I	71,0	12,57	II	135,7	11,83
I	30,3	4,61	I	73,7	14,89	II	136,7	11,68
I	30,7	4,62	I	76,4	28,74	II	137,0	11,46
I	33,0	4,97	Umwandlpkt. 77,3° abs			I	138,0	11,57
I	33,3	4,88	I	80,7	15,38	I	141,2	11,46
I	35,2	5,21	II	83,2	9,98	II	143,2	11,33
I	36,2	5,21	II	84,0	10,24	I	144,3	11,52
I	37,8	5,35	II	84,3	10,09	I	147,4	11,62
I	38,3	5,43	I	84,7	10,03	II	149,6	11,63
I	41,0	5,81	I	88,4	10,38	I	150,4	11,50
I	41,1	5,85	I	92,8	10,43	I	153,4	11,55
I	41,2	5,91	I	96,3	11,04	II	156,0	11,50
I	43,7	6,00	I	99,6	11,36	I	157,4	11,65
I	44,1	6,12	I	102,9	11,62	II	162,2	11,61
I	45,3	6,36	II	103,6	11,66	I	166,6	11,68
I	46,0	6,42	I	106,2	12,05	II	168,4	11,67
I	48,4	6,73	II	106,8	11,95	II	174,6	11,76
I	48,9	6,81	I	109,2	12,25	II	180,8	11,75
I	50,5	6,94	II	110,2	12,44	II	186,8	11,91
I	52,3	7,09	I	112,3	13,32	II	194,6	11,95
I	52,5	7,25	II	113,3	13,18	II	198,5	12,12
I	55,5	7,73	I	115,2	13,41	II	204,0	12,27
I	56,6	7,89	II	116,9	13,95	II	209,9	12,64
I	58,4	8,31	I	118,2	14,45	II	212,3	12,59
I	58,6	8,35	II	119,3	14,35	II	215,5	12,82
I	61,4	8,91	II	119,9	14,30	Schmelzpkt. 221,23° abs		
I	62,0	8,91	II	120,2	14,49	II	224,8	15,55
I	63,9	9,45	I	121,0	14,45	II	226,0	15,54
I	64,0	9,47	I	124,1	15,22	II	227,6	15,35

Tab. 6. Molwärme des kondensierten Deuteriumjodids.

Reihe I 0,06246 Mole (17. Juni 1939).

Reihe II 0,05979 Mole (27. Juni 1939).

die angegebenen Umwandlungstemperaturen bedeuten die Maxima der Molwärme, die stets bei steigender Temperatur beobachtet wurden.

2. Uns interessiert vor allem ein Vergleich des Verhaltens von H- und D-Verbindungen. Dies ist für einige markante Eigenschaften in Tab. 1 der

Umwandlung	Heizzeit in sec	Temperaturintervall für die Energiezufuhr ° abs	Zugeführte Energie [cal/Mol]	Wärmetönung [cal/Mol]	
				Einzelwert	Mittelwert
III → II	122,51	69,53° — 81,94°	188,92		Integrale Umwandlungswärme III → II 175,6 [cal/Mol] zwisch. 69,3 und 80,3° abs
	137,53	69,18° — 83,43°	209,26		
	139,97	68,96° — 83,56°	211,59		
II → I	210,43	121,02° — 134,13°	379,52		Integrale Umwandlungswärme 386,4 [cal/Mol] zwischen 115,7° und 128,7° abs
	211,00	121,68° — 135,07°	383,41		
	209,17	121,49° — 134,67°	381,35		
I → flüssig	387,62	214,79° — 227,02°	856,63	684,8	Schmelzwärme 684,3 [cal/Mol] bei 221,23° abs
	386,91	214,23° — 226,49°	854,25	684,0	
	387,18	212,94° — 225,32°	853,15	684,1	

Tab. 7. Umwandlungs- und Schmelzwärmen von DJ. Molmenge = 0,05979 (27. Juni 1939).

Zusammenfassung durchgeführt<sup>9, 10, 11</sup>. Die Unterschiede im Verlauf der Molwärme selbst und in der Lage der Schmelz- und Umwandlungspunkte ersieht man am besten aus den Abb. 2 bis 4, auf denen die D-Verbindung mit der H-Verbindung eingetragen ist. Weiter ist auf Abb. 5 der kristall-

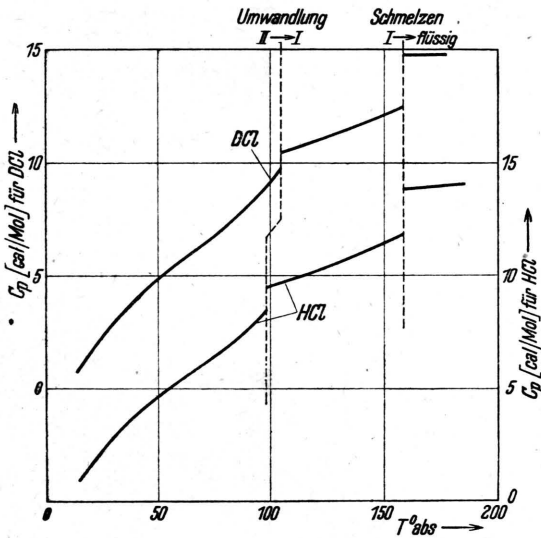


Abb. 2. Vergleich der Molwärmen von festem und flüssigem HCl und DCl.

optische Befund der leichten und schweren Halogenwasserstoffe gegen die reduzierte Schmelztemperatur aufgetragen; wie die Abbildung im einzelnen zu lesen ist, geht aus der Beschriftung hervor. Sie veranschaulicht eindrucksvoll die Tatsache, daß die Gitterumwandlungen stets bei etwa  $0,6 T_e$  auftreten. Für die Tetrahydride des Sili-

<sup>9</sup> HCl nach: A. Eucken u. Karwat, Z. physik. Chem. **112**, 467 [1924]; F. Giauque u. R. Wiebe, J. Amer. chem. Soc. **50**, 101 [1928]; K. Clusius, Z. physik. Chem. Abt. B **3**, 41 [1929].

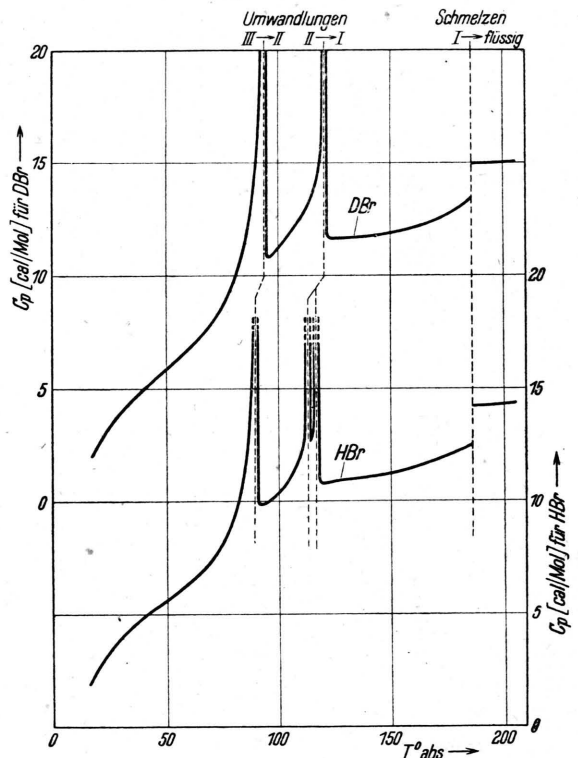


Abb. 3. Vergleich der Molwärmen von festem und flüssigem HBr und DBr.

ciums und Germaniums wurde früher die Gitterumwandlung bei etwa  $0,7 T_e$  gefunden<sup>2</sup>.

Sehen wir von der schon ausführlich behandelten Eigentümlichkeit des Bromwasserstoffs<sup>1</sup> ab und betrachten wir das „normale“ Verhalten der

<sup>10</sup> HBr nach: A. Eucken u. Karwat<sup>9</sup> und F. Giauque u. R. Wiebe, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2193 [1928].

<sup>11</sup> HJ nach: A. Eucken u. Karwat<sup>9</sup> und J. Giauque u. R. Wiebe, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1441 [1929].

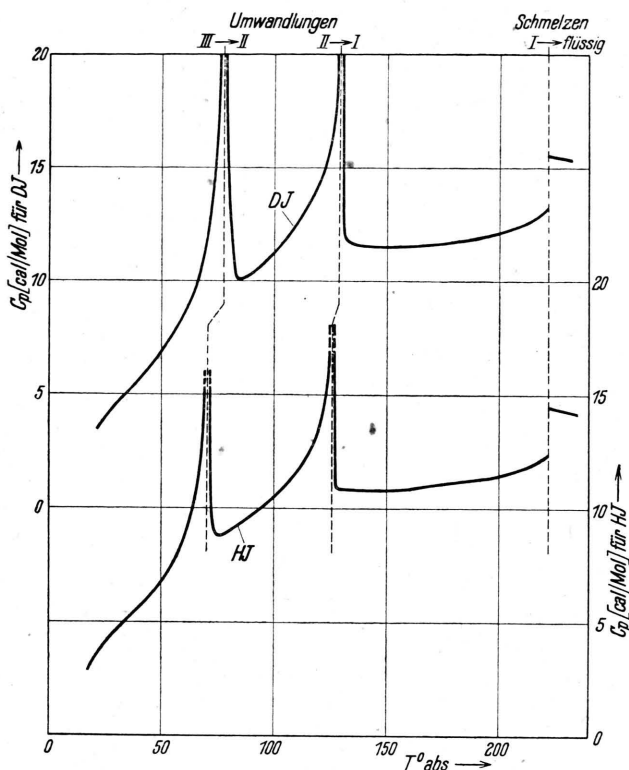


Abb. 4. Vergleich der Molwärmern von festem und flüssigem HJ und DJ.

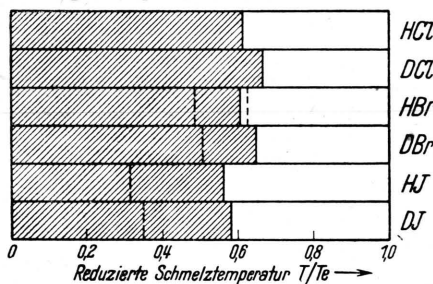


Abb. 5. Hier werden gemeinsame Umwandlungs- und Kristalleigenschaften der Halogenwasserstoffe veranschaulicht. Der schraffierte Bereich gehört Gittern niedriger Symmetrie (doppelbrechend), der ungeschraffierte solchen höherer Symmetrie (nicht doppelbrechend) an. Ein gestrichelter Vertikalstrich bedeutet eine kalorimetrisch gut nachweisbare Umwandlung, die sich optisch wenig oder gar nicht bemerkbar macht. Dagegen zeigt ein durchgezogener Vertikalstrich das Auftreten einer kristallographischen Umwandlung an, die kalorimetrisch und optisch gut zu erkennen ist.

Substanzen, dann ergibt sich, daß der D-Ersatz des H-Atoms bei den Halogeniden dieselben Merkmale hervorruft wie bei den schon früher unter-

<sup>12</sup> A. Kruis u. K. Clusius, Z. physik. Chem. Abt. B 38, 156 [1937].

suchten Gasen Schwefel- bzw. Selenwasserstoff<sup>12</sup>. Diese Erfahrungen dürften daher der Verallgemeinerung fähig sein und lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

- a) Die Molwärme der D-Verbindung fällt bei tiefen Temperaturen praktisch mit der der H-Verbindung zusammen<sup>13</sup>. Mit steigender Temperatur liegt die der D-Verbindung an entsprechenden Stellen der Molwärmekurve im festen und flüssigen Zustand höher. Der Unterschied wird um so ausgeprägter, je höher die Temperatur ist.
- b) Die Schmelztemperatur der D-Verbindungen liegt größenordnungsmäßig um Zehntel-Grade tiefer, die Schmelzwärme ist um einige Kalorien kleiner als bei den H-Verbindungen.
- c) Der Tripelpunktswert der D-Verbindungen ist 5 bis 15% kleiner als der der H-Verbindungen.
- d) Die Umwandlungstemperaturen liegen bei den D-Verbindungen einige Grade höher; die Umwandlungswärmen sind größenordnungsmäßig 10% größer als bei den H-Verbindungen.

Wir haben bereits früher auseinandergesetzt, wie diese Tatsachen qualitativ zu erklären sind, und einige Folgerungen gezogen, die freilich bisher kaum experimentell geprüft werden konnten<sup>12</sup>. Von diesen wäre eine Untersuchung der Volumenverhältnisse der isotonen Verbindungen besonders aufschlußreich.

#### Die Entropien von DBr und DJ

1. Anschließend können wir die kalorischen und statistischen Entropien von DBr und DJ angeben. Beim DCl ist der Vergleich noch nicht möglich, da seine Verdampfungswärme nicht genügend genau bekannt ist. Diese Größe muß auf 0,1 bis 0,2% bestimmt sein, damit die kalorische Entropie zuverlässig berechnet werden kann. Am besten sind direkte kalorimetrische Messungen der Verdampfungswärme, die jedoch für keines der Deuteriumhalogenide vorliegen. Indessen sind brauchbare Messungen der Dampfdrucke für

<sup>13</sup> In erster Näherung sollten im Gebiet des  $T^3$ -Gesetzes die Molwärmern sich wie die  $3/2$ -ten Potenzen der Molgewichte verhalten; doch waren unsere Messungen nicht darauf angelegt, diese Beziehung zu prüfen.



Tab. 8. Verdampfungswärmen.

	Bromwasserstoff		Jodwasserstoff		Autoren
	Verdampfungswärme [cal/Mol]	Siedepunkt ° abs	Verdampfungswärme [cal/Mol]	Siedepunkt ° abs	
H-Halogenid	4210	206,38	4727	237,75	Giaque-Wiebe kalorimetrisch } Bates, Halford u. Anderson aus Dampfdrucken
	4257	206,3	4724	237,5	
D-Halogenid	4258*	206,3	4713	237,0	

\* Erhalten durch Multiplikation von Giaques Wert, 4210 cal, mit dem Verhältnis der aus den Dampfdrucken abgeleiteten Verdampfungswärmen.

DBr<sup>14</sup> und DJ<sup>15</sup> bekannt, deren Güte in gewissem Umfang prüfbar ist. Denn dieselben Autoren haben in derselben Anordnung auch Dampfdrucke von HBr und HJ<sup>16</sup> gemessen und für diese Gase Verdampfungswärmen abgeleitet, die mit den kalorimetrischen Werten von Giaque und Wiebe<sup>9, 10, 11</sup> verglichen werden können.

2. Bates, Halford und Anderson benutzten zur Darstellung der Dampfdrucke von DBr und DJ eine dreikonstantige Formel, aus der die Verdampfungswärme errechnet wurde. Natürlich sind bei diesem summarischen Vorgehen feinere Korrekturen für den realen Gaszustand, die Phasenvolumina usw. nicht berücksichtigt. Wie indessen die vorstehende Zusammenstellung zeigt, tritt beim Jodwasserstoff offenbar eine weitgehende Kompensation dieser Einflüsse auf, so daß der Giaque-Wiebe'sche kalorimetrische Wert für HJ sehr gut mit dem aus den Dampfdrucken erhaltenen der drei anderen Autoren übereinstimmt. Tatsächlich liegt er nur 3 cal tiefer, und die Siedetemperatur ist nur 0,25° niedriger als bei Giaque; das ist innerhalb der Fehlergrenze. Wir können jedoch die Abweichungen noch in Rechnung stellen und an den Werten für DJ entsprechende kleine Korrekturen anbringen. Daher benutzen wir folgende Werte für

DJ:  $L_{T_s} = 4716$  cal/Mol und  $T_s = 237,25^\circ$  abs.

3. Beim Bromwasserstoff ist die Übereinstimmung schlechter. Die amerikanischen Autoren haben dies selbst bemerkt und daher ihre Messungen für DBr auf den kalorimetrischen Wert

<sup>14</sup> J. R. Bates, J. O. Halford u. L. C. Anderson, J. chem. Physics **3**, 531 [1935].

<sup>15</sup> J. R. Bates, J. C. Halford u. L. C. Anderson, J. chem. Physics **3**, 415 [1935].

<sup>16</sup> Dampfdrucke für HJ s. a. R. Miravelles u. E. Moles, Ann. españ. **23**, 518 [1925].

<sup>17</sup> G. N. Lewis, R. T. MacDonald u. P. W. Schütz, J. Amer. chem. Soc. **56**, 494 [1934].

von Giaque-Wiebe für HBr in der Weise bezogen, daß sie letzteren mit dem Verhältnis der aus ihren Dampfdruckkurven abgeleiteten Verdampfungswärmen multiplizierten. Da die Abweichung beim HBr  $4257 - 4210 = 47$  cal, d. h. nur 1,1%, ausmacht, darf man diese Art der Umrechnung bei zwei so ähnlichen Gasen wie HBr und DBr wohl gelten lassen. Die Siedepunkte beider isotopen Gase sehen wir ferner als gleich an und setzen für

DBr:  $L_{T_s} = 4258$  cal/Mol und  $T_s = 206,3^\circ$  abs.

4. Für DCl sind nur Dampfdruckmessungen in der ersten Zeit der Deuteriumchemie angestellt worden, und die Versuche mußten damals mit sehr kleinen Materialmengen durchgeführt werden<sup>17</sup>. Die mit einer zweikonstantigen Gleichung abgeleitete Verdampfungswärme von 4151 cal kann nicht als Grundlage einer Entropieberechnung dienen, da dieselben Autoren für HCl einen schlecht stimmenden Wert (4081 cal statt 3860 cal bei  $188,07^\circ$  abs nach Giaque-Wiebe) erhielten. Auch scheint der Unterschied der Siedepunkte (DCl:  $191,6^\circ$  abs; HCl:  $188,1^\circ$  abs) abnorm groß, und die errechnete Schmelzwärme des DCl ist viel zu klein (176 statt  $473,2$  cal!)<sup>18</sup>.

<sup>18</sup> Wir geben die kalorischen Teilentropien des DCl an, soweit sie schon festliegen:

Extrapolation  $\int_{0^\circ}^{15,85^\circ} C_p d \ln T$   
 mit  $\Theta_D = 126,5^\circ$  abs 0,294 [Clausius]  
 Phase II von  $15,85^\circ$  bis  $105,03^\circ$  abs 7,999  
 Umwandlung  $320,1$  cal bei  $105,03^\circ$  abs 3,048  
 Phase I von  $105,03^\circ$  abs bis  $158,44^\circ$  abs 4,640  
 Schmelzvorgang  
 $473,2$  cal bei  $158,44^\circ$  abs 2,987  
 Idealkorrektur 0,150  
 Sobald der Siedepunkt  $T_s$  und die Verdampfungswärme des Deuteriumchlorids gemessen sind, kann die endgültige Berechnung in wenigen Augenblicken zu Ende geführt werden. Die Entropie der Flüssigkeit ist gegeben durch

$$S_{fl} = 2,3029 \cdot 14,76 (\log T_s - 2,19987).$$

Bei Berechnung der statistischen Entropie ist das Molegewicht  $M$  zu 37,471, das Trägheitsmoment  $J$  zu  $5,15 \cdot 10^{-40}$  [cm<sup>2</sup>] anzusetzen; die Schwingungsentropie  $S_s$  ist zu vernachlässigen.

Extrapolation $\int_0^{14,12^\circ} C_p d \ln T$	mit $\Theta_D = 86,5^\circ$ abs . . . . .	[Clausius] 0,60
Phase III von $14,12^\circ - 89,5^\circ$ abs. . . . .		9,14 <sub>3</sub>
Umwandlung III $\rightarrow$ II: 169,7 cal von $89,5^\circ \rightarrow 97,5^\circ$ bei $93,5^\circ$ abs . . . . .		1,81 <sub>5</sub>
Phase II von $97,5^\circ \rightarrow 111,26^\circ$ abs . . . . .		1,56 <sub>0</sub>
Umwandlung II $\rightarrow$ I: 303,0 cal von $111,26^\circ \rightarrow 121,26^\circ$ bei $120,26^\circ$ abs . . . . .		2,52 <sub>0</sub>
Phase I von $121,26^\circ \rightarrow 185,62^\circ$ abs . . . . .		5,20 <sub>1</sub>
Schmelzen I $\rightarrow$ flüssig: 574,2 cal bei $185,62^\circ$ abs . . . . .		3,09 <sub>3</sub>
Flüssigkeit von $185,26 \rightarrow 206,38^\circ$ abs . . . . .		1,59 <sub>2</sub>
Verdampfung bei 1 Atm. Druck: 4258 cal bei $206,38^\circ$ abs . . . . .		20,63 <sub>3</sub>
Idealkorrektur . . . . .		0,15
		<hr/>
		$S_{\text{cal}} = 46,31$ [Clausius]
Im Vergleich damit beträgt die statistische Entropie . . .		$S_{\text{stat}} = 46,29$ „
		<hr/>
		$S_{\text{cal}} - S_{\text{stat}} = 0,02 \pm 0,15$ [Clausius]

Tab. 9. Kalorische Entropie von gasförmigem Deuteriumbromid am Siedepunkt  $T_s = 206,38^\circ$  abs,  $p = 1$  Atm.

Extrapolation $\int_0^{19,95^\circ} C_p d \ln T$	mit $\Theta_D = 71^\circ$ abs . . . . .	[Clausius] 1,92 <sub>5</sub>
Phase III von $19,95^\circ \rightarrow 69,3^\circ$ abs. . . . .		7,24 <sub>3</sub>
Umwandlung III $\rightarrow$ II: 175,6 cal von $69,3 \rightarrow 80,3^\circ$ bei $77,3^\circ$ abs . . . . .		2,27 <sub>2</sub>
Phase II von $80,3 \rightarrow 115,7^\circ$ abs . . . . .		4,09 <sub>3</sub>
Umwandlung II $\rightarrow$ I: 386,4 cal von $115,7 - 128,7^\circ$ bei $128,3^\circ$ abs . . . . .		3,01 <sub>2</sub>
Phase I von $128,7 - 221,23^\circ$ abs . . . . .		6,44 <sub>1</sub>
Schmelzen I $\rightarrow$ flüssig: 684,3 cal bei $221,23^\circ$ abs . . . . .		3,09 <sub>3</sub>
Flüssigkeit von $221,23^\circ \rightarrow 237,25^\circ$ abs . . . . .		1,08 <sub>2</sub>
Verdampfung flüssig $\rightarrow$ gasf.: 4716 cal bei $237,25^\circ$ abs . . . . .		19,87 <sub>3</sub>
Idealkorrektur . . . . .		0,15
		<hr/>
		$S_{\text{cal}} = 49,20$ [Clausius]
Im Vergleich damit beträgt die statistische Entropie		$S_{\text{stat}} = 49,14$ „
		<hr/>
		$S_{\text{cal}} - S_{\text{stat}} = 0,06 \pm 0,15$ [Clausius]

Tab. 10. Kalorische Entropie von gasförmigem Deuteriumjodid am Siedepunkt  $T_s = 237,25^\circ$  abs bei  $p = 1$  Atm.

Übrigens fällt für die Entropie eine Ungenauigkeit in der Lage des Siedepunktes viel weniger ins Gewicht als ein Fehler der Verdampfungswärme. Denn die Verminderung der Verdampfungsentropie durch einen etwas zu hohen Siedepunkt z. B. wird weitgehend kompensiert durch eine entsprechende Zunahme der Entropie der Flüssigkeit.

Für die Abweichung vom idealen Gaszustand wurden für die kalorische Entropie dieselben Korrekturen angewendet, die Giauque und Wiebe bei den leichten Verbindungen errechnet hatten.

5. Die statistische Entropie beim Atmosphärendruck berechnet sich für die idealen Gase DBr und DJ bei Fortfall der Kernspinentropien nach:

$$S_{\text{stat}} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{7}{2} R \ln T_s + R \ln J + S_s + 175,305.$$

Für das Molgewicht  $M$  und das molekulare Trägheitsmoment  $J$  gebrauchten wir die Werte

$$\text{DBr: } M = 81,930 \quad J \cdot 10^{40} = 6,53 [\text{gcm}^2]$$

$$\text{DJ: } M = 128,934 \quad J \cdot 10^{40} = 8,54 [\text{gcm}^2].$$

Die Schwingungsentropie  $S_s$  ist beim DBr ganz zu vernachlässigen, und beim DJ macht sie am Siedepunkt erst 0,003 Clausius aus.

6. Die Ergebnisse sind in den Tab. 9 und 10 angegeben. Die Übereinstimmung zwischen kalorischer und statistischer Entropie, die gleichzeitig eine schöne Prüfung des Nernstschen Wärmetheorems darstellt, ist vorzüglich. Es ist dies außerdem eine indirekte Kontrolle der Zuverlässigkeit der Molwärmemessung dieser Arbeit.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Untersuchung war im Sommer 1939 abgeschlossen; die Auswertung und Bearbeitung der Ergebnisse konnte dagegen erst 1945/46 vorgenommen werden.