

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-

rigsten Fall, der die am stärksten von einander differierenden Zahlen lieferte, nämlich die Siedepunkte von Metallen unter 760 mm und unter 0 mm nach F. Krafft, dann findet man für die einatomigen Metalle das Verhältnis der betreffenden absoluten Temperaturen in der Tat nahezu konstant.

Metall	Sdp. 760 mm : Absolut	Sdp. 0 mm : Absolut	Quotient des absoluten Siedepunkts
Kalium . . .	$667 + 273^\circ = 940^\circ$	$365 + 273^\circ = 638^\circ$	1.47
Natrium . . .	$742 + 273^\circ = 1015^\circ$	$418 + 273^\circ = 691^\circ$	1.47
Quecksilber . .	$357 + 273^\circ = 630^\circ$	$155 + 273^\circ = 428^\circ$	1.47
Cadmium . . .	$749 + 273^\circ = 1022^\circ$	$450 + 273^\circ = 723^\circ$	1.42
Zink . . .	$920 + 273^\circ = 1193^\circ$	$550 + 273^\circ = 823^\circ$	1.45
Silber . . .	$2040 + 273^\circ = 2313^\circ$	$1360 + 273^\circ = 1633^\circ$	1.41

Aber auch der Vergleich der minimalen Verdampfungstemperaturen, in absoluter Zählung von -273° an, mit den entsprechenden Siedepunkten unter 0 mm (absolut), führt zu einem gleichartigen Ergebnis:

Metall	Sdp. 0 mm : Absolut	Verdampfung bei 0 mm : Absolut	Quotient der absoluten Temperatur
Kalium . . .	$365 + 273^\circ = 638^\circ$	$63 + 273^\circ = 336^\circ$	1.89
Natrium . . .	$418 + 273^\circ = 691^\circ$	$98 + 273^\circ = 371^\circ$	1.86
Quecksilber . .	$155 + 273^\circ = 428^\circ$	$-40 + 273^\circ = 233^\circ$	1.84
Cadmium . . .	$450 + 273^\circ = 723^\circ$	$156 + 273^\circ = 429^\circ$	1.68
Zink . . .	$550 + 273^\circ = 823^\circ$	$184 + 273^\circ = 457^\circ$	1.80
Silber . . .	$1360 + 273^\circ = 1633^\circ$	$680 + 273^\circ = 953^\circ$	1.71

Wendet man die Regel von Ramsay und Young (Ztschr. für physikal. Chem. 1, 237 [1887]): »Das Verhältnis der zu gleichen Drucken gehörigen absoluten (von -273° an gezählten) Siedetemperaturen zweier chemisch verwandter Stoffe ist konstant«, auf die Daten der ersten Tabelle an, dann erhält man für die Verhältnisse der Siedepunkte zweier Metalle bei 760 mm und bei 0 mm annähernd konstante Werte, z. B.:

Metalle	Siedepunkte 760 mm (absol.)	Siedepunkte 0 mm (absol.)
Natrium	$= 1015^\circ$	691°
Kalium	$= \frac{1015^\circ}{940^\circ} = 1.079$	$= \frac{691^\circ}{638^\circ} = 1.083$
Natrium	$= 1015^\circ$	691°
Quecksilber	$= \frac{1015^\circ}{630^\circ} = 1.611$	$= \frac{691^\circ}{428^\circ} = 1.614$
Silber	$= 2313^\circ$	1633°
Zink	$= \frac{2313^\circ}{1193^\circ} = 1.939$	$= \frac{1633^\circ}{823^\circ} = 1.984$

Regelmäßigkeiten ganz derselben Art findet sich bei allen von F. Krafft und seinen Mitarbeitern bestimmten Siedepunkten unter 0 mm für organische Substanzen wieder.

Nachdem sich nun bei den Metallen die unterste Verdampfungs-temperatur im Vakuum als eine neue Konstante erwiesen hat, die in einfacher Beziehung zu der Siede- oder Sublimationstemperatur unter 0 mm, wie unter 760 mm Druck steht, und mit sehr großer Annäherung immer wieder in gleicher Weise beobachtet wird, schien eine möglichst genaue Bestimmung der niedrigsten erreichbaren Verdampfungs- oder Sublimationstemperaturen im völligen Vakuum auch für hochmolekulare Kohlenstoffverbindungen von theoretischem, wie nicht minder auch von großem, praktischem Interesse zu sein.

Da indessen schon bei den Elementen mit mehratomigen Molekülen die Regelmäßigkeiten infolge der beim Erhitzen geleisteten, mehr oder weniger großen, inneren Arbeit zurücktreten, war dies auch für vielatomige Kohlenstoffverbindungen zu erwarten. Verdampfungs- und Sublimationsversuche in einem Vakuum, in welchem das Kathodenlicht völlig verschwunden ist, sind leicht ausführbar, weil die Mischung von weißem Wachs und gereinigtem Wollfett, wenn man sie zur Dichtung der Schiffe und Hähne des Verdampfungssapparats benutzt, bei konstanter Zimmertemperatur bis zu 20° die andauernd mindestens tagelange Erhaltung eines solchen, durch etwa einstündiges Pumpen erreichbaren Vakuums nach Abstellen der Pumpen gestattet. Für die nachfolgenden, zur Temperaturnessung bestimmten Versuche wurden die fein pulverisierten Substanzen in die zu evakuierende, horizontale Glasküvette gebracht, welche von einem angeschmolzenen Heizmantel für Aufnahme der Heizflüssigkeit nach Art eines Liebigschen Kühlers umgeben ist. Zwischen der horizontalen Verdampfungsrohre und der Pumpe befindet sich ein U-Rohr, das mit Absorptionsmitteln, wie Bariumoxyd, beschickt und bei leicht flüchtigen Substanzen durch eine Kältemischung gekühlt werden kann. Vor dem Versuch wurde stets ein Teil der Substanz, und damit auch alle etwaigen flüchtigen Beimengungen, bei einer relativ hohen Temperatur im Vakuum wegsublimiert und nach dem Versuche stets einige Stunden bis zur Wägung gewartet, um Fehler durch wechselnde Adsorption zu vermeiden.

Als praktische untere Verdampfungsgrenze wird man bei farblosen und transparenten Kohlenstoffverbindungen, wo spurenweise Beschläge nicht mehr so deutlich auftreten, wie bei den Metallen, diejenige Temperatur ansehen dürfen, bei welcher sich nach längerer Zeit eine Gewichtsverminderung des vollkommen reinen Präparats im vollständigen Vakuum mittels einer sehr empfindlichen Wage noch feststellen lässt.

Zunächst sei nun die Flüchtigkeit einiger, unter gewöhnlichem Druck nicht mehr ohne Zersetzung destillierbaren, aliphatischen Substanzen im völligen Vakuum angegeben.

Namen	Temperatur	Versuchs-dauer	Substanz-menge	Gewichts-verlust
Laurinsäure . . .	22°	6 Stunden	0.8215	0.0005
» . . .	36°	4 »	0.8310	0.0095
Myristinsäure . . .	27°	6 »	0.4263	0.0003
» . . .	28°	10 »	0.4269	0.0006
Palmitinsäure . . .	32°	12 »	0.48402	0.00012
» . . .	36°	12 »	0.8359	0.0012
Stearinsäure . . .	38°	12 »	0.62663	0.00012
» . . .	39°	10 »	0.6982	0.0013

Hier nach liegen die praktisch noch deutlich in Betracht kommenden unteren Flüchtigkeitsgrenzen im Vakuum für Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, bei 38°, für Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, bei 32°, für Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, bei 27°, für Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, bei 22°. — Genau untersucht wurden ferner die Ketone:

Namen	Temperatur	Versuchs-dauer	Substanz-menge	Gewichts-verlust
Lauron	40°	10 Stunden	0.4935	0.0001
»	46°	12 »	0.4939	0.0004
Myriston	45°	10 »	0.2819	0.0000
»	46°	10 »	0.4638	0.0001
Palmiton	52.7°	13 »	0.58025	0.00010
»	54°	12 »	0.58070	0.00045
Stearon	58°	13 »	0.56425	0.00003
»	62°	11 »	0.56485	0.00060

Für diese hochmolekularen Ketone liegen die niedrigsten Verdampfungstemperaturen im vollkommenen Vakuum etwa 30° unterhalb der Schmelzpunkte. Stearon, $C_{35}H_{70}O$, Schmp. 88.4°, verdampft bei 58°; Palmiton, $C_{31}H_{62}O$, Schmp. 82.8°, verdampft bei 52.7°; Myriston, $C_{27}H_{54}O$, Schmp. 76.3°, verdampft bei 46°; Lauron, $C_{23}H_{46}O$, Schmp. 69°, verdampft bei 40°.

Von den Paraffinen wurde nur das aus gereinigtem Cetyljodid, $C_{16}H_{33}J$, leicht darstellbare, etwas oberhalb 70° schmelzende Dotriacantan, $C_{32}H_{66}$, untersucht und dabei noch deutliche Verdampfung bei 63° gefunden:

$$\begin{aligned} 0.69560 \text{ g verloren nach 10 Stunden bei } 67^\circ &: 1.43 \text{ mg.} \\ 0.69417 \text{ g } &\quad " \quad 14 \quad " \quad " \quad 63^\circ: 0.20 \text{ mg.} \end{aligned}$$

Ein Vergleich dieser Beobachtung mit dem Verhalten des Palmitons ergibt die relativ größere Flüchtigkeit der Ketone, in denen sich

neben dem Wasserstoff als flüchtiges und verflüchtigendes Element noch der Sauerstoff befindet. Man kann hierbei an die Flüchtigkeit von Ketonen, die Riechstoffe sind, denken.

Auch für aromatische Substanzen beginnt die Sublimation im Vakuum oft schon bei überraschend tiefen Temperaturen. Bringt man z. B. Phenanthren in die Verdampfungsrohre, so muß die vorgelegte U-Röhre zur Aufrechterhaltung eines guten Vakuums stark abgekühlt werden. Dieser Kohlenwasserstoff verlor 34 % seines Gewichts nach 12-stündigem Erhitzen auf 36° im Vakuum, und 12 % nach 12-stündigem Verweilen im Vakuum bei Zimmertemperatur (ca. 20°). Das isomere Anthracen verdampfte im Vakuum bei Zimmertemperatur kaum mehr, verlor jedoch bei 35° nach 6 Stunden 1 %.

— Eine fein gepulverte Probe von Phenanthrenchinon, 0.21635 g, verlor bei 36° nach 10 Stunden 0.00035 g = 0.15 %. Etwas schwerer flüchtig ist Anthrachinon, indem für dieses bei 36° nach 10 Stunden bei 0.51687 g der Gewichtsverlust 0.00035 g = 0.08 % betrug. — Von einer Probe reinen Alizarins, 0.4547 g, verflüchtigten sich bei 55° nach 12 Stunden nur 0.2 mg. Bei völlig verschwundenem Kathodenlicht gelang es jedoch, eine Gewichtsabnahme nach 30-stündigem Erhitzen auf 42° nachzuweisen. Bei 38—39° wurde nur noch ein schwach sichtbarer, gefärbter, jedoch nicht mehr wägbarer Beschlag im Verdampfungsrohr erhalten. Bei 36° schien das Alizarin nicht mehr flüchtig zu sein. — Reten verlor bei 36° nach 14 Stunden 2.2 %, Chrysen ist im Vakuum bei 60° noch sehr merklich flüchtig (Schmelzpunkt des benutzten Präparats 254°).

Man kann die außerordentliche Flüchtigkeit im Vakuum auch zur Verdampfung sonst leicht zersetzlicher Substanzen benutzen. So läßt sich Maleinsäure bis etwa 80° beim Vakuum des Kathodenlichts unzersetzt sublimieren, während die Citraconsäure bei 40° nur zum Teil ohne Anhydridbildung sublimiert. Phthalsäure beginnt im Vakuum bei 120° sich zu zersetzen; als aber drei mit je 1 g grob gepulverter Phthalsäure beschickte Schiffschen während 48 Stunden im Vakuum auf 115—117° erhitzt wurden, hatte sich 1 g analysenreine Phthalsäure vom Schmp. 208°, anscheinend ohne jede intermediäre Zersetzung, verflüchtigt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.