

indem er die Siedepunkte des Kupfers und Goldes unter gewöhnlichem Atmosphärendruck berechnete, hierbei ausgehend von den durch F. Krafft und seine Mitarbeiter gewonnenen Konstanten.

Für das Kupfer und Gold berechnet Moissan (l. c.) auf diese Weise:

Metall	Beginnende Verdampfung		Siedepunkt	Siedepunkt
	(0 mm): (Gefunden)	(0 mm): (Annäh. beobachtet)	(760 mm): (Berechnet)	
Kupfer	960°	Diff. 640° = 1600°	Diff. 640° = 2240°	
Gold	1070°	Diff. 730° = 1800°	Diff. 730° = 2530°	

Außerstände, die so vorausberechnete schwerere Flüchtigkeit des Goldes, dem Kupfer gegenüber, bei seinen Versuchen direkt zu messen, bestätigte Moissan dieselbe jedoch indirekt dadurch, daß er beim Destillieren einer Legierung von gleichen Gewichtsmengen Kupfer und Gold einen Destillationsrückstand erhält, der bei der Analyse wesentlich mehr Gold als Kupfer enthielt. Wonach das Kupfer, entsprechend obiger Berechnung, zweifellos wesentlich leichter abdestilliert, als Gold. Zu den von Moissan berechneten Werten selbst wäre nur noch beiläufig zu bemerken, daß die Temperaturen 1600° resp. 1800° durch den einen von uns (diese Berichte 36, 1708 [1903]) nicht als »Siedepunkte«, sondern als angenäherte »Heiztemperaturen« des umgebenden Luftraumes für das Sieden der beiden Metalle in evakuierten Gefäßen angegeben worden sind. Die Siedepunkte unter 0 mm selbst dürften daher etwas tiefer liegen, und diejenigen unter 760 mm ebenfalls entsprechend etwas tiefer sich berechnen, als vorläufig von dem Ge-nannten geschehen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

## 28. A. Knocke: Über Verdampfung von schwerflüchtigen Metallen, insbesondere von Platin und Eisen, in evakuierten Glasgefäßen.

(Mitgeteilt von F. Krafft.)

(Eingegangen am 14. Dezember 1908.)

Angesichts der gewaltigen Hilfsmittel, mit denen Moissan die schwerflüchtigen Metalle destilliert hat, schien es von Interesse, zu untersuchen, ob nicht deren Verflüchtigung im Vakuum schon bei sehr viel tieferen Temperaturen bewerkstelligt werden könnte. Die nachfolgenden Beobachtungen zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist, und daß sehr oft Glaskröpfchen hierzu ausreichen. Der Bequemlichkeit

wegen wurde allerdings anfangs eine Quarzglasröhre benutzt, damit das Suchen der Temperatur in ganz beliebiger Höhe begonnen werden konnte.

Die Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf die Gruppe der Erdalkalimetalle, auf die Platinmetalle und die Metalle der Eisengruppe. Zur Ausführung derselben wurde wiederum eine horizontale Glasröhre benutzt, die in den ebenso gestellten elektrisch geheizten Ofen mehr oder weniger tief eingebracht werden konnte, indem dieser Ofen sich in horizontaler Richtung vor- oder zurückziehen ließ.

Zunächst wurde ein Porzellanschiffchen mit 8 g zerkleinertem Calcium, das sich in der Versuchsröhre befand, nach dem Evakuieren dieser letzteren auf  $600^{\circ}$  erhitzt. Schon nach einer Viertelstunde resultierte ein 3 cm langer Metallspiegel vom Aussehen eines dichten Quecksilberspiegels, der sich an der kalten Stelle der Röhre abgesetzt hatte. Nach dem Abkühlen wurde der Ofen sodann vorgeschoben, so daß dieser Beschlag in die Mitte (heißeste Stelle) des Heizzyinders kam. Durch Erhitzen auf  $500^{\circ}$  ließ sich dieser vollkommen oxydfreie Spiegel dann noch sehr rasch vortreiben.

Der nun folgende Versuch wurde begonnen, indem das Schiffchen mit Calcium im Vakuum konstant auf  $400^{\circ}$  erhitzt wurde. Erst nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden war an der Austrittsstelle des Verdampfungsrohres aus dem Ofen ein leichter Beschlag zu bemerken, der nach Verlauf einer weiteren Stunde ziemlich dicht und metallglänzend geworden war. Bei einem weiteren Versuch mit  $395^{\circ}$  gelang die Verflüchtigung des Calciums jedoch nicht mehr. Schließlich wurde dann durch einen letzten Versuch  $398^{\circ}$  als unterste Grenze der beginnenden Verdampfung des Calciums gefunden.

Das Strontium ist etwas flüchtiger als das Calcium: denn Strontium verdampfte noch bei  $375^{\circ}$ , dagegen war bei  $370^{\circ}$  keine Verdampfung mehr wahrzunehmen.

Die Erwartung, daß das Barium mit dem höchsten Atomgewicht auch das flüchtigste der drei Erdalkalimetalle sei, wurde durch den Versuch vollständig bestätigt. Bei der Temperatur von  $400^{\circ}$ , welcher das im Porzellanschiffchen ins Verdampfungsrohr eingebrachte Barium zuerst ausgesetzt wurde, entstand an der kälteren Stelle der Röhre bereits nach 35 Minuten ein leichter Beschlag. Dieser wurde nun durch Vorschieben des horizontal gestellten Ofens in dessen Mitte gebracht und konnte bei  $370^{\circ}$  bereits nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden vorgetrieben werden, so daß das Metall etwa 15 cm weiter vorn an der kalten Stelle der Röhre sich spiegelnd wieder absetzte. Eine Wiederholung des Versuches bei  $355^{\circ}$  ergab nach 4 Stunden einen feinen Metallbeschlag, der nach weiteren 5 Stunden bei derselben Temperatur eine

größere Dichtigkeit erlangt hatte. Damit war aber auch die unterste Grenze für die Flüchtigkeit des Bariums erreicht.

Im Porzellanschiffchen wurden 2 g Magnesiumpulver in die horizontal in den elektrischen Ofen eingeführte Röhre aus Quarzglas gebracht und bis zur vollständigen Leere evakuiert. Eine Heiztemperatur von 500° genügte, um bereits nach einer halben Stunde einen 4 cm breiten, und lebhaft glänzenden, fast undurchsichtigen Metallspiegel in den kälteren Teil der Röhre treiben zu lassen. Nachdem nunmehr nach Abkühlung die mittlere Stelle des zylindrischen Heizraumes über den Metallspiegel geschoben worden war, wurde auf 450° erhitzt, worauf der Beschlag schon nach 4 Stunden merklich dünner geworden war. Auch bei 430°, 420° und 415° war, jedesmal nach entsprechend längerer Zeitdauer, das Weitertreiben von solchen oxydfreien Magnesiumbeschlägen noch möglich. Es zeigte sich jedoch durch weitere Versuche, daß die Magnesiumspiegel bei 410° und 412° auch im Vakuum des verschwundenen Kathodenlichts nicht mehr weiter getrieben werden konnten, so daß bis auf weiteres die Temperatur von 415° als unterste Verdampfungsgrenze des metallischen Magnesiums angenommen werden muß. Das Magnesium ist also weniger flüchtig wie das Calcium, was ja der Stellung dieser beiden Metalle im periodischen System vollkommen entspricht.

Auch zur Ausführung der Versuche mit Platinmetallen diente anfangs ein Quarzglasrohr von 25 cm Länge und 2 cm lichter Weite, welches mittels eines Schliffes an die übrige Apparatur angeschlossen war.

Platin läßt sich, wie die nachstehenden Versuche zeigen, im Vakuum schon bei 540°, also in Glasgefäßen verdampfen. Das Porzellanschiffchen enthielt 5 g Platinmohr und wurde auf ausgeglühtem Asbest in das Quarzglasrohr geschoben: die Temperatur wurde durch zwei sich kontrollierende Thermoelemente gemessen. Abgeschlossen war der zylindrische Heizraum, wie immer, durch Glimmerplatten. Nachdem die letzte Spur des grün-gelben Kathodenlichts verschwunden war, wurde der elektrische Ofen langsam angeheizt. Bei einer Temperatur des Heizraumes von 700° zeigte sich dann an der vor dem Ofen befindlichen kalten Stelle des Quarzglasrohres bald ein leichter Anhauch, welcher nach Verlauf einer Stunde zu einem undurchsichtigen Platinspiegel geworden war; außerdem kam beim Zurückschieben des Ofens noch ein starker Ring von glänzendem Metall in einer Länge von 4 cm zum Vorschein. Sonach verflüchtigt sich Platin im Vakuum bei 700° schon reichlich und schnell. Es wurde nun erkalten gelassen, das Schiffchen mit Platinmohr aus der Quarzglasröhre entfernt und nach dem nochmaligen Anschließen an die Quecksilberpumpe und

Evakuieren der Ofen über den erwähnten starken Metallspiegel geschoben. Dieser ließ sich nunmehr schon durch  $1\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen auf  $650^\circ$  vollständig vertreiben: die unterste Grenze der Flüchtigkeit des Platins war somit noch nicht erreicht. Auch  $550^\circ$  genügten, nach nochmaligem Vorschieben des Ofens über die letzte Niederschlagstelle, um durch 9-stündiges Erhitzen das Platin an eine noch weiter nach vorn gelegene Stelle zu treiben. — Nunmehr wurde das Schiffchen mit Platinmohr wieder in die Quarzglasröhre geschoben, es zeigte sich nach 6 Stunden Erhitzen auf  $550^\circ$  ein schöner Metallbeschlag; 8--9-stündiges Erhitzen auf  $540^\circ$  genügte zu dessen weiterem Vortreiben; aber  $538^\circ$  schienen selbst nach 8 Stunden ohne die geringste Einwirkung auf den Platinspiegel.

Daß das Iridium schwerer flüchtig ist, als Platin, weiß man aus der Praxis schon längst. Als die Hittorf'sche Röhre durch ihr verschwindendes grünes Licht das Vakuum anzeigte, wurde die Quarzglasröhre mit 1 g Iridiumschwamm im Schiffchen auf  $700^\circ$  erhitzt. Schon nach Ablauf einer Stunde zeigte ein leichter Metallschimmer vor dem Ofen, daß das Metall im Vakuum sehr flüchtig ist. Nach 2 Stunden war der Iridiumbeschlag dicht und auch aus größerer Ferne erkennbar geworden. Es wurde nun das noch nicht verdampfte Metall aus der Quarzglasröhre entfernt, worauf sich durch wiederholtes Vortreiben des Iridiumbeschlages schließlich ergab, daß er sich noch bei  $660^\circ$  verflüchtigen läßt. Damit war aber die untere Grenze der Flüchtigkeit des Iridiums erreicht.

Der nächste Versuch richtete sich auf das Palladium. 2 g Palladiumschwamm wurden wiederum im Porzellanschiffchen im Quarzglasrohr erhitzt. Da vermutet werden konnte, das Palladium sei schwerer flüchtig als Platin, wurde die Temperatur des Heizraumes zunächst auf  $800^\circ$  gebracht. Nach einer Stunde war eine Trübung des Quarzglases an der Niederschlagsstelle zu bemerken und nach zwei Stunden ein deutlicher Beschlag dort erschienen. Nach Erkalten und Entfernen des Schiffchens wurde dieser Beschlag nochmals auf  $740^\circ$  erhitzt, und diese Temperatur reichte zu seiner Verschiebung aus. Dagegen war er durch 6-stündiges Erhitzen auf  $730^\circ$  nicht mehr zu vertreiben, und erst bei  $735^\circ$  trat eine langsame Verflüchtigung des Beschlages, nach 3 Stunden durch beginnenden Weitertransport bemerklich, ein. Es ergibt sich also vorläufig als untere Verdampfungsgrenze des Palladiums im Vakuum eine Temperatur von  $735^\circ$ .

Zweifellos sind auch die übrigen Platinmetalle bei ähnlichen Wärmegraden im Vakuum flüchtig. Für das Osmium wurde beispielsweise vorläufig beobachtet, daß es im Vakuum bei  $800^\circ$  verdampft. Weitere Messungen sollen gelegentlich ausgeführt werden.

Eine dritte Versuchsgruppe erstreckte sich dann noch auf die Metalle Eisen, Nickel und Kobalt. Benutzt wurde diesmal eine horizontal in den elektrischen Ofen eingeführte starkwandige Röhre aus schwer schmelzbarem Glase von einer Länge von 50 cm und einer lichten Weite von 2 cm. In diese wurde pulverförmiges Eisen im Porzellanschiffchen eingebracht, unter welches ein Streifen Asbestpapier gelegt wurde. Als völliges Vakuum zu konstatieren war, wurde der Ofen mit langsamer Temperatursteigerung angeheizt. Gegen 600° gab das Eisen nicht unbedeutende Gasmengen ab und dann wurde das Vakuum erst wieder ein gutes, als diese Gasentwicklung aufgehört hatte. Mittlerweile war die Temperatur im Ofen auf 755° gestiegen und bei dieser Temperatur nach Verlauf von 3 Stunden ein schöner Metallspiegel entstanden. Das Eisen ist somit bei einer sehr weit unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur im Vakuum flüchtig.

Kobalt, das Metall der Eisengruppe mit höherem Atomgewicht, verdampft noch wesentlich leichter, als das Eisen. Bei einer Temperatur von 670° konnte an den kalten Teilen der Röhre ein deutlicher Kobaltspiegel wahrgenommen werden. Eine vorsichtige Wiederholung des Versuches unter Herabminderung der Temperatur auf 640° zeigte, daß auch bereits hier das Kobalt schon verdampft. Dasselbe ist also als das Metall der Eisengruppe mit höchstem Atomgewicht wesentlich flüchtiger als Eisen. Für Nickel ergab ein vorläufiger Versuch eine Flüchtigkeit (750°), die in der Mitte der beiden vorgenannten Metalle lag und durch weitere Versuche sich jedenfalls leicht wird fixieren lassen. Erwähnt sei nur, daß die Schmelztemperatur des Nickels nach den vorliegenden Angaben oberhalb 1400° liegt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

**29. Chr. J. Hansen: Über Verdampfung und Sublimation, insbesondere hochmolekularer Kohlenstoffverbindungen, bei Minimaltemperaturen im Vakuum.**

(Mitgeteilt von F. Krafft.)

(Eingegangen am 14. Dezember 1908.)

Um einen objektiven Nachweis dafür zu bringen, daß der »Siedepunkt im Vakuum des Kathodenlichts« und ebenso der »Sublimationspunkt« unter dieselben Regeln fällt, wie alle übrigen derartigen, unter meßbaren äußeren Drucken bestimmte Fixpunkte, kann man in bekannter Weise das Verhältnis, z. B. der absoluten Siedetemperaturen unter gewöhnlichem Druck, zu eben solchen im Vakuum zusammenstellen. Untersucht man dergestalt den experimentell weitaus schwie-