

256. I. Traube: Ueber die Verdampfungswärmen einiger Elemente und ihr Molekulargewicht im flüssigen Zustande.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Verdampfungswärme kann — ausser nach der bekannten Formel von van 't Hoff — nach den folgenden beiden Formeln berechnet werden:

$$1. \text{ Gleichung von Clausius: } \varrho = T \frac{dp}{dT} (v_1 - v_2).$$

Es ist ϱ die Verdampfungswärme, T der absolute Siedepunkt, $\frac{dp}{dT}$ die Zunahme des Dampfdruckes bei Erhöhung der Siedetemperatur, v_1 und v_2 sind die specifischen Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit beim Siedepunkte. Wird der relativ kleine Werth v_2 vernachlässigt, und für $v_1 = \frac{V_1}{M} = \frac{RT}{pM}$ gesetzt, wenn V_1 das Molekulervolumen, M das Molekulargewicht im Gaszustande ist, so geht obige Formel¹⁾ über in $\varrho = 1.98 \frac{T^2 dp}{p M dT}$.

$$2. \text{ Gleichung von Trouton}^2): \frac{m\varrho}{T} = 20.63.$$

ϱ ist die Verdampfungswärme bei der normalen Siedetemperatur T ; m ist das Molekulargewicht im flüssigen Zustande.

Diese Gleichung erhält man aus derjenigen von Clausius durch einfache Integration, indem man für p den Werth für den normalen Druck einsetzt. Bedingung hierbei ist aber die Constanze des Molekulargewichtes beim Uebergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande. Aenderst sich das Molekulargewicht, so ist, wie dies früher zuerst von Linebarger und sodann mir³⁾ gezeigt wurde, $\frac{m\varrho}{T} >$ oder < 20.63 , je nach dem Grade des Zerfalles, welchen die associirten Moleküle der Flüssigkeit bei dem Uebergang in den Gaszustand erleiden.

Die Gleichungen von Clausius und Trouton führen hiernach zu übereinstimmenden und annähernd richtigen Werthen der Verdampfungswärme, sofern die Molekulargewichte im gasförmigen und Flüssigkeitszustande dieselben sind. Andernfalls führt die Gleichung von Trouton zu stark abweichenden und unrichtigen Wertbem, während die Gleichung von Clausius auch dann eine gute Uebereinstimmung ergiebt.

¹⁾ Vgl. Nernst, Theor. Chemie, p. 50, 1893.

²⁾ I. Traube, diese Berichte 30, 269, 1897.

³⁾ Vergl. loc. cit.

Ein Blick in die Tabellen der Arbeit von Beckmann, Fuchs und Gernhardt¹⁾ genügt, um an einer grossen Anzahl associirter und nicht associirter Verbindungen die Richtigkeit dieser Behauptungen zu zeigen.

Es sind nun auch für einige Elemente eine Anzahl Werthe bekannt, welche die Anwendung obiger Gleichungen gestatten.

Directe Bestimmungen²⁾ der Verdampfungswärmen sind vorhanden für Brom u. A. von Berthelot und Ogier, für Quecksilber und Schwefel von Person, indem wir von einem scheinbar ungenauen Werth für Jod von Favre und Silbermann absehen.

Ferner haben Ramsay und Young³⁾ für Brom und Jod, sowie Barus⁴⁾ für Schwefel, Zink, Cadmium und Quecksilber die Änderung der Siedetemperatur mit dem Drucke bestimmt und Angaben über die normalen Siedepunkte dieser Elemente gemacht.

Für Wismuth reichen zwar die experimentell von Barus bestimmten Werthe von p und T zur Berechnung von $\frac{dp}{dT}$ nicht aus, doch war hier die Berechnung möglich nach der für die meisten Elemente annähernd gültigen Gleichung⁵⁾: $\frac{dp}{dT} = \frac{840}{T}$.

Die Werthe $\frac{dp}{dT}$ in der folgenden Tabelle bezeichnen die Druckänderung für 1° Temperaturerhöhung in der Nähe des normalen Druckes. T ist der absolute Siedepunkt; vgl. die Abhandlungen von Barus sowie Ramsay und Young.

	$\frac{dp}{dT}$	T	
Brom	2.60	58.7 + 273	Ramsay u. Young.
Jod	1.62	184.35 + 273	Ramsay u. Young.
Schwefel	1.61	446.5 + 273	Regnault, Callendar u. Griffits.
Zink	0.67	936.0 + 273	Troost, Violle.
Cadmium	0.83	765.0 + 273	Carnelley u. Williams.
Quecksilber	1.33	357.2 + 273	Regnault.
Wismuth	0.44	1650.0 + 273	Mensching u. V. Meyer ⁶⁾ .

Diese Werthe ermöglichen die Anwendung der Formel von Clausius zur Berechnung der Verdampfungswärmen jener Elemente.

¹⁾ Beckmann, Fuchs u. Gernhardt, Zeitschr. physik. Chem. 18, 473, [1895].

²⁾ Vgl. Landolt-Börnstein's Tabellen 347, 1894.

³⁾ Ramsay u. Young, Journ. Chem. Soc. 49, 457 u. 461, 1886.

⁴⁾ Barus, Phil. Mag. [5] 29, 141, 1890 und: Die physikal. Behandl. u. Messung hoher Temperaturen. Barth, Leipzig 1892. p. 42 u. 68.

⁵⁾ Barus, Physik. Behandl. u. Mess. hoh. Temper. p. 42.

⁶⁾ Mensching u. V. Meyer, diese Berichte 22, 726, 1889.

Wir nehmen hierbei an, dass die gasförmigen Moleküle von Zink, Cadmium, Quecksilber und Wismuth einatomig, von Brom und Jod zweiatomig sind. Auf den Schwefel kommen wir weiter unten zurück.

In der folgenden Tabelle sind die nach Clausius' Gleichung berechneten Werthe der Verdampfungswärme zusammengestellt mit einigen direct beobachteten Werthen, sowie mit den nach Trouton's Formel unter der Annahme berechneten Werthen, dass die Molekel jener Elemente im flüssigen Zustande dasselbe Molekulargewicht habe wie im Gaszustande. Unter m befinden sich jene Molekulargewichte. In der letzten Spalte finden sich die Werthe $\frac{m\varrho}{T}$ der Trouton'schen Gleichung, indem für ϱ die Werthe nach Clausius sowie die direct beobachteten Werthe eingesetzt wurden.

	ϱ nach Clausius in cal.	ϱ nach Trouton in cal.	ϱ direct gemessen in cal.	m	$\frac{m\varrho}{T}$
Brom	46.7	43.3	43.69 (für t = 61.55°)	2×79.8	22.5, 21.0
Jod	34.9	37.3	—	2×126.5	19.4
Zink	390.1	383.1	—	1×65.1	21.0
Cadmium	209.6	191.9	—	1×111.6	22.5
Quecksilber	69.0	65.1	62.0 (für t = 350°)	1×199.7	21.9, 19.6
Wismuth	201.6	190.4	—	1×208.4	21.8
Schwefel	339.9	—	362.0 (für t = 316°)	2×32.0	30.2

Mit Ausnahme des Schwefels folgen sämtliche Elemente, wie die letzte Columnne lehrt, dem Trouton'schen Gesetze. Die Elemente Br, J, Zn, Cd, Hg und Bi haben daher im gasförmigen und flüssigen Zustande dasselbe Molekulargewicht. Die Metalle Zn, Cd, Hg und wahrscheinlich auch Bi¹⁾ sind einatomig; die Metalloide Br und J zweiatomig.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Schwefels. Setzt man das Molekulargewicht des gasförmigen Schwefels = S₂, so wird die Verdampfungswärme nach Clausius = 339.9 cal., ein Werth, welcher dem experimentell gefundenen $\varrho = 362.0$ cal. für t = 396° sehr nahe kommt, ja mit demselben bei Reduction auf gleiche Siedetemperatur fast zusammenfallen dürfte.

Bekanntlich entspricht die Dampfdichte des Schwefels bei höheren Temperaturen der Formel S₂, während dieselbe bei niederen Tem-

¹⁾ Es ist nicht unmöglich, dass man gasförmiges Wismuth als zweiatomig anzusehen hätte, vergl. u. A. Mensching und V. Meyer, diese Berichte 22, 726. In diesem Falle würde wegen der Gültigkeit der Regel Trouton's auch die flüssige Molekel zweiatomig sein.

peraturen fast ständig zunimmt, ohne constant zu werden. Biltz¹⁾ nimmt dementsprechend an, dass dem gasförmigen Schwefel nur die Formel S₂ zukomme. Die grösseren Dichten in der Nähe des Siedepunktes führt Biltz darauf zurück, dass der Schwefel noch nicht in den vollkommenen Gaszustand übergegangen sei.

Mit dieser Ansicht, welche allerdings von Ramsay²⁾ und Ostwald³⁾ bekämpft wird, würden die Ergebnisse dieser Arbeit in bestem Einklang stehen. Für den flüssigen Schwefel nimmt man im Allgemeinen ein wesentlich grösseres Molekulargewicht an; es findet daher bei der Verdampfung eine Dissociation associirter Moleküle statt, welche die Ungültigkeit der Trouton'schen Formel erklären würde.

Es sei noch bemerkt, dass Ramsay und Aston⁴⁾ nach der capillarimetrischen Methode für flüssiges Brom gleichfalls den Werth Br₂ (sowie für flüssigen Phosphor den Werth P₄) erhielten. Ebenso folgert Ramsay aus seinen mit Young gemeinsam ausgeführten Dampfdruckmessungen, sowie insbesondere aus den bekannten Untersuchungen von Kundt und Warburg über die specifische Wärme des Quecksilbers, dass auch flüssiges Quecksilber einatomic sein müsse. Kundt und Warburg haben nämlich gezeigt, dass die Energie, welche dem Quecksilber als Wärme zugeführt wird, auch dann für die Fortbewegung der Moleküle vollständig verbraucht wurde, wenn der Dampf des Quecksilbers mit flüssigem Quecksilber in Berührung war.

Die Elemente im homogenen flüssigen Zustande haben somit in den meisten Fällen dasselbe Molekulargewicht wie im Gaszustande. Dass dies Molekulargewicht auch im Zustande der Lösung erhalten bleibt, folgt bereits aus den Arbeiten von Ramsay⁴⁾, Heycock und Neville⁵⁾, und G. Meyer⁶⁾.

Organ.-Chem. Labor. d. Techn. Hochsch. Berlin.

¹⁾ Biltz, Zeitschr. für physikal. Chem. 2, 941.

²⁾ Ramsay, Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 67.

³⁾ Ostwald, Allgem. Chem. 1, 188.

⁴⁾ Ramsay, Journ. Chem. Soc. 55, 521.

⁵⁾ Heycock und Neville, vergl. u. A. Journ. Chem. Soc. 55, 666.

⁶⁾ G. Meyer, Zeitschr. für physikal. Chem. 7, 483.