

Die Molwärme des Ammoniumnitrats
zwischen 11 und 280 °K

WALTER EICHENAUER und DAGMAR LIEBSCHER

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
Lehrstuhl für Physikalische Chemie
(Z. Naturforschg. 20 a, 160–161 [1965]; eingeg. am 19. Dezember 1964)

CRENSHEW und RITTER¹ haben erstmals den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme des Ammoniumnitrats zwischen 183 und 273 °K untersucht. Sie beobachteten bei 213 °K ein steiles Maximum der spezifischen Wärme, welches als intramolekulare Umwandlung gedeutet wurde. Später führten STEPHENSON, BENTZ und STEVENSON² Messungen in einem größeren Temperaturbereich (15 bis 315 °K) aus und konnten unterhalb des Eispunktes nur eine Phasenumwandlung bei 256,2 °K nachweisen. Insgesamt zeigen die Ergebnisse beider Arbeiten wenig Übereinstimmung.

Da im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen die thermodynamischen Daten des Ammoniumnitrats benötigt wurden, hielten wir in Anbetracht der durch die beiden Arbeiten gegebenen Widersprüche eine genaue Messung der spezifischen Wärme von sehr tiefen Temperaturen bis Zimmertemperatur für erforderlich.

Im Gegensatz zu den oben zitierten Arbeiten, bei denen Preßkörper verwendet wurden, die beim Abkühlen ohnehin zerfallen, weil die Phasenänderung des Ammoniumnitrats unterhalb des Eispunktes mit einer Volumenänderung verbunden ist, wurde in dieser Arbeit pulverisiertes Ammoniumnitrat benutzt.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme pulverförmiger Substanzen stellt an die Meßmethode zusätzliche Anforderungen, da der Wärmeübergang in einem Pulver bedeutend langsamer verläuft als bei dem gewöhnlich zur Messung benutzten kompakten Material.

Bei der von uns gewählten Anordnung befindet sich das Pulver in einem als Meßkörper bezeichneten Behälter, der außer einem Bleidrahtthermometer und einer Heizwicklung noch einen Metalleinsatz zur Vergrößerung der Wärmeübergangsfläche zwischen Metall und Pulver und schließlich Helium als Wärmeüberträgergas enthält. Die Messungen erfolgten in einem Vakuumkalorimeter. Der Meßkörper ist in diesem Kalorimeter von einem heizbaren Mantel umgeben, der stets auf die Temperatur des Meßkörpers geregelt wird, um das Auftreten von Temperaturgängen zu vermeiden.

In zwei Meßreihen wurde die Wärmekapazität des mit Ammoniumnitrat gefüllten und des leeren Meßkörpers ermittelt; die Temperaturwerte für den Bleidrahtwiderstand wurden den Tabellen von CLUSIUS³ und HENNING⁴ entnommen. Die Molwärme des Ammoniumnitrats ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt und in Abb. 1 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

T °K	C _p cal/Mol·grd	T °K	C _p cal/Mol·grd	T °K	C _p cal/Mol·grd
11	0,165	75	10,62	180	22,12
15	0,419	80	11,62	190	22,85
20	1,003	85	11,92	200	23,94
25	1,843	90	12,58	210	25,17
30	2,837	95	13,26	220	26,40
35	3,841	100	13,84	230	27,68
40	4,876	110	15,31	240	28,91
45	5,813	120	16,39	250	30,13
50	6,593	130	17,50	260	31,35
55	7,458	140	18,59	rhomb. Modifikat.:	
60	8,309	150	19,57		28,13
65	9,211	160	20,54		29,19
70	9,986	170	21,39		30,12

Die in der Tabelle aufgeführten Werte ergaben sich als Differenzen aus den Ausgleichskurven beider Meßreihen. Sie sind oberhalb von 15 °K mit einem Fehler von maximal 1% behaftet, während bei tieferen Temperaturen der Fehler merklich ansteigt und bei 11 °K bis 5% betragen kann.

Abb. 1 ist zu entnehmen, daß das von CRENSHEW und RITTER¹ gefundene Maximum der spezifischen Wärme von uns nicht bestätigt werden kann. Dagegen zeigt sich gute Übereinstimmung, besonders bei tiefen Temperaturen, mit den von STEPHENSON und Mitarbeitern mitgeteilten Ergebnissen.

In der Literatur wird über eine Phasenumwandlung beim Ammoniumnitrat (zwischen 255 und 257 °K) berichtet⁵: Oberhalb dieser Temperatur ist eine rhombische, unterhalb derselben eine hexagonale Modifikation beständig. Eine genauere Eingrenzung der Umwandlungstemperatur ist offensichtlich nicht möglich, da diese von der Behandlung des Materials und der Meßmethode abhängig ist. Die Möglichkeit einer beträchtlichen Unterkühlung der bei höheren Temperaturen stabilen und einer Überhitzung der bei tieferen Temperaturen beständigen Modifikation ist mehrfach festgestellt worden. STEPHENSON und Mitarbeiter haben auch bei trockenen Proben eine weitgehende Überhitzung gefunden, die sie durch Verwendung von feuchtem Material reduzierten. Mit diesem Kunstgriff, über dessen Zulässigkeit hier nicht diskutiert werden soll, konnten die Autoren eine Umwandlung bei 256,2 °K mit einer Umwandlungswärme von ΔH=110,8 cal/Mol messen. Bei der von uns verwendeten, sorgfältig getrockneten Probe begann dagegen die Umwandlung in keinem Fall unterhalb von 265 °K, selbst dann nicht, wenn zweifellos Keime der anderen Modifikation vorhanden waren. Beim Abkühlen eine bereits bei dieser Temperatur beginnende Umwandlung konnte dagegen von uns nicht festgestellt werden. Aus mehreren Meßreihen erhielten wir eine mittlere Umwandlungswärme von ΔH=(109,6±5) cal/Mol, die auf die von uns ge-

¹ J. L. CRENSHEW u. J. RITTER, Z. Phys. Chem. B 16, 143 [1932].
² C. C. STEPHENSON, D. R. BENTZ u. D. A. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2161 [1955].
³ K. CLUSIUS u. J. V. VAUGHEN, Z. ges. Kälteindustrie 11, 215 [1929].

⁴ F. HENNING, Ann. Phys., Lpz. 40, 635 [1913].
⁵ Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Berlin 1936, System Nr. 23, Seite 96.



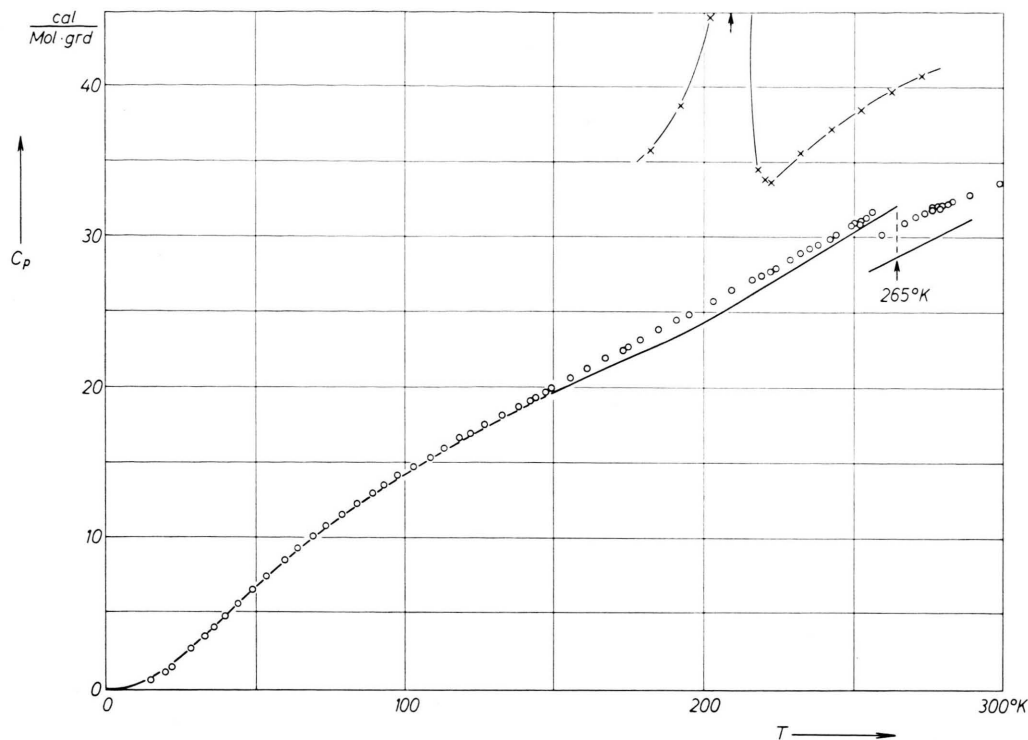


Abb. 1. Die Molwärme von Ammoniumnitrat. \times Werte von CRENSHAW und RITTER ¹, \circ Werte von STEPHENSON u. Mitarb. ², — eigene Messungen.

fundene Umwandlungstemperatur von 265 °K bezogen ist. Die Enthalpiedifferenz stimmt zwar zahlenmäßig mit den Angaben von STEPHENSON und Mitarbeitern gut überein, liegt aber wegen der höheren Bezugstemperatur in Wirklichkeit um 25% höher.

Die Abbildung zeigt einen anomalen Anstieg der Molwärme des Ammoniumnitrats oberhalb von 190 °K. Ein ähnliches Ansteigen wird meist dann beobachtet, wenn eine Umwandlung zweiter Art beginnt. Derartige Umwandlungen sind gerade bei Ammoniumsalzen in diesem Temperaturgebiet mehrfach festgestellt worden ^{1, 6, 7}; sie werden durch eine beginnende freie Rotation der Ammoniumionen im Gitter verursacht. Es besteht die Möglichkeit, daß beim Ammoniumnitrat eine gleiche Umwandlung 2. Art bei 190 °K beginnt, aber nicht beendet werden kann, weil bei 265 °K die mit einer Änderung der Gitterstruktur verbundene Phasenumwandlung einsetzt.

Im Bereich tiefer Temperaturen (unterhalb 22 °K) ist für Ammoniumnitrat das DEBYESCHE T^3 -Gesetz erfüllt. Man kann in diesem Gebiet mit der Annahme, daß Ammoniumnitrat aus 2 Teilchensorten, den Ammonium- und den Nitrationen, aufgebaut ist, eine DEBYESCHE charakteristische Temperatur von $\Theta = 195$ °K

errechnen. Eine DEBYE-Funktion mit diesem Θ -Wert für 2 Mole Teilchen beschreibt die Molwärme bis etwa 60 °K recht gut. Oberhalb dieser Temperatur fallen jedoch die Unterschiede zwischen den gemessenen C_p -Werten und den durch die DEBYE-Funktion dargestellten C_v -Werten ins Gewicht. Eine Umrechnung von C_p in C_v ist nicht möglich, da Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten der bei tiefen Temperaturen beständigen hexagonalen Modifikation nicht bekannt sind.

Aus den Meßwerten der Molwärmen wurde schließlich noch auf graphischem Wege die Normalentropie des Ammoniumnitrats zu

$$S_{298}^0 = (35,00 \pm 0,30) \text{ Clausius/Mol}$$

bestimmt. Dieser Wert ist, wie schon aus dem Vergleich der Molwärmen zu erwarten ist, kleiner als der von STEPHENSON und Mitarbeitern gefundene Entropiewert (35,98 Clausius/Mol).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Leihgaben (Wasserstoffverflüssigungsanlage). Weiterhin danken wir Herrn Prof. Dr. H. WITTE für das unserer Untersuchung entgegengebrachte Interesse.

⁶ F. SIMON, Ann. Phys., Lpz. **68**, 241 [1922].

⁷ F. SIMON, C. v. SIMSON u. M. RUHEMANN, Z. Phys. Chem. **129**, 339 [1927].