Kritische Temperatur und kritischer Druck von Quecksilber und Phosphor.

Von J. J. VAN LAAR.¹

A. Quecksilber.

1. In einer früheren Abhandlung² berechnete ich für die kritische Temperatur von Quecksilber den Wert 1260° abs. (987° C), und für den kritischen Druck 192 Atm.

Aus den Dichten der Verbindungen HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 berechneten wir nämlich (diese Ztschr. S. 84—85) für b_k von Quecksilber für 1 Grammatom als wahrscheinlichsten Mittelwert $150 \cdot 10^{-6}$, und später für $\sqrt{a_k}$ aus den von ROTINJANZ (*Zeitschr. phys. Chem.* **87**, 153) bei diesen Verbindungen für T_k gefundenen Werten den Mittelwert (ebenfalls für 1 Grammatom) $11.0 \cdot 10^{-2}$ (l. c. S. 85—86). Mit diesen Zahlen von $\sqrt{a_k}$ und b_k berechnet man dann weiter aus den Formeln

$$RT_k = \frac{8}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k} \times n; \quad p_k = \frac{1}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k^2},$$

mit $R = 1 : 273.1$, $\lambda = \frac{27}{28} = 0.964$, $n = 2$, die Werte

$$T_k = 1260; \quad p = 192 \text{ Atm.}$$

Dies alles beruht auf der Voraussetzung, daß gesättigter Quecksilberdampf bei T_k bimolekular ist ($n = 2$); zu dieser Voraussetzung werden wir durch den Verlauf der Dampfspannungen zwischen 0° und 500° C notwendigerweise geführt (s. auch l. c. S. 89—91).

2. Seitdem sind mir die Dampfdruckmessungen von CAILLETET, COLARDEAU und RIVIÈRE (1900) bekannt geworden, die bis 880° C gehen. Aus den Werten 8.0, 22.3, 50, 102, 162 Atm. bei 500°, 600°, 700°, 800° und 880° C berechnet man mit

$$\log \frac{p_k}{p} = f \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right) \quad \text{oder} \quad f + \log p_k = \log p + \frac{f T_k}{T},$$

jeweilig aus einem korrespondierenden Wertepaar von T und p (f wird zwischen 2 Bestimmungen als konstant angesehen), für $f T_k$ die Werte 3004, 2979, 3233, 3107; im Mittel 3080. Und für $f + \log p_k$ die Werte 4.789, 4.760, 5.022, 4.905; mit dem soeben gefundenen Mittelwert 3080 für $f T_k$ korrespondiert offenbar der Wert 4.880 für $f + \log p_k$.

Die Korrekektionsgröße λ ist gegeben (vgl. auch l. c. S. 64) durch den Ausdruck $\lambda = \frac{27}{8\gamma - 1} \left(\frac{\gamma}{\gamma + 1} \right)^2$. Und da γ , der Richtungskoeffizient der geraden Verbindungslinie zwischen D_k und $\frac{1}{2} D_0$, durch die Formel $2\gamma = 1 + 0.04 \sqrt{T_k}$ gegeben ist, so findet man mit $\sqrt{T_k} = \text{etwa } 34.5$ für 2γ den Wert 2.38 (welcher auch das Verhältnis $b_k : b_0$ angibt) und daher für γ den Wert 1.19. Dadurch wird $\lambda = 0.936$, d. h. etwas kleiner als wir früher annahmen (0.964, s. oben).

¹ Aus den Berichten der Akademie van Wetenschappen te Amsterdam (1917) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL (Berlin).

² Ber. d. Amst. Akad. v. 25. März 1916, S. 1638 und 1642. *Zeitschr. f. anorg. Chem.* S. 83 und 86.

Ist nun x der Dissoziationsgrad der Hg_2 -Molekeln bei T_k , dann sind auf 1 Molekel im Mittel $n = 2 : (1 + x)$ Atome vorhanden (Assoziationsgrad von Hg_1), und wir haben augenscheinlich:

$$\left. \begin{aligned} T_k &= 273 \times \frac{8}{27} \times 0.936 \times \frac{[11(1-x) + 36x]^2 \cdot 10^{-4}}{150 \cdot 10^{-5}} \times \frac{2}{1+x} \\ p_k &= \frac{1}{27} \times 0.936 \times \frac{[11(1-x) + 36x]^2 \cdot 10^{-4}}{(150)^2 \cdot 10^{-10}} \end{aligned} \right\},$$

da die Größe $\sqrt{a_k}$ für 1 Grammatom bei den zu Hg_2 gebundenen Hg-Atomen $11 \cdot 10^{-2}$ ist, bei den freien Quecksilberatomen dagegen viel höher, nämlich $36 \cdot 10^{-2}$ (vgl. IV in den Ber. d. Amst. Akad. v. 24. Juni 1916, S. 456; *Zeitschr. f. anorg. Chem.* S. 122), wo wir für Wismut, das in derselben horizontalen Reihe wie Quecksilber steht, 35.6 fanden), so daß $\sqrt{a_k}$ für das Grammatom im Mittel $= 11(1-x) + 36x$ wird.

Wir finden so:

$$\left. \begin{aligned} T_k &= 10.10 \times \frac{[11(1-x) + 36x]^2}{1+x} \\ \log p_k &= 0.1877 + 2 \log [11(1-x) + 36x] \end{aligned} \right\},$$

und demnach mit $f T_k = 3080$, $f + \log p_k = 4.880$ (s. oben):

$$f = 4.692 - 2 \log [11(1-x) + 36x],$$

so daß x gefunden werden kann aus

$$\frac{10.10 ()^2}{1+x} = \frac{3080}{4.692 - 2 \log ()},$$

oder aus

$$[4.692 - 2 \log (11(1-x) + 36x)] \times (11(1-x) + 36x)^2 : (1+x) = 305.$$

Ist nun $x = 0$ bei T_k , d. h. alles bimolekular, dann wird dies mit $10^2 \cdot \sqrt{a_k} = 11$:

$$316 = 305,$$

was im Hinblick auf die Unsicherheiten in den aus den Halogenverbindungen berechneten Werten von b_k und $\sqrt{a_k}$ ziemlich gut herauskommt. Mit $\sqrt{a_k} = 10.8 \cdot 10^{-2}$ würde man $306 = 305$ gefunden haben.

Mit $x = 0.1$ wird man mit $\sqrt{a_k} = 9.7 + 3.6 = 13.3$ finden $393 = 305$, was also ganz und gar nicht stimmt. Und mit noch höheren Werten von a wäre die Abweichung noch größer geworden.

Die kleinste Dissoziation von Hg_2 zu Hg_1 bei T_k ist demnach ganz und gar ausgeschlossen, so daß wir annehmen müssen, daß Quecksilber dort völlig bimolekular ist. Während das flüssige Quecksilber um so mehr bimolekular sein muß, wird der gesättigte Quecksilberdampf bei niederen Temperaturen (wo er ein großes Volumen einnimmt) Hg_1 sein, indessen bei höheren Temperaturen infolge des stets abnehmenden Volumens in immer höherem Maße (vgl. auch l. c. S. 82) Hg_2 werden.

3. Mit den etwas niedrigerem Werte für λ , nämlich $\lambda = 0.936$, und mit $b_k = 150 \cdot 10^{-5}$, $\sqrt{a_k} = 10.8 \cdot 10^{-2}$ wird nun gefunden:

$$T_k = 10.10 \times 116.6 = 1178^\circ \text{ abs.} = 905^\circ \text{ C.}$$

Man sieht so, daß CAILLETET und seine Mitarbeiter bei 880° bereits sehr dicht bei der kritischen Temperatur von Quecksilber, nämlich $\pm 900^\circ \text{ C}$ gewesen sind; diese liegt vielleicht 20° höher als die höchste Temperatur, bei der sie noch eine Dampfdruckbestimmung ausgeführt haben (880° C).

Sollte es im Hinblick auf diese Tatsache nicht wünschenswert sein, die kritische Temperatur von Quecksilber endlich einmal durch den Versuch zu bestimmen? Da es ROTUNJANZ möglich war, die kritischen Temperaturen der Quecksilberhalogenverbindungen zu bestimmen, die bei 976° , 1011° und 1072° abs. liegen, würde es nicht vielleicht auch möglich sein bis zu $\pm 1200^{\circ}$ abs. zu kommen? (beim Schmelzpunkt des Silbers, 960° C, ist man bereits oberhalb der kritischen Temperatur des Quecksilbers).

Der einzige, der einen einigermaßen annehmbaren Wert von T_k berechnete, war HAPPEL (*Ann. d. Phys.* [4] 13 [1904], 351), der 1370° abs. angab, nur 100° höher, als ich 1916 berechnete (1260° abs.). Aber die Werte von KÖNIGSBERGER (1912), 1270° C (1543° abs.), und von BENDER (1915), $> 1500^{\circ}$ C ($> 1773^{\circ}$ abs.), sind ganz sicher zu hoch. Dann würde, da $f \cdot T_k$ nicht weit unter T_k nur = 3080 ist (dies folgt mit absoluter Sicherheit aus den Dampfdruckmessungen, s. oben), der Wert des Faktors f bei hohen Temperaturen nur = 2 oder selbst 1.7 sein, anstatt sich 2.8 zu nähern (s. unten), während dieser Faktor zwischen 0° und 100° C bereits ungefähr 2.7 bis 2.6 ist, abgesehen noch von der Tatsache, daß man alsdann auch für a_k und b_k ganz unwahrscheinliche Werte findet.¹

Für p_k berechnen wir:

$$\log p_k = 0.1877 + 2.0668 = 2.2545,$$

also

$$p_k = 180 \text{ Atm.}$$

Um höhere Sicherheit über die Werte von T_k und p_k , sowie auch von $\sqrt{a_k}$ und b_k zu erhalten, kann man noch die folgende Berechnung ausführen.

Aus $f T_k = 3080$, $f + \log p_k = 4.880$ folgt nämlich mit $f = 2.5$, 2.6 und 2.65 :

$f = 2.50$	$T_k = 1232$	$\log p_k = 2.380$	$p_k = 240$
2.60	1185	2.280	191
2.65	1162	2.230	170

Aus $8n \cdot b_k = R T_k : p_k$ folgt dann mit $n = 2$, $R = 1 : 273$ für b_k (pro Grammatom) $b_k = T_k : 4370 p_k$, d. h. $b_k = 117, 142$ oder $156 \cdot 10^{-5}$.

Aus $T_k = 151.5 a_k : b_k$ ergibt sich mit diesen Werten für b_k dann: a_k bzw. = 95.2, 111.3, $119.6 \cdot 10^{-4}$, d. h. $\sqrt{a_k}$ (per Grammatom) bzw. = 9.76, 10.55, $10.94 \cdot 10^{-2}$.

Hieraus sieht man aufs deutlichste, daß — in Anbetracht der Tatsache, daß b_k in der Nähe von $150 \cdot 10^{-5}$, $\sqrt{a_k}$ nahe bei $11 \cdot 10^{-2}$ liegen muß — der Wert 1232° abs. für T_k wohl ausgeschlossen ist, und daß man so die Wahl hat zwischen 1185 und 1162. Hält man fest an $b_k = 150 \cdot 10^{-5}$, dann wird $\sqrt{a_k} = 10.77 \cdot 10^{-2}$, wie wir oben bereits annahmen (rund 10.8), und ferner

$$T_k = 1172^{\circ} \text{ abs.} = 899^{\circ} \text{ C; } p_k = 179 \text{ Atm.}$$

¹ Was die Werte von a betrifft, so habe ich mich davon überzeugt, daß aus der Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers bei 0° , 110° und 192° C nahezu dieselben Werte von a folgen, wie man für a_k aus den Quecksilberhalogenverbindungen berechnet. Und für b_k ergibt sich, sogar unter der Voraussetzung, daß Hg_2 im flüssigen Quecksilber die stöchiometrischen Eigenschaften der Merkurverbindungen besitzt, aus den Dichten von Hg_2Cl_2 und Hg_2Br_2 für Hg (für 1 Grammatom) in Hg_2 ein Wert, der nur wenig niedriger liegt als man für Hg bei den Merkurverbindungen findet (nämlich $140 \cdot 10^{-5}$ anstatt $150 \cdot 10^{-5}$).

Aber es ist auch möglich, daß T höher liegt, also etwa 1185° wird, wozu dann $p_k = 191$ Atm. gehört. Der Wert von $\sqrt{a_k}$ würde dann jedoch noch niedriger ausfallen als der aus HgJ_2 berechnete, nämlich $10.7 \cdot 10^{-2}$ (l. c. S. 86), während $b_k = 142 \cdot 10^{-5}$ wäre, d. h. gleich dem aus derselben Verbindung berechneten Wert. Aber dies waren die allerniedrigsten Werte. Die aus HgCl_2 und HgBr_2 berechneten waren beide höher (l. c. S. 85—86).

4. Für die aufeinanderfolgenden Werte des VAN DER WAALSSchen Dampfdruckfaktors f finden wir dann zwischen 0° und 880°C aus den folgenden Dampfdruckmessungen (bei niedrigeren Temperaturen Mittelwerte)

		0°	100°	200°	300°		
		$p = 24 \cdot 10^{-5}$	0.2775	17.13	246 mm		
400°	500°	550°	600°	650°	700°	750°	800° 850° 880° C
2.05	8.0	13.8	22.3	34	50	72	102 137.5 162 Atm.

die folgenden Werte.

$\log \frac{p_k}{p}$	= 8.7534	5.6903	3.8998	2.7427	1.9410	1.3497	1.1129
	0.9045	0.7213	0.5538	0.3955	0.2442	0.1145	0.0433
$\frac{T_k}{T} - 1$	= 3.2930	2.1421	1.4778	1.0454	0.7415	0.5162	0.4241
	0.3425	0.2698	0.2045	0.1457	0.0923	0.0436	0.0165
i_{10}	= 2.66	2.66	2.64	2.62	2.62	2.61 ⁵	2.62
						(Min.)	
	2.64	2.67	2.71	2.71	2.65	2.63	2.62
f	= 6.12	6.12	6.08	6.04	6.03	6.02	6.04
	6.08	6.15	6.24	6.25	6.09	6.05	6.04

Der Wert von p bei 0°C ist wahrscheinlich noch etwas zu groß gewählt; wir nahmen 0.00024 an (HERTZ gab an 0.00019, VAN DER PLAATS 0.00047). Bei den Werten für höhere Temperaturen wird der kleinste Fehler im Dampfdruck sich stark in den berechneten Werten von f fühlbar machen; dasselbe gilt auch für die berechneten Werte von T_k und p_k . Nehmen wir z. B. $p_k = 180$ Atm. anstatt 179 Atm., dann wird $\log p_k$ 24 Einheiten der letzten Dezimale größer, wodurch die Werte von f bei den drei höchsten Temperaturen unmittelbar auf 2.67, 2.68, 2.77 (mit $\text{Nep. log: } 6.15, 6.17, 6.38$) steigen. Dann würde b_k anstatt $150 \cdot 10^{-5}$ den Wert $149 \cdot 10^{-5}$ erhalten, und $\sqrt{a_k}$ 10.74 werden anstatt 10.77. Aber in jedem Falle ist der Verlauf von f ziemlich regelmäßig; diese Größe nimmt von ungefähr 2.66 bei 0°C bis 2.61 (Minimum) bei 500°C ab, um darauf wieder bis 2.7 oder 2.8 bei der kritischen Temperatur zuzunehmen. Das Minimum liegt bei $T = 0.66 T_k$.

Den Wert von f bei der kritischen Temperatur würde man höher erwarten können als ± 6.4 (Nep. log.), in Anbetracht der Tatsache, daß f_k nach unseren früheren Betrachtungen $= 8\gamma$ ist, wenn weder a noch b Temperaturfunktionen sind. Nun ist nach § 1 γ ungefähr $= 1.2$, demnach $8\gamma = 9.6$. Aber es ist zu berücksichtigen, daß gerade in diesem Falle des Quecksilbers a in hohem Maße von der Temperatur abhängig ist. Denn nur durch den überwiegenden Volumeneinfluß wird bei höherer Temperatur Hg zu Hg_2 , während, wenn der Temperatureinfluß allein zur Geltung käme, Hg_2 zu Hg_1 dissoziieren würde, wodurch $\sqrt{a}$ von ungefähr 11 auf 36 stiege. Der Wert von $\left(\frac{da}{dt}\right)_v$ bei T_k wird also positiv und sehr groß sein, und dadurch wird der Wert von $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$ bei der kritischen

Temperatur stark erniedrigt werden. Der Wert von $f_k = \left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dt}\right)_k$ wird demnach ebenfalls bedeutend niedriger als der normale ausfallen müssen. In unserem Falle wird der erwartete Wert von 9.6 auf 6.4 vermindert.

Dadurch, daß T_k anstatt 1260° abs., wie ich früher berechnete, nunmehr $= 1172^\circ$ abs. gefunden wird, werden die Verhältnisse $T_k : T_s$ und $T_k : T_{tr}$ auch etwas niedriger liegen. Für das erste findet man $1172 : 630 = 1.86$ und für das zweite 5.0. Einen so hohen Wert für das Verhältnis $T_k : T_{tr}$ findet man bei den bisher von uns in Betracht gezogenen Elementen allein für Helium (5.2) und für Wismut (5.5). Aber wir werden bald sehen (in einer folgenden Mitteilung), daß auch bei Zinn, Blei und den Alkalimetallen $T_k : T_{tr}$ reichlich $= 5$ ist. Einen ziemlich hohen Wert von $T_k : T$ (1.7) findet man auch bei Argon, Krypton, Xenon, Niton (1.73—1.79), bei den Halogenen (1.75—1.72), bei Sauerstoff (1.71), bei P, Sb und Bi (1.75—1.77); aber 1.86 wurde noch nicht erreicht. Von den Verbindungen nennen wir HCl (1.71), HBr (1.78), HJ (1.79), H_2O (1.71), H_2S und H_2Se (1.77), PH_3 (1.75), CS_2 (1.71), CH_4 (1.75), $H \cdot COH$ (1.97), während die 3 Quecksilberhalogenide, die ROTINJANZ untersuchte, 1.69 bis 1.71 liefern.

5. Zum Schlusse will ich auch noch darauf hinweisen, daß nicht nur aus den Dichten der Quecksilberhalogenverbindungen (s. § 1) sich $b_k = 150 \cdot 10^{-5}$ ergibt, sondern auch aus der Dichte des Quecksilbers selbst. Denn es folgt aus den Bestimmungen von DEWAR (1902), der bei $-188^\circ C$ für die Dichte 14.382 fand, sowie aus denen von MALLET, der für die Dichte bei -39° den Wert 14.193 angab, daß die Grenzdicke bei ungefähr -250° (darunter findet keine merkbare Volumenverminderung mehr statt) 14.46 betragen wird. 200.6 g Quecksilber nehmen dann einen Raum ein von $200.6 : 14.46 = 13.87$ ccm, d. h. $= 13.87 : 22412 = 61.9 \cdot 10^{-5}$ in normalen Einheiten. Dies ist also $b_0 = v_0$. Nun ist nach einer unserer Formeln $b_k : b_0 = 2 \gamma$, und demnach $b_k = 61.9 \cdot 10^{-5} \times 2.4 = 149 \cdot 10^{-5}$, völlig identisch mit dem Wert, den wir oben (§ 4) mit $p = 180$ Atm. gefunden haben. Wir können also mit sehr großer Sicherheit den Wert b_k des Quecksilbers zu $\pm 150 \cdot 10^{-5}$ annehmen.

Den Wert von D_k findet man aus der Formel $D_k = D_0 : 2(1 + \gamma) = 14.46 : 4.4 = 3.3$.

Zusammenfassend finden wir demnach die folgenden wahrscheinlichen Werte für Quecksilber:

$$\left. \begin{aligned} T_k &= 1172^\circ \text{ abs. } (\pm 900^\circ C); p_k = 180 \text{ Atm.}; d_k = \pm 3.3 \\ b_k &= 149 \cdot 10^{-5}; \sqrt{a_k} = 10.74 \cdot 10^{-2}; 2\gamma = b_k : b_0 = 2.4; f_k = \pm 6.4 \\ T_k : T_s &= 1.86; T_k : T_{tr} = 5.0. \end{aligned} \right\}$$

Diese Werte sind recht sicher; die kritische Temperatur liegt — wenn man die Dampfdruckmessungen zwischen 500° und 880° in Betracht zieht — noch ungefähr 100° niedriger als ich 1916 berechnet hatte, und nur 20° höher als die höchste Temperatur, bei der CAILLETET und seine Mitarbeiter ihre Dampfdruckmessungen ausgeführt haben.

Daß es bei niederen Temperaturen den Anschein hat, als ob die kritische Temperatur von Quecksilber viel höher liegt (wie u. a. KÖNIGSBERGER und BENDER meinten), kommt davon, daß die Ausdehnung des flüssigen Quecksilbers bei diesen Temperaturen (0° — $300^\circ C$) anormal klein ist. Aber dies muß noch unbekannten, störenden Umständen (Assoziation z. B.) zugeschrieben werden. Ebenso, wie man aus der anormalen Ausdehnung von Wasser in der Nähe von $4^\circ C$ (und noch weit

darüber) oder der des Heliums (bei dem auch eine maximale Dichte festgestellt wurde) ganz falsche kritische Werte ableiten kann, ebenso ist dies beim Quecksilber möglich. Wir kommen hierauf später noch zurück.

B. Phosphor.

1. SMITS (Ber. d. Amst. Akad. v. 17. Okt. 1914, 18. Jan. 1915; *Zeitschr. phys. Chem.* **88** [1914], **91** [1916]) extrapolierte aus den von ihm selbst bestimmten Dampfdrücken des flüssigen Phosphors zwischen 169° und 634° für den kritischen Druck — unter Annahme des für die kritische Temperatur des Phosphors gefundenen Wertes 695° C — den Wert 82.2 Atm. Es ist aber leicht zu zeigen, daß dieser Wert zu niedrig ist.

Berechnet man nämlich aus der Dampfdruckformel $\log \frac{p_k}{p} = f \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right)$ mit $T_k = 695 + 273.1 = 968.1$ die Werte von f bei den verschiedenen Temperaturen, dann findet man mit $p_k = 80$ bzw. 90 Atm.:

$t =$	169.0°	210.0°	252.0°	298.6°	355.7°	409.3°	504°	550°	593°	634° C.
$p =$	0.04	0.20	0.54	1.38	3.88	(7.36)	23.2	33.0	44.2	58.6 Atm.
$\log \frac{p_k}{p} =$	3.3010	2.6021	2.1707	1.7632	1.3143	1.0362	0.5376	0.3846	0.2577	0.1352
$\frac{p_k}{p} =$	3.3522	2.6532	2.2218 ⁵	1.8144	1.3654	1.0874	0.5887 ⁵	0.4357	0.3088	0.1863
$\frac{T_k}{T} - 1 =$	1.1898	1.0039	0.8437	0.6934	0.5396	0.4187	0.2458	0.1762	0.1178	0.0672
$f =$	2.77	2.59	2.57	2.54	2.44	(2.47)	2.19	2.18	2.19	2.01
	2.82	2.64	2.63	2.62	2.53	(2.60)	2.40	2.47	2.62	2.77
							(Min.)			

Hieraus sieht man deutlich, daß die erste Reihe von Werten, die $p_k = 80$ Atm. entsprechen, nicht richtig sein kann. Denn alsdann würde f von dem Werte 2.77 bei 169 beständig abnehmen bis an die kritische Temperatur, wo der Wert sogar < 2 werden würde. Indessen ist doch bekannt, daß f stets ein Minimum durchläuft bei $T =$ ungefähr 0.7 bis 0.8 T_k , um später wieder bis T_k zuzunehmen. Man sieht leicht, daß auch bei $p = 82$ Atm. die Abnahme bis T_k noch nicht aufgehört hat, und daß erst bei 90 Atm. ein gehöriger und möglicher Verlauf von f erzielt wird. Eine genauere Berechnung, von der gleich die Rede sein wird, hat mir gezeigt, daß der richtige Wert von p_k noch etwas höher liegt und etwa 95 Atm. beträgt — wenigstens wenn man an $T_k = 968.1$ festhält.

Daß SMITS einen zu niedrigen Wert für p_k extrapolierte, kommt daher, daß er für diese Extrapolation eine unrichtige Formel gebrauchte; eine Formel nämlich, die nur für Temperaturen, die von der kritischen weit ab liegen, gültig ist, und die daher nicht dazu dienen kann, um bis an die kritische Temperatur zu extrapolieren.

In der bekannten Gleichung von CLAPEYRON

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\lambda}{T \Delta v}$$

kann nur bei tiefen Temperaturen $\Delta v = v_2 - v_1$ durch v_2 ersetzt werden, indem man das Flüssigkeitsvolumen vernachlässigt, und nur bei tiefen Temperaturen kann $v_2 = RT:p$ gesetzt werden unter der Annahme, daß der Dampf dem Gesetz von BOYLE folgt, so daß nur ann die Formel übergeht in

$$\frac{d \log p}{dt} = \frac{\lambda}{RT^2},$$

worin λ die (totale) Verdampfungswärme darstellt. Nun nahm SMITS an — im Anschluß an viele andere Autoren, die noch immer meinen, daß diese Formel allgemein gültig ist, weil VAN'T HOFF u. a. diese Grenzformel stets bei Untersuchungen gebrauchen, wo die genannten Bedingungen erfüllt sind — daß die Formel mit $d \log p$ bis zur kritischen Temperatur gültig bleibt, wenn man nur voraussetzt, daß λ bis T_k linear mit der Temperatur abnimmt. Dies ist nun bei tieferen Temperaturen sicherlich sehr nahezu erfüllt, aber dicht bei T_k nimmt λ plötzlich schnell ab, um bei der kritischen Temperatur = 0 zu werden. Bei der von SMITS angenommenen linearen Abnahme würde aber λ bei T noch einen großen endlichen Wert haben!

Aber wir brauchen hierbei nicht still zu stehen, weil bei näherem Zusehen die ganze Formel — die lineare Abnahme von λ einbegriffen — nur für niedere Temperaturen gilt. Und damit entfällt dann auch von selbst die Richtigkeit der von SMITS ausgeführten Extrapolation.

Bei allen Temperaturen gilt aber die Dampfdruckformel von VAN DER WAALS, die in der Form:

$$\log p = (f + \log p_k) - \frac{f T_k}{T} \quad (a)$$

geschrieben werden kann, und worin f noch in geringem Maße von der Temperatur abhängig ist. Vergleicht man diesen Ausdruck mit der integrierten Formel $d \log p = \text{usw.}$, unter der Annahme von $\lambda = \lambda_0 - \varphi R T$, d. h. mit

$$\log p = C - \frac{\lambda_0}{RT} - \varphi \log T = C - \frac{(\lambda_0 : R) + \varphi T \log T}{T}, \quad (b)$$

dann ergibt sich, daß in der von SMITS gebrauchten Formel — die, wie wir wiederholen, nur bei relativ niedrigen Temperaturen gültig ist — die Konstante $C = f_0 - \log p_k$ sein wird, während $\lambda_0 = f_0 R T_k$ ist. Aber wenn auch die Form der letzten Formel sich der VAN DER WAALSSchen nähert, so wird doch bei höheren Temperaturen der Zähler des Ausdruckes mit $1/T$ nicht mehr in einfacher Beziehung zu λ stehen, weil λ sich bei T_k der 0 nähern wird, während der genannte Zähler endlich bleibt und in Wirklichkeit nach der VAN DER WAALSSchen Formel $= f T_k$ ist.

2. Unter Annahme der quadratischen Beziehung

$$f = f_k - \alpha \frac{T_k - T}{T_k} + \beta \frac{(T_k - T)^2}{T_k^2}$$

für das Stück der Dampfdruckkurve zwischen dem Minimum und der kritischen Temperatur berechnete ich aus den 4 Dampfdruckwerten bei 504° , 550° , 593° und 634° für die 4 unbekannten Größen α , β , f_k und p_k die Werte $\alpha = 11.71$, $\beta = 26.62$, $f_k = 3.77$, $p_k = 95.3$.

Indessen, weder die Werte $T_k = 968.1$, $p_k = 95$, noch selbst die mit dem niedrigeren Druck von 90 Atm., können uns befriedigen. Ohne Zweifel ist es so gut wie sicher, daß bei 695°C nach den Dichtebestimmungen von STOCK, GIBSON und STAMM (1912) der Phosphordampf sogar bei einem so niedrigen Druck wie 75 mm noch ganz normal $= P_4$ ist. Und a fortiori sollte dies zutreffen bei einem Drucke von 80 bis 90 Atm. (d. h. bei einem totalen Druck — Binnen- und Außendruck zusammen — von $f_k \times 80$ bis $90 = \pm 640$ bis 720 Atm.). Dasselbe folgt auch aus den Bestimmungen von PREUNER und BROCKMÜLLER (*Zeitsch. phys. Chem.* 81 [1912], 159).

Aus der Formel $b_k = R T_k : 8 p_k$ würde nun mit $T_k = 968.1$, $p_k = 95.3$ für b_k der Wert $465 \cdot 10^{-5}$ folgen, und mit $p_k = 90$ der Wert $492 \cdot 10^{-5}$. Beide sind höchstwahrscheinlich zu niedrig, da $4 \times 140 = 560 \cdot 10^{-5}$ zu erwarten war.

Der einzige Ausweg hieraus ist die Annahme, daß die durch WAHL bestimmte kritische Temperatur ungefähr 20° bis 25° zu hoch gefunden wurde, und daß 675° bis 670° vielleicht die richtige Temperatur ist.

Wiederholt man nun die oben angedeutete Berechnung (mit $f = f_k - a$ usw.) bei verschiedenen Werten von T_k , so findet man

$T_k = 695^\circ \text{C}$	$a = 11.71$	$\beta = 26.62$	$f_k = 3.77$	$p_k = 95.3$	$b_k = 465$
680° „	10.31	25.80	3.48 ^s	83.6	522
670° „	9.40	25.26	3.31	77.1	560

Nur der letzte Wert von T_k , nämlich 670°, gibt mit dem entsprechenden Wert von $p_k = 77.1$ Atm. einen zulässigen Wert von b_k . Da aber dieser Wert bei Phosphor nicht mit völliger Sicherheit bekannt ist, so muß möglicherweise ein dazwischenliegender Wert, etwa 675° C, angenommen werden. Der Wert von p_k würde dann ungefähr 80 Atm. werden, und $b_k =$ reichlich $540 \cdot 10^{-5}$. Mit einem um 2% niedrigeren Wert, also 948.7° abs. = 675.6° C an Stelle von 968.1 abs., und mit $p_k = 80$ Atm. wird man bei denselben 10 Temperaturen wie in § 1 für f die nachfolgenden Werte finden.

$\log \frac{p_k}{p}$	3.3010	2.6021	2.1707	1.7632	1.3143	1.0362	0.5376	0.3846	0.2577	0.1352
$\frac{T_k}{T} - 1$	1.1460	0.9638	0.8068	0.6595	0.5088	0.3903	0.2209	0.1527	0.0954	0.0459
f	2.88	2.70	2.69	2.67	2.58	2.65	2.43	2.52	2.70	2.95
							(Min.)			

Der von SMITS noch zwischen den beiden Beobachtungsreihen mit Mühe bestimmte Wert bei 409.3° fällt, wie zu erwarten war, einigermaßen aus dem Rahmen. Man findet nämlich 2.65 an Stelle von 2.50 etwa; aber die übrigen Werte bilden alle in der Tat eine zusammenhängende Reihe, so daß der flüssige weiße Phosphor mit vollkommener Sicherheit als metastabile Fortsetzung des flüssigen roten Phosphors unter den Tripelpunkt bei 589.5° angesehen werden kann, was durch SMITS unwiderlegbar bewiesen ist.

Für die kritischen Daten des Phosphors haben wir also mit einiger Wahrscheinlichkeit:

$$T_k = \pm 948.1^\circ \text{ abs.} = 675^\circ \text{ C}; \quad p_k = \pm 80 \text{ Atm.}$$

Der Wert von f wird sich dann bei T_k an 3.4 (mit Nep. log 7.8) annähern. Für b_k findet man $542 \cdot 10^{-5}$, also $135 \cdot 10^{-5}$ pro Gr.-Atom¹; und für $a_k = R T_k \times (27 : 8 \lambda) \times b_k$ mit $\lambda = 0.955$ ($\gamma = 1.09$; vgl. auch IV, S. 114) den Wert 0.0665, so daß $\sqrt{a_k} = 25.8$ wird, also für 1 Grammatom $6.45 \cdot 10^{-2}$.

Der für f_k gefundene Wert 7.8 ist etwas niedriger als der aus $f_k = 8 \gamma$ berechnete, nämlich 8.7 oder mit gew. Log. 3.8.

Das Minimum liegt bei $(T_k - T) : T_k = a : 2 \beta = 0.193$, also bei $T = 0.81 T_k$, oder 183° niedriger als T_k , d. h. bei 492° C — nur wenig unter 504° C. Und dieser Minimumwert von f wird offenbar $= f_k - (a^2 : 4 \beta) = 3.40 - (97.12 : 102.1) = 2.45$ sein. Wir fanden oben mit dem dort etwas zu niedrig angenommenen Wert 80 Atm. für p_k (es entspricht 675.6° nämlich 80.7 Atm.) den etwas geringeren Wert 2.43.

¹ Aus den kritischen Daten von PH_3 würde mit $H = 34$ sogar 131 folgen. (Vgl. I, S. 69.) Aber diese Daten sind vielleicht auch nicht vollständig zuverlässig.

Fontantvent sur Clarens (Schweiz), März 1917.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1917.