

Phasentransformationen in festem HBr und HJ

ARNDT SIMON

Anorg.-chem. Institut der Universität Münster/Westfalen
(Z. Naturforsch. 25 b, 1489 [1970]; eingegangen am 26. August 1970)

Die Existenz von Phasentransformationen in festen Halogenwasserstoffen ist aus Messungen der spezifischen Wärmen seit langem bekannt¹⁻⁴. Hinsichtlich der Kristallstrukturen bestehen Diskrepanzen.

Nach NATTA⁵ kristallisiert HBr bei 100 °K orthorhombisch ($a = 5,555$; $b = 5,640$; $c = 6,063$ Å) und in einem engen Temperaturbereich (wahrscheinlich 115° bis 120 °K) kubisch flächenzentriert ($a = 5,76$ Å). RUHEMANN und SIMON⁶ beschreiben für 82°, 92° und 120 °K linienreiche, wahrscheinlich orthorhombisch indizierbare Debyeogramme. Neuere Untersuchungen an DBr^{7,8} (röntgenographisch, Neutronenbeugung) haben zum Nachweis zweier orthorhombischer Tieftemperaturformen und einer kubisch flächenzentrierten Hochtemperaturphase geführt. — Ältere röntgenographische Untersuchungen an HJ zwischen 21° und 188 °K haben nur das Vorhandensein einer tetragonalen Phase ergeben^{6,9}, die jedoch nach MAURER et al.¹⁰ oberhalb etwa 120 °K in eine kubisch flächenzentrierte Form ($a = 6,246$ Å bei 130 °K) übergeht.

HBr und HJ wurden in einer eigens entwickelten Kamera nach der modifizierten GUINIER-Technik¹¹ untersucht (kontinuierlicher Filmvorschub, lineares

Temperaturprogramm). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Alle kalorimetrisch bei HBr gefundenen Umwandlungen — λ -Übergänge, die bei jeweils 89,8°, 113,6° und 116,9 °K abgeschlossen sind — werden von röntgenographisch beobachtbaren Strukturänderungen begleitet. Im Fall der HBr Ib → HBr Ia-Umwandlung besteht die Änderung (röntgenographisch) nur in einer plötzlichen Volumexpansion. Mit Ausnahme dieser Umwandlung verhalten sich HBr und DBr identisch.

Das Bild von den Strukturen der HJ-Tieftemperaturformen ist zu korrigieren. HJ II kristallisiert wie HBr II orthorhombisch. Der Existenzbereich der Phase HJ III (unterhalb 70 °K) ist mit der Kamera leider nicht zugänglich, und die bisher vorliegende schwingungsspektroskopische Charakterisierung dieser Phase¹² läßt keinen vergleichenden Schluß über ihre Struktur zu. Jedoch erscheint eine rhombische Struktur wie bei den Tieftemperatur-Modifikationen der übrigen Halogenwasserstoffe plausibel.

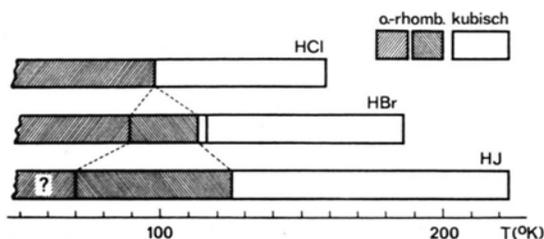


Abb. 1. Modifikationen der festen Halogenwasserstoffe.

Abb. 1 zeigt, daß die ursprünglich von KRUIS und KAISCHEW¹³ auf Grund von polarisationsmikroskopischen Untersuchungen betonte Homologenähnlichkeit der Halogenwasserstoffe auch in der strukturellen Übereinstimmung der auftretenden Phasen ihren Ausdruck findet.

Die Kamera wie auch die mit HBr erhaltenen Aufnahmen werden ausführlich an anderer Stelle¹⁴ besprochen.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

Phase	T [°K]	Elementarzelle (angeg. Werte in Å ± 0,003 Å)
HBr	III 85	orthorhomb. $a=5,462$; $b=5,643$; $c=6,111$
	II 100	orthorhomb. $a=5,555$; $b=5,648$; $c=6,086$
	110	$a=5,579$; $b=5,668$; $c=6,081$
	Ib 115	kubisch $a=5,785$
	Ia 120	kubisch $a=5,800$
HJ	140	$a=5,827$
	II 100	orthorhomb. $a=6,049$; $b=6,127$; $c=6,566$
	I 130	kubisch $a=6,290$
	210	$a=6,403$

Tab. 1. Kristalline Modifikationen von HBr und HJ.

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. SIMON, Anorg. chem. Institut der Universität, D-4400 Münster, Gievenbecker Weg 9.

- A. EUCKEN u. E. KARWAT, Z. physik. Chem. **112**, 467 [1924].
- W. F. GIAUQUE u. R. WIEBE, J. Amer. chem. Soc. **50**, 101, 2193 [1928]; **51**, 1441 [1929].
- K. CLUSIUS, Z. Naturforsch. **1a**, 142 [1946].
- K. CLUSIUS u. G. WOLF, Z. Naturforsch. **2a**, 495 [1947].
- G. NATTA, Gazz. chim. Ital. **63**, 425 [1933].
- B. RUHEMANN u. F. SIMON, Z. physik. Chem. (B) **15**, 389 [1932].

⁷ E. SÁNDOR u. M. W. JOHNSON, Nature [London] **217**, 541 [1968].

⁸ E. SÁNDOR u. M. W. JOHNSON, Nature [London] **223**, 730 [1969].

⁹ G. NATTA, Nature [London] **127**, 235 [1931].

¹⁰ F. A. MAURER, C. J. KEFFER, R. B. REEVES u. D. W. ROBINSON, J. chem. Physics **42**, 1465 [1965].

¹¹ A. SIMON, J. Appl. Cryst. **3**, 11, 18 [1970].

¹² D. F. HORNIG u. W. E. OSBERG, J. chem. Physics **23**, 662 [1955].

¹³ A. KRUIS u. R. KAISCHEW, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 427 [1938].

¹⁴ A. SIMON, J. appl. Crystallogr., im Druck.