Die Fundamentalwerte der Größen b und $\sqrt{a}$ verschiedener Elemente in Verbindung mit dem periodischen System.

V. Die Elemente der Kohlenstoff- und Titangruppe.

Von J. J. VAN LAAR.¹

A. Die Kohlenstoffgruppe.

1. Für die Berechnung der kritischen Daten und der daraus sich ergebenden Werte von a und b bieten die Elemente dieser Gruppe im ganzen nur wenig Anhaltspunkte. Beim Kohlenstoff ist sogar die Lage des Schmelzpunktes noch unvollkommen bekannt; bei den anderen Elementen fehlt die sichere Kenntnis ihres Siedepunktes. Doch gibt gerade diese Gruppe — wenn man sich auch oftmals mit einer rohen Schätzung begnügen muß — eine schöne Bestätigung der von mir in den früheren Mitteilungen aufgedeckten Tatsache, daß die Werte von $\sqrt{a}$ bei Elementen, die (wenigstens bei hoher Temperatur) in einzelnen Atomen und nicht in Molekeln (zum Teil dissoziiert oder nicht) auftreten, plötzlich sehr viel höher werden als die normalen Restwerte bei Verbindungen.

Zuerst fanden wir diese Erscheinung bei Antimon und Wismut, wo $\sqrt{a_k}$ (per Grammatom) anstatt der normalen Restwerte 9 bzw. $11 \cdot 10^{-2}$ die stark erhöhten Werte 32.5 und $36 \cdot 10^{-2}$ besaß. Bei anderen Elementen, wie Arsen, Selen und Tellur, war der Wert von $\sqrt{a_k}$ nur zum Teil erhöht, indem die Elemente bei der kritischen Temperatur nur teilweise in einzelne Atome dissoziiert sind.

Bei der Kohlenstoffgruppe nun findet man für $\sqrt{a_k}$ Werte, die zwischen 32 und $40 \cdot 10^{-2}$ liegen, so daß alle diese Elemente in Form einzelner Atome auftreten; denn die Restwerte von $\sqrt{a_k}$, die in Verbindungen gelten würden, sind viel niedriger, nämlich zwischen 3 und $11 \cdot 10^{-2}$.

2. Kohlenstoff. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch, wahrscheinlich bei 4200° abs. Vielleicht ist dies nur der Sublimationspunkt bei 1 Atm. Druck. Nach den interessanten Versuchen von LUMMER, über die in einer bei Vieweg erschienenen Schrift: „Verflüssigung der Kohle“ berichtet wurde², schmilzt nämlich der Kohlenstoff bei gewöhnlichem Druck (s. u. a. S. 64—65) nach zuverlässigen spektrometrischen Bestimmungen bei genau 4200° abs. Obgleich der Inhalt der genannten Schrift in physikalisch-chemischer Beziehung ziemlich verwirrt und undeutlich ist, und aus dem für andere Drucke Mitgeteilten nur wenig zu verwerten ist, so scheint doch diese eine Tatsache — nämlich $T_s = 4200^\circ$ — ziemlich festzustehen. Dann liegt aber die kritische Temperatur sicher nicht unter 6000 bis 7000° abs., und es muß $\sqrt{a_k}$ mindestens $= 32 \cdot 10^{-2}$ sein, wenn $b_k = 100 \cdot 10^{-5}$ ist, wie wir bereits früher (in I) gefunden haben.

Denn es liefert die Formel

$$R T_k = \frac{8}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k},$$

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

² Sammlung Vieweg, Heft 9/10, 1914.

worin (s. frühere Mitteilungen) der Faktor λ bei einer Temperatur von 6470° (s. unten), wo $\gamma = 2.11$, den Wert 0.781 hat, so daß mit $R = 1.273.09$

$$T_k = 80.915 \times 0.781 \frac{a_k}{b_k} = 63.19 \frac{a_k}{b_k}$$

wird, alsdann:

$$T_k = 63.19 \times \frac{1024 \cdot 10^{-4}}{10 \cdot 10^{-4}} = \underline{6470^\circ \text{ abs.}}$$

Wir erinnern hier daran, daß der Faktor $\lambda = \frac{27}{8\gamma - 1} \left(\frac{\gamma}{\gamma + 1} \right)^3$ ist, worin γ der reduzierte Richtungskoeffizient der gedachten geraden Verbindungslinie zwischen D_k und $\frac{1}{2}D_0$ in einem D - T -Diagramm darstellt.¹

Es ist nun die Frage, ob der Wert von γ auf anderem Wege einigermaßen bestätigt wird. Wir leiteten früher ab, daß $b_k : b_0 = 2\gamma$ ist (s. S. 62). Da b_k in sogenannten „normalen“ Einheiten ausgedrückt ist, so muß der Wert von b_k noch mit 22412 multipliziert und durch das Atomgewicht A geteilt werden, um b_k in ccm/g zu erhalten. Da nun $b_0 = v_0 = 1 : D_0$, so wird

$$2\gamma = \frac{b_k \times 22412 \times D_0}{A},$$

so daß D_0 berechnet werden kann aus

$$D_0 = \frac{2\gamma \times A}{b_k \times 22412},$$

worin (s. auch S. 65) 2γ genähert berechnet werden kann aus der Formel

$$\underline{2\gamma = 1 + 0.04 \sqrt{T_k}}.$$

Für 2γ berechnen wir so den Wert $2\gamma = 1 + 0.04 \times 80.4 = \underline{4.22}$, so daß γ den hohen Wert 2.11 hat. (Bei „gewöhnlichen“ Stoffen mit einer kritischen Temperatur von ungefähr 400° — 625° abs. [125° — 350° C] findet man dafür den Wert 0.9—1). Für alle anderen Elemente der Kohlenstoffgruppe werden wir für 2γ Werte finden, die zwischen 4 und 3 liegen.

Wir erhalten demnach:

$$D_0 = \frac{4.22 \times 12}{100 \cdot 10^{-6} \times 22412} = \frac{50.6}{22.4} = \underline{2.26 \text{ (berechnet)}}.$$

Nun ist beim Graphit — bei höheren Temperaturen gehen alle Kohlenstoffformen in Graphit über, und dieser ist demnach bei T_k die einzige stabile Form — nach verschiedenen Angaben bei gewöhnlicher Temperatur $D = 2.10$ — 2.25 . So gibt unter anderen MOISSAN an 2.10—2.25, MEYER 2.14—2.25; für künstlichen Acheson-Graphit hat LE CHATELIER gefunden 2.255. Der von uns berechnete Wert für die Grenzdichte D_0 stimmt demnach ausgezeichnet mit dem experimentell gewonnenen Wert bei gewöhnlicher Temperatur überein, der nur wenig niedriger sein wird.

Der Wert von p_k wird jetzt gefunden aus

$$p_k = \frac{1}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k},$$

worin $\lambda = 0.781$ (s. oben). Demnach ist mit $\sqrt{a_k} = 32 \cdot 10^{-2}$ und $b_k = 10 \cdot 10^{-4}$:

$$p_k = 0.0289 \times \frac{1024 \cdot 10^{-4}}{100 \cdot 10^{-8}} = \underline{2970 \text{ Atm.}}$$

¹ Vgl. hierüber meine Abhandlungsserie in den Berichten vom 26. März, 23. April, 29. Mai und 26. Sept. 1914, S. 808, 924, 1047 und 451; besonders I. Weiter diese Zeitschrift S. 57ff.

Aus der Formel $\log^{10} \frac{p_k}{p_s} = f_s^{10} \left(\frac{T_k}{T_s} - 1 \right)$

folgt dann bei $T_s = 4200^\circ$ (T_s ist eigentlich der Siedepunkt, stellt hier jedoch wahrscheinlich den Sublimationspunkt bei 1 Atm. vor) und $p_s = 1$:

$$3.473 = f_s^{10} \left(\frac{6470}{4200} - 1 \right),$$

woraus sich ergibt $f_s^{10} = 3.473 : 0.540 = 6.43$, d. h. $f_s = 6.43 \times 2.303 = 14.8$. Dieser Wert ist sehr wohl möglich, da nach einer unserer Formeln (s. S. 63) $f_k = 8\gamma$, wenn a und b bei T_k unabhängig von T sind, so daß $f_k = 16.9$ wäre. Und f_s ist stets etwas kleiner als f_k .

Ist T_k in Wirklichkeit $= 6470^\circ$ abs., dann würde $T_k : T_s$ bei Kohlenstoff $= 1.54$ sein.

3. Silicium. Nehmen wir hier $\sqrt{a_k} = 34 \cdot 10^{-2}$ an, dann wird mit $\lambda = 0.816$ ($2\gamma = 3.81$, s. unten) und $b_k = 155 \cdot 10^{-5} = 15.5 \cdot 10^{-4}$:

$$T_k = \frac{66.03 \times 1156}{15.5} = 4920^\circ \text{ abs.}$$

Da der Schmelzpunkt nach DOERING (1906) bei $1426^\circ \text{ C} = 1699^\circ \text{ abs.}$ liegt (98.9% Si), so würde $T_k : T_s = 2.90$ sein.

Wiederholen wir die Kontrollberechnung von oben (§ 2), dann folgt, da $2\gamma = 1 + 0.04 \times 70.2 = 3.81$ ist:

$$D_0 = \frac{3.81 \times 28.3}{155 \cdot 10^{-5} \times 22412} = \frac{107.8}{34.74} = 3.10 \text{ (berechnet).}$$

Dieser Wert scheint etwas zu hoch, da bei gewöhnlicher Temperatur für Silicium Werte in der Nähe von 2.50 gefunden worden sind (WÖHLER gibt 2.49 an; in dem Buch von RUDOLF über das periodische System findet man 2.48; usw.), aber diese älteren Werte sind vielleicht zu niedrig.

Mit $\lambda = 0.816$ (s. oben) findet man für p_k :

$$p_k = \frac{0.0302 \times 1156 \cdot 10^{-4}}{24025 \cdot 10^{-8}} = 1450 \text{ Atm.}$$

Nimmt man für das Verhältnis $T_k : T_s$ den Wert 1.6 an, dann würde T_s (der Siedepunkt) ungefähr 3080° abs. sein. Die Angabe von v. WARTENBERG (1902), nämlich $> 1205^\circ \text{ C}$, ist — da der Schmelzpunkt ja erst bei 1426° C liegt — demnach wohl etwas euphemistisch.

Es würde $T_s = 3100^\circ$ der Wert $f_s^{10} = 3.161 : 0.6 = 5.27$ und also $f_s = 12.1$ entsprechen. Für f_k kann erwartet werden $f_k = 8\gamma = 15.2$.

4. Germanium. Mit $\sqrt{a_k} = 36 \cdot 10^{-2}$ finden wir ($\lambda = 0.835$, da $2\gamma = 3.58$ ist), da $b_k = 210 \cdot 10^{-5}$ ist:

$$T_k = \frac{67.56 \times 1296}{21.0} = 4170^\circ \text{ abs.}$$

Der Schmelzpunkt liegt nach BILTZ (1911) bei $958^\circ \text{ C} = 1231^\circ \text{ abs.}$, so daß hier $T_k : T_s = 3.39$ sein würde.

Für 2γ findet man $2\gamma = 1 + 0.04 \times 64.6 = 3.58$, so daß wir berechnen:

$$D_0 = \frac{3.58 \times 72.5}{210 \cdot 10^{-5} \times 22412} = \frac{259.6}{47.07} = 5.52 \text{ (berechnet).}$$

Von WINKLER ist bei 20° C gefunden worden 5.47, so daß die Übereinstimmung wiederum bemerkenswert ist.

Für p_k berechnen wir ferner:

$$p_k = \frac{0.0309 \times 1296 \cdot 10^{-4}}{441 \cdot 10^{-8}} = \underline{910} \text{ Atm.}$$

Mit $T_k : T_s = 1.6$ würde man für T_s ungefähr 2600° abs. finden. In RUDORF ist angegeben $T_s > 1300^\circ \text{C}$. Hier gilt eine entsprechende Bemerkung wie beim Silicium.

Für f_s^{10} berechnet man $2.959 : 0.6 = 4.93$, demnach $f_s = \underline{11.4}$, während $f_k = \underline{14.3}$ sein wird.

5. Zinn. Nehmen wir $\sqrt{a_k}$ wieder 2 Einheiten höher an, nämlich $\sqrt{a_k} = \underline{38} \cdot 10^{-2}$, so berechnen wir mit $b_k = \underline{265} \cdot 10^{-5}$, $2\gamma = 3.44$ (s. unten), $\lambda = 0.847$:

$$T_k = \frac{68.54 \times 1444}{26.5} = \underline{3730} \text{ abs.}$$

GULDBERG berechnete seinerzeit (1887) aus verschiedenen Angaben den zu niedrigen Wert 3000° abs.

Für 2γ findet man $1 + 0.04 \times 61.1 = \underline{3.44}$, und demnach wird:

$$D_0 = \frac{3.44 \times 118.7}{265 \cdot 10^{-5} \times 22412} = \frac{408.3}{59.4} = \underline{6.87} \text{ (berechnet).}$$

Bei -163.4° ist von COHEN und OLIE (*Zeitschr. phys. Chem.* **71** [1909], 400) gefunden worden für weißes Zinn 7.35 und für graues Zinn 5.77. Der von uns berechnete Wert liegt dicht bei dem von weißem (tetragonalem) Zinn, das bei höheren Temperaturen stabil ist. Für die Dichte des oberhalb 161° stabilen rhombischen Zinns wurde von TRECHMANN (1880) 6.5 bis 6.6 gefunden. Unser Wert 6.9 liegt demnach zwischen dem von tetragonalem (7.3) und rhombischen Zinn (6.6).¹

Und jetzt die von GREENWOOD (*Zeitschr. phys. Chem.* **76**, 484) im Jahre 1911 ausgeführten Dampfdruckbestimmungen. Berechnen wir jedoch zuerst den vermutlichen Wert des kritischen Druckes.

Hierfür finden wir:

$$p_k = \frac{0.0314 \times 1444 \cdot 10^{-4}}{702.25 \cdot 10^{-8}} = \underline{650} \text{ Atm.}$$

Da GREENWOOD für den Siedepunkt $2270^\circ \text{C} = 2543^\circ$ abs. fand, so würde das Verhältnis $T_k : T_s = 1.47$ sein, was m. E. zu niedrig ist, so daß entweder die kritische Temperatur noch höher als 3700° liegt, oder daß die von GREENWOOD bestimmte Siedetemperatur zu hoch angegeben ist (oder der Dampfdruck bei dieser Temperatur zu niedrig); im Zusammenhang mit den für Blei gefundenen Verhältnissen ist das letzte durchaus nicht unwahrscheinlich. Wäre 2543° richtig, dann würde für T_k ein Wert von ungefähr $2543 \times 1.6 = 4100^\circ$ abs. zu erwarten sein, wodurch dann auch $\sqrt{a_k}$ von $38 \cdot 10^{-2}$ auf $40 \cdot 10^{-2}$ erhöht werden müßte.

Ist der von uns berechnete Wert 3730° richtig, dann wird das Verhältnis $T_k : T_s = 3730 : 505 = \underline{7.4}$, was sehr hoch ist; mit $T_k = 4100^\circ$ (oder noch höher) würde dies Verhältnis sogar 8 bis 9 werden.

¹ Nimmt man die Dichte von flüssigem Zinn bei seinem Schmelzpunkt, nämlich 6.99 (VICENTINI und OMODEI, 1888), als Maßstab an, dann würde D_0 sicher > 7 zu erwarten sein. Aber man vergißt dann, daß die feste rhombische Modifikation, welche bei ihrem Schmelzpunkt (232°) die Dichte 7.2 hat, bei gewöhnlicher Temperatur die viel geringere Dichte 6.5—6.6 besitzt. Auch in der flüssigen Phase sind demnach bei abnehmender Temperatur anormale Dichteänderungen zu erwarten, wenn diese Phase unterhalb ihres Schmelzpunktes verwirklicht werden könnte.

Die Dampfdruckbestimmungen von GREENWOOD gaben die folgenden Werte.

$$\begin{array}{ccc} T = 2243^{\circ} & | & 2373^{\circ} & | & 2543^{\circ} \text{ abs.} \\ p = 0.133 & | & 0.345 & | & 1 \text{ Atm.} \end{array}$$

Aus der bekannten Formel

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

findet man jedesmal aus zwei aufeinanderfolgenden Messungen (zwischen denen dann f als konstant angenommen wird):

$$f + \log p_k = \frac{T_2 \log p_2 - T_1 \log p_1}{T_2 - T_1},$$

wonach denn weiter $f T_k$ aus $f T_k = T(f + \log p_k) - T \log p$ berechnet werden kann. Auf diese Weise finden wir aus

$$\begin{array}{ccc} \log^{10} p = 0.12385 (-1) & | & 0.53782 (-1) & | & 0 \\ T \log^{10} p = 277.8 - 2243 & | & 1276 - 2373 & | & 0 \end{array}$$

$f^{10} + \log^{10} p_k = 6.681$ und 6.453 ; $f^{10} T_k = 16950$ und 16410 . (GREENWOOD berechnet statt dessen die zu niedrigen Werte $29 : 4.571 = 6.344$ und $73900 : 4.571 = 16167$.)

Mit $p_k = 650$ Atm., $\log^{10} p_k = 2.813$ wird also f^{10} bzw. $= 3.868$ und 3.640 , woraus dann für T_k folgt 4380 und 4510 , im Mittel 4450 . Und sogar eine merkliche Änderung des angenommenen Wertes von p_k hat hierauf nur wenig Einfluß.

Der Wert von f_s^{10} liegt hier also in der Nähe von 3.75 , d. h. f_s in der von 8.6 . Dieser Wert scheint uns zu niedrig zu sein, da bereits der kritischen Temperatur $T_k = 3730^{\circ}$ $2\gamma = 3.44$ entspricht, so daß dann $f_k = 13.8$ wäre. Und mit 4500° würde $2\gamma = 3.7$ sein, d. h. $f_k = 14.8$. Alles weist darauf hin, daß der von GREENWOOD bestimmte Siedepunkt zu hoch, oder eher die Dampfdrucke zu niedrig angegeben sind.

Halten wir an dem von uns berechneten Wert $T_k = 3730^{\circ}$ fest, dann würde mit $T_k : T_s = 1.6$ der richtige Siedepunkt $T_s = 2330^{\circ}$ abs. sein, anstatt 2543° abs., wie GREENWOOD angibt, während der Wert von f_s^{10} dann $= 4.69$, d. h. $f_s = 10.8$ sein würde.

6. Blei. Nehmen wir hier $\sqrt{a_k} = 40 \cdot 10^{-2}$ an, und $b_k = 320 \cdot 10^{-5}$ (wieder 55 Einheiten höher als beim Zinn, obwohl dies aus Mangel an Verbindungen mit bekannter kritischer Temperatur und Druck nicht kontrolliert werden kann), dann wird mit $2\gamma = 3.35$, $\lambda = 0.855$:

$$T_k = \frac{69.16 \times 1600}{82.0} = 3460^{\circ} \text{ abs.}$$

Der Wert von 2γ ist dann $= 1 + 0.04 \times 58.8 = 3.35$, und man findet für D_0 :

$$D_0 = \frac{3.35 \times 207.2}{320 \cdot 10^{-5} \times 22412} = \frac{694.2}{71.72} = 9.68 \text{ (berechnet).}$$

Bei gewöhnlicher Temperatur ist gefunden worden $D = 11.4$, so daß 9.7 ungefähr 15% zu niedrig wäre — wenn nicht hier, wie beim Zinn, das Blei bei niedriger Temperatur in eine weniger dichte Form übergeht. Die Untersuchungen von COHEN und von HELDERMAN (*Zeitschr. phys. Chem.* **74** [1910], 202, und **89** [1915], 733) wiesen bereits auf das Bestehen von wahrscheinlich mehr als zwei allotropen Formen hin.

Für den kritischen Druck finden wir:

$$p_k = \frac{0.0317 \times 1600 \cdot 10^{-4}}{1024 \cdot 10^{-8}} = \underline{490 \text{ Atm.}}$$

Der Siedepunkt ist von GREENWOOD (1911) zu $1525^\circ \text{C} = 1798^\circ \text{abs}$ gefunden worden; v. WARTENBERG (1908) gab $1580^\circ \text{C} = 1853^\circ \text{abs. an}$. Die beiden Zahlen weichen nicht viel voneinander ab; nimmt man den Mittelwert $T_s = 1825^\circ \text{abs.}$ als richtig an, dann wird $T_k : T_s = 1.90$, was sehr hoch ist; es wird ferner $f_s^{10} = 2.68 : 0.9 = 2.99$, d. h. $f_s = \underline{6.9}$, während $f_k = 8 \gamma = \underline{13.4}$ zu erwarten ist. Der Wert von f_s würde also viel zu niedrig ausfallen. Und da $T_{tr} = 327.3^\circ \text{C} = 600.4^\circ \text{abs.}$, so würde $T_k : T_{tr} = \underline{5.76}$ werden. Vielleicht ist die kritische Temperatur etwas zu hoch angenommen. Aus den Dampfdruckbestimmungen von GREENWOOD würde für T_k eine Temperatur von etwas unter 3000° folgen. Aber dann dürfte b_k nicht $= 320 \cdot 10^{-5}$ sein, sondern müßte nochmals 55 Einheiten höher angenommen werden, also $b_k = \underline{375 \cdot 10^{-5}}$. Angesichts der nach dem Zinn dazwischengeschobenen Cer-Tantalperiode ist das vielleicht nicht unwahrscheinlich. Wir hätten dann mit $2 \gamma = 3.19$, $\lambda = 0.868$ für T_k den Wert $70.23 \times 1600 : 37.5 = \underline{3000^\circ \text{abs.}}$ bekommen, in völliger Übereinstimmung mit den Versuchen von GREENWOOD. Aber für D_0 würde man dann einen noch niedrigeren Wert berechnen, nämlich $660.9 : 84.05 = 7.86$. Der Wert von p_k wäre $= 0.0321 \times 1600 \cdot 10^{-4} : 1406.25 \cdot 10^{-8} = \underline{370 \text{ Atm.}}$ geworden, während die beiden Verhältnisse $T_k : T_s$ und $T_k : T_{tr}$ bzw. $\underline{1.64}$ und $\underline{5}$ gefunden würden.

Die Bestimmungen von GREENWOOD ergaben nun das folgende.

$T = 1588^\circ$	1683°	1798°	2143°	2373° abs.
$p = 0.138$	0.350	1.0	6.3	11.7 Atm.
$\log^{10} p = 0.13988 (-1)$	0.54407 (-1)	0	0.79934	1.06819
$T \log^{10} p = 222.1 - 1588$	915.7 - 1683	0	1713	2535

Eine Berechnung wie beim Zinn liefert zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Messungen:

$$\begin{array}{cc|cc} f^{10} + \log^{10} p_k = 6.301 & 6.672 & 4.965 & 3.573 \\ f^{10} T_k = 11372 & 11996 & 8927 & 5944 \end{array}$$

Aus den beiden zuletzt berechneten Werten für $f^{10} + \log^{10} p_k$ und $f^{10} T_k$ ergibt sich die Unzuverlässigkeit von GREENWOODs Dampfdruckbestimmungen, besonders für Temperaturen oberhalb 2000°abs. (ebenso also wie beim Zinn). Da $\log^{10} p_k = 2.69 - 2.57$, also im Mittel 2.63 beträgt, so würde aus den letzten Bestimmungen folgen $f^{10} = 2.34 - 0.94$, was unmöglich ist. Und nimmt man umgekehrt für f^{10} den wahrscheinlichen Wert 4 an, dann würde aus den angeführten Bestimmungen für T_k der viel zu niedrige Wert $2200^\circ - 1500^\circ \text{abs.}$ folgen. Wir müssen demnach sowohl bei Blei wie beim Zinn die Dampfdruckbestimmungen oberhalb 2000° als unrichtig verwerfen. Rechnet man nur mit den Zahlen unter 2000° , so findet man mit $\log^{10} p_k = 2.63$ die Werte $f^{10} = 3.67$ bzw. 4.04, die $T_k = 3100$ bzw. 2970° , im Mittel 3035°abs. liefern; dies steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem von uns berechneten Wert von T_k , nämlich 3000° , wenn $b_k = 375 \cdot 10^{-5}$ angenommen wird. Aber in schlechter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von T_k , nämlich 3460°abs. , bei Annahme von $b_k = 320 \cdot 10^{-5}$. Es ist in der Tat schwierig, hier eine Auswahl zu treffen; wir wissen nicht, inwieweit die Messungen von GREENWOOD unterhalb 2000° vertrauenswürdig sind. Daß indessen v. WARTENBERG für den Siedepunkt einen nur wenig ab-

weichenden Wert fand, ist ein Grund, um für den Siedepunkt den Mittelwert 1825° als ziemlich zuverlässig anzunehmen. Aber dann kann die kritische Temperatur auch nicht höher als 2900° bis 3100° sein (wenn man $T_k : T_s = 1.6-1.7$ annimmt). Halten wir also fest an dem Wert 3000° abs.¹, der erhalten wird mit $b_k = 375 \cdot 10^{-5}$, dann wird $T_k : T_s = 1.64$. Da $\log^{10} 370 = 2.57$ ist, so wird $f_s^{10} = 2.57 : 0.64 = 4.0$, d. h. $f_s = 9.2$, während für $f_k = 4 \times 2 \gamma$ der Wert 12.8 zu erwarten ist. (Aus den Messungen von GREENWOOD folgt mit $\log^{10} p_k = 2.57$ für f_s^{10} der Wert 3.73 bzw. 4.10, was sehr gut mit dem oben angegebenen Wert 4.0 übereinstimmt.)

7. Zusammenfassung. Vereinigen wir die oben für die Elemente der Kohlenstoffgruppe gefundenen Werte von $\sqrt{a_k}$, b_k , T_k , p_k usw. übersichtlich, so erhalten wir die folgende Tabelle.

	$\sqrt{a_k} \cdot 10^2$	$b_k \cdot 10^5$	T_k abs.	p_k Atm.	2γ	λ	D_0 ber.	D_0 gef.	T_s	T_{tr}	$\frac{T_k}{T_s}$	$\frac{T_k}{T_{tr}}$	f_s	f_k
C	32	100	6470	2970	4.22	0.781	2.26	2.255	4200	—	1.54	—	14.8	16.9
Si	34	155	4920	1450	3.81	0.816	3.10?	2.50	(3080)	1700	(1.6)	2.9	(12.1)	15.2
Ge	36	210	4170	910	3.58	0.835	5.52	5.47	(2600)	1230	(1.6)	3.4	(11.4)	14.3
Sn	38	265	3730 4450? (aus Gr.)	650	3.44	0.847	6.87	6.6 à 7.3	(2330) 2543? (Gr.)	505	(1.6)	7.4	(10.8)	13.8
Pb	40	(320) 375	3460? 3000 (aus Gr.)	490 370	3.35 3.19	0.855 0.868	9.68? 7.86?	11.4	1825	600	1.90? 1.64	5.8 5.0	6.9? 9.2	13.4 12.8

Für Blei haben wir sowohl die Werte angegeben, die $b_k = 320 \cdot 10^{-5}$ entsprechen, als auch diejenigen, welche mit $b_k = 375 \cdot 10^{-5}$ übereinstimmen.

B. Die Nebengruppe Titan, Zirkonium, Cer, Thorium.

8. Titan. Zum Schlusse wollen wir noch in Kürze die Nebengruppe des Titans betrachten. Hier fehlen die Versuchsdaten noch mehr, da wir selbst durch Verbindungen mit experimentell bestimmter kritischer Temperatur nicht über die vermutlichen Werte von b_k unterrichtet sind. Wir können deswegen nur so vorgehen, daß wir diese angenähert zwischen den entsprechenden Werten der Hauptgruppe annehmen. Auf diese Weise finden wir:

	Ti	Zr	Ce	Th
$b_k \cdot 10^5 =$	182.5	237.5	292.5	402.5
$\sqrt{a_k} \cdot 10^2 =$	35	37	39	41

Für Titan finden wir mit $2\gamma = 3.68$, $\lambda = 0.827$:

$$T_k = \frac{66.92 \times 1225}{18.25} = 4490^{\circ} \text{ abs.}$$

Hiernach wird $2\gamma = 1 + 0.04 \times 67.0 = 3.68$. Für D_0 berechnet man dann:

$$D_0 = \frac{3.68 \times 48.1}{182.5 \cdot 10^{-5} \times 22412} = \frac{177.0}{40.90} = 4.33 \text{ (berechnet).}$$

Gefunden wurde bei gewöhnlicher Temperatur 3.99 (amorph, 85.65%, d. h. 3.2% O_2 + 11.15% Eisen) von WEISS und KAISER (1910), und 5.17 (geschmolzen, 97.4%) von denselben. MOISSAN (1895) und MEIJER (1899)

¹ GULDBERG (1887) gibt auch für Blei den viel zu niedrigen Wert $T_k = 2000^{\circ}$ abs. an. Für Quecksilber dasselbe: 1000° abs., was ebenfalls zu niedrig ist.

fanden 4.87 (geschmolzen, 2^o/₀ C); HUNTER ermittelte schließlich 1910 den Wert 4.50 (100^o/₀). Der richtige Wert wird demnach in jedem Falle wohl zwischen 4 und 5 liegen, so daß der von uns berechnete Wert wiederum ziemlich gut stimmt.

Für den Schmelzpunkt ist von BURGESS und WALTENBERG (1914) 1795^o gefunden worden, von HUNTER (1910) 1800^o—1850^o. Nehmen wir rund 1800^o C = 2073^o abs. an, so wird $T_k : T_{tr} = \underline{2.17}$.

Für p_k endlich haben wir:

$$p_k = \frac{0.0306 \times 1225 \cdot 10^{-4}}{333.06 \cdot 10^{-3}} = \underline{1130 \text{ Atm.}}$$

9. Zirkon. Hier ist mit $2\gamma = 3.51$, $\lambda = 0.841$:

$$T_k = \frac{68.09 \times 1369}{23.75} = \underline{3920 \text{ abs.}}$$

Hieraus folgt dann $2\gamma = 1 + 0.04 \times 62.7 = \underline{3.51}$, so daß für D_0 sich berechnet:

$$D_0 = \frac{3.51 \times 90.6}{237.5 \cdot 10^{-5} \times 22412} = \frac{317.6}{52.72} = \underline{6.02 \text{ (berechnet)}}$$

Dies stimmt wieder ziemlich gut überein mit den experimentell gefundenen Werten, nämlich 5.95—6.39 (WEDEKIND und LEWIS, 1910), sowie 6.40 (WEISS und NEUMANN, 1910). Die erstgenannten Autoren arbeiteten mit pulverförmigem (96.5^o/₀) und geschmolzenem Zirkon (91.3—96.5^o/₀); die beiden letztgenannten mit beinahe reinem geschmolzenen Material (99.7—100^o/₀). Der von uns berechnete Wert scheint etwas zu niedrig zu sein. Vielleicht ist b_k zu hoch angenommen worden.

Für den Schmelzpunkt haben sowohl v. BOLTON (1910), wie auch WEDEKIND und LEWIS (1910) die außergewöhnlich hohe Temperatur 2350^o C (97^o/₀), d. h. 2623^o abs. gefunden, so daß dann $T_k : T_{tr} = \underline{1.50}$ wäre. Auch aus dieser zu niedrigen Zahl würde folgen, daß die kritische Temperatur infolge des zu hoch angenommenen Wertes von b_k zu niedrig berechnet ist.

Nimmt man für $b_k \cdot 10^5$ an Stelle von 237.5 den Wert 210 an, der auch für Germanium gilt, dann wird T_k ungefähr 4400^o, und es hebt sich das Verhältnis $T_k : T_{tr}$ von 1.5 auf 1.7, während die berechnete Grenzdicke etwas größer als 7 wird, also jetzt etwas zu groß.

Für p_k berechnet man:

$$p_k = \frac{0.0312 \times 1369 \cdot 10^{-4}}{564.06 \cdot 10^{-3}} = \underline{760 \text{ Atm.}}$$

10. Cer. Mit $2\gamma = 3.39$, $\lambda = 0.815$ berechnen wir:

$$T_k = \frac{68.86 \times 1521}{29.25} = \underline{3580^o \text{ abs.}}$$

Für 2γ folgt hieraus $2\gamma = 1 + 0.04 \times 59.8 = \underline{3.39}$, so daß wir erhalten:

$$D_0 = \frac{3.39 \times 140.25}{292.5 \times 22412} = \underline{7.25 \text{ (berechnet)}}$$

Gefunden wurde 6.92 (98^o/₀) von HIRSCH (1912), und 7.04 von MUTHMANN und WEISS (1904). Der berechnete Wert ist demnach vielleicht nur etwas zu hoch.

Da HIRSCH den Schmelzpunkt zu 635^o (98^o/₀), und MUTHMANN und WEISS ihn zu 623^o C fanden, so können wir den Mittelwert 629^o C = 902^o abs. als ziemlich zuverlässig annehmen, so daß $T_k : T_{tr} = \underline{3.97}$ wird.

Für p wird gefunden:

$$p_k = \frac{0.0315 \times 1521 \cdot 10^{-4}}{855.6 \cdot 10^{-8}} = \underline{560 \text{ Atm.}}$$

11. Thorium. Da 2γ sich = 3.17 ergibt, so daß $\lambda = 0.870$ ist, so folgt:

$$T_k = \frac{70.40 \times 1681}{40.25} = \underline{2940^\circ \text{ abs.}}$$

Dadurch wird 2γ in der Tat = $1 + 0.04 \times 54.2 = \underline{3.17}$, und wir finden für D_0 :

$$D_0 = \frac{3.17 \times 232.15}{402.5 \cdot 10^{-5} \times 22412} = \frac{735.9}{90.21} = \underline{8.16 \text{ (berechnet)}}$$

Dieser Wert stimmt ziemlich gut überein mit den älteren Dichtebestimmungen (1863), welche 7.7—7.8 ergaben — aber schlecht mit den späteren von NILSON (1882) und v. BOLTON (1908), die 11.0 und sogar 12.2 ergaben. Der Wert von b_k ist demnach vielleicht zu hoch angenommen.

Dies zeigt sich auch in dem Werte von $T_k : T_{tr}$. Für den Schmelzpunkt fand nämlich v. WARTENBERG (1910) 1700—1755° C. (Das Thorium enthielt nur 0.15% C.) Nehmen wir 1727° C an, also 2000° abs., so würde $T_k : T_{tr} = \underline{1.47}$ werden, was wiederum zu niedrig zu sein scheint. Es gilt also dasselbe wie beim Zirkon. Nehmen wir für b_k anstatt $402.5 \cdot 10^{-5}$ den Wert $375 \cdot 10^{-5}$ an, der auch für Blei gilt, dann wird T_k etwas höher und für D_0 ergibt sich dann ein Wert in der Nähe von 9.5, also noch immer zu niedrig.

Für p_k findet man schließlich:

$$p_k = \frac{0.0322 \times 1681 \cdot 10^{-4}}{1620 \cdot 10^{-8}} = \underline{330 \text{ Atm.}}$$

12. Zusammenstellung. Stellen wir auch hier die gefundenen Werte übersichtlich zusammen, so erhalten wir die folgende Tabelle.

	$\sqrt{a_k} \cdot 10^2$	$b_k \cdot 10^5$	T_k (abs.)	p_k (Atm.)	2γ	λ	D_0 (ber.)	D_0 (gef.)	$\frac{T_k}{T_{tr}}$
Ti	35	182.5 ?	4490	1130	3.68	0.827	4.33	4—5	2.2
Zr	37	237.5 ?	3920	760	3.51	0.841	6.02	6—6.4	1.5 ?
Ce	39	292.5 ?	3580	560	3.39	0.851	7.25	6.9—7.0	4.0
Th	41	402.5 ?	2940	330	3.17	0.870	8.16 ?	8—12	1.5 ?

13. Schluß. Aus allem Vorangegangenen folgt nun deutlich, daß für die Bestimmung der Elemente der Kohlenstoffgruppe (und der Titangruppe) die Werte der molekularen Anziehung $\sqrt{a_k} \cdot 10^{-2}$ sehr hoch genommen werden müssen, und zwar ansteigend von 32 bei Kohlenstoff bis zu 40 bei Blei. Diese Werte sind sehr viel höher als die Restanziehungen bei den Verbindungen dieser Elemente, welche zwischen 3 und 11 liegen, wie wir früher gezeigt haben (s. I—IV). Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß wir hier mit **freien Atomen** zu tun haben, welche eine so viel größere Anziehung offenbaren als die gebundenen Atome in der Molekel.

So ist z. B. beim Kohlenstoff, der von allen Seiten symmetrisch von Atomen oder Atomgruppen umringt ist, wie in CH_4 , CCl_4 , C_2H_6 usw., $\sqrt{a} = 0$. Beim doppelt gebundenem Kohlenstoff, wie in C_2H_4 , C_6H_6 , $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, findet man $\sqrt{a} = \underline{1.55 \cdot 10^{-2}}$, während man bei dreifach gebundenem

Kohlenstoff, wie in C_2H_2 (und auch in CO , CO_2 , CS_2 usw.), den vollen Restwert $\sqrt{a} = 3.1 \cdot 10^{-2}$ findet (s. I). Aber erst bei den freien Atomen des Elementes Kohlenstoff (C_1) erhält man den soviel — zehnmal — höheren Wert $\sqrt{a} = 32 \cdot 10^{-2}$.

Und an dieser Tatsache — die auch bei anderen Elementen zutrifft — können die kleinen Abweichungen zwischen Theorie und Versuch, die noch verbleiben, nichts ändern. Ob zum Schlusse der Wert 32 vielleicht durch 33, oder 40 durch 41 oder 42 ersetzt werden muß, das verändert an dem Vorstehenden nicht das mindeste. Und es ist bemerkenswert, daß auch die Elemente der Nebengruppe, Ti, Zr, Ce, Th, von denen so wenig bekannt ist, doch auf das deutlichste diese wichtige Tatsache bestätigen. Dieselbe fanden wir bereits bei Antimon und Wismut (s. IV) mit $\sqrt{a_k} = 32.5$ und $36 \cdot 10^{-2}$ unwiderlegbar ausgesprochen.

Die Werte von b_k scheinen dieselben zu sein wie die, welche auch aus ihren Verbindungen berechnet werden, was man von vornherein erwarten konnte.

In der folgenden Abhandlung hoffe ich die äußerst wichtigen Elemente der Alkalimetallgruppe zu behandeln.

Fontantvent sur Clarens (Schweiz), Mai 1917.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1917.