Arbeiten aus dem Gebiet hoher Temperaturen. XV.

Die Dampfdrucke der Alkalifluoride.

VON OTTO RUFF, GERHARD SCHMIDT UND SUSANNE MUGDAN.

Mit 2 Figuren im Text.

In der XIII. Arbeit dieser Reihe¹⁾ haben RUFF und MUGDAN über die Dampfdrucke der Alkalichloride, -bromide und -jodide berichtet, und einen ähnlichen Bericht auch über diejenigen der Alkalifluoride in Aussicht gestellt. Im Nachstehenden teilen wir nun das Ergebnis der schon im vergangenen Jahr abgeschlossenen Versuche mit, obwohl inzwischen auch Herr v. WARTENBERG und SCHULZ die Dampfdrucke der Alkalifluoride gemessen haben.²⁾ Es berechtigt uns dazu die Verschiedenheit der Arbeitsweisen und der Umstand, daß die Messungen an Natrium- und Lithiumfluorid mit ganz besonderer Sorgfalt durchgeführt worden sind, um die Grenzen der Genauigkeit unseres Verfahrens kennen zu lernen. Die Zahlen stimmen mit denjenigen von WARTENBERG's überraschend gut überein, und erlauben den Schluß, daß die Bestimmung von Siedetemperaturen nach unserem Verfahren im Gebiet hoher Temperaturen nun durchaus zuverlässig ist; jedenfalls sind die Fehler, welche oberhalb etwa 1400° der Temperaturbestimmung sowohl mit dem Thermoelement als auch mit dem optischen Pyrometer anhaften, größer, als die durch die Feststellung des Siedens veranlaßt.

Wir teilen das Ergebnis der Versuche erst heute mit, weil der eine von uns gehofft hatte, dieses im Sinne der in der Arbeit „Über die Flüchtigkeit“³⁾ mitgeteilten Gedanken rechnerisch verwerten zu können. Es hat sich aber gezeigt, daß das Versuchsmaterial hierfür noch der Ergänzung durch Dampfdruckmessungen an den Fluoriden mehrwertiger Metalle bedarf.

¹⁾ RUFF und MUGDAN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 117 (1921), 147.

²⁾ *Z. Elektrochem.* 27 (1921), 568.

³⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 52 (1919), 1223.

Die Apparatur und Arbeitsweise war im allgemeinen die von RUFF und MUGDAN¹⁾ beschriebene. Der höheren Temperatur wegen wurde im Kohlerohrwidestandsofen und in einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet und die Temperatur mit einem HOLBORN-KURLBAUMSchen Pyrometer optisch gemessen. Schwierigkeiten machte nur die Wahl des Tiegelmateri als. Platin ist im Kohlerohrwidestandsofen wegen dessen reduzierender Atmosphäre bis höchstens 1450° verwendbar. Graphit ohne Glasur ist nicht dicht genug, und eine Vanadinkarbidglasur auf Graphit²⁾ wird von den geschmolzenen Fluoriden schnell zerstört. Nur Iridium erwies sich im ganzen Temperaturgebiet brauchbar. Wir benutzten einen Iridiumtiegel von 22 mm Höhe, 6,1 mm innerem Durchmesser, 7,3 mm äußerem Durchmesser und etwa 0,62 ccm Inhalt; zur bequemeren Handhabung und einwandfreien Temperaturablesung wurde er in eine dünne, mit verschraubbarem Deckel versehene Graphithülse eingesetzt, und mit dieser an der Federwage aufgehängt.

Die Temperatur des Tiegels und die Zeigerstellung der Federwage wurden von 30 zu 30 Sekunden abgelesen. Zeigten sich im Ofen Dämpfe, welche die Temperaturablesung beeinträchtigten, wurde der Versuch wiederholt. Das optische Pyrometer wurde in gleicher Weise wie früher geächtet.³⁾

Darstellung der Fluoride. Das Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumfluorid wurden aus reiner Flußsäure und den Alkalikarbonaten gewonnen und in einer Atmosphäre von Stickstoff eingeschmolzen.

Das Lithiumfluorid wurde, wie die anderen Lithiumhalogenide,⁴⁾ aus dem Doppelsalz von Ammoniumfluorid und Lithiumfluorid, bzw. aus Lithiumkarbonat, reinem Ammoniak und reiner Flußsäure hergestellt, und danach im Stickstoffstrom erhitzt, bis das Ammonfluorid verdampft und das Lithiumfluorid geschmolzen war.

Beobachtungen.

Natriumfluorid. Um in dem Siedegefäß möglichst viel Fluorid unterzubringen, damit dessen Menge für die Verdampfung ausreichte, wurde das Fluorid in einer Stickstoffatmosphäre in das Siedegefäß eingeschmolzen; es standen so für die Verdampfung

¹⁾ RUFF und MUGDAN, l. c.

²⁾ Forschungsarbeiten des Vereins Deutscher Ingenieure, Heft 147 (1914).

³⁾ RUFF und MUGDAN, l. c.

⁴⁾ RUFF und MUGDAN, l. c. S. 153.

etwa 1,6 g Fluorid zur Verfügung. Die Beobachtungen von Temperatur und Gewicht ergaben für mittlere und höhere Drücke Kurven mit einer ziemlich scharfen Richtungsänderung, welche die Feststellung der Siedetemperatur meist ohne Extrapolation ermöglichten (Fig. 1). Bei niedrigeren Drucken, d. h. unterhalb etwa 200 mm, zeigten sich des öfteren Siedeverzüge, verbunden mit stoßweißem Aufkochen und plötzlichen Substanzverlusten, welche die Gleichmäßigkeit des Kurvenverlaufs störten.

Lithiumfluorid. Die ersten Temperaturgewichtskurven zu diesem Salz waren zur Ermittlung von Siedetemperaturen nicht zu gebrauchen; sie verliefen zu flach und unbestimmt. Die Störung

Fig. 1.
Temperatur-Gewichtskurven für Natriumfluorid.

war durch zwei Ursachen veranlaßt: durch die besonders starke Volumvergrößerung des festen Fluorids beim Schmelzen und durch die bemerkenswerte Adhäsion des flüssigen Fluorids am Iridium, welche den oberen Rand des Meniskus der Schmelze an der Wandung mehrere Millimeter hoch zog. War das Siedegefaß zu weit gefüllt, so mußte die Schmelze überlaufen. Das über den Tiegelrand geflossene Fluorid wurde von der Graphithülle aufgesogen und konnte aus dieser, bei der lebhaften Temperaturströmung im Ofen, wie es von RUFF und MUGDAN (l. c.) beschrieben worden ist, weit unter seiner Siedetemperatur verdampfen. Wenn der Tiegel nicht ganz bis zur Hälfte mit dem gepulverten Fluorid (etwa 0,6 g) gefüllt wurde, blieben die Störungen aus, und die Richtungsänderung der Kurven war nicht weniger scharf, als die der auf Fig. 1 gezeichneten.

Kalium-, Rubidium- und Cäsiumfluorid. Die Verdampfung dieser Fluoride verlief normal.

Ergebnis.

Die Dampfdruckkurven der 5 Fluoride zeigt Fig. 2.

Die ihnen zugrunde liegenden Zahlen bringen wir in den beiden ersten Vertikalreihen der folgenden Tabellen.

Fig. 2. Dampfdruckkurven der Alkalifluoride.

Lithiumfluorid.

p mm Hg	t° Cels.	T abs.	$\lg p$	$\frac{1 \cdot 10^7}{T}$	T_{160} ber.	T_{200} ber.
761	1666	1939	2,881	5157	1943	1772
634	1641	1914	2,802	5225		
537	1625	1898	2,730	5269		
529	1620	1893	2,723	5283		
457	1604	1877	2,659	5328		
428	1594	1867	2,631	5356		
387	1585	1858	2,588	5382		
321	1560	1833	2,506	5456		
272	1540	1813	2,434	5516		
218	1508	1781	2,338	5615		
174	1482	1755	2,240	5698		
170	1477	1750	2,230	5714		
112	1426	1699	2,049	5886		
81	1398	1671	1,908	5984		

Natriumfluorid.

756	1701	1974	2,878	5066	1978	1797
635	1677	1950	2,803	5128		
587	1669	1942	2,769	5149		
575	1665	1938	2,759	5160		
531	1655	1928	2,725	5187		
463	1641	1914	2,684	5225		
420	1622	1895	2,623	5277		
356	1597	1870	2,551	5348		
287	1562	1835	2,426	5449		

Natriumfluorid (Fortsetzung).

p mm Hg	t° Cels.	T abs.	$\lg$ p	$\frac{1 \cdot 10^7}{T}$	T_{760} ber.	T_{200} ber.
215	1541	1814	2,332	5513		
207	1536	1809	2,316	5528		
155	1492	1765	2,190	5666		
110	1456	1729	2,041	5744		
87	1426	1699	1,939	5886		

Kaliumfluorid.

752	1500	1773	2,88	5640	1771	1608
635	1475	1748	2,803	5721		
483	1425	1698	2,683	5889		
308	1375	1648	2,488	6068		
210	1325	1598	2,322	6258		
109	1278	1551	2,037	6447		

Rubidiumfluorid.

690	1400	1673	2,838	5977	1681	1526
566	1380	1653	2,752	6050		
470	1345	1618	2,672	6180		
391	1325	1598	2,592	6258		
(113	1195	1468	2,053	6811)		
(61	1142	1415	1,785	7067)		

Cäsiumfluorid.

751	1255	1528	2,88	6545	1526	1362
673	1230	1503	2,828	6653		
537	1210	1483	2,730	6743		
409	1175	1448	2,611	6906		
317	1130	1403	2,501	7127		
202	1082	1355	2,316	7380		
100	1033	1306	2,00	7657		

Eine Nebeneinanderstellung unserer und der von v. WARTENBERG und SCHULZ gefundenen Zahlen in Grad Celsius unter Atmosphärendruck ermöglicht einen Vergleich der Zuverlässigkeit der Verfahren:

	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
gefunden	1670	1705	1498	1408	1253
v. WARTENBERG	1676	1695	1505	1410	1251
	(extrapol.)	(extrapol.)			

Rechnerische Auswertung.

Die Verdampfungswärmen sind nach LIEMPT¹⁾ aus der Beziehung von $\lambda = 1,985 \cdot 2,303 \cdot \frac{d \lg p}{d 1/T}$ berechnet worden; die Werte für $\lg p$ und $1/T$ (letztere mit 10^7 multipliziert) sind in der 4. und 5. Reihe der vorstehenden Tabellen enthalten. Wir fanden für Lithiumfluorid: 52,2 Cal; Natriumfluorid: 51,1 Cal; Kaliumfluorid: 44,7 Cal; Rubidiumfluorid: 40,4 Cal; Cäsiumfluorid: 33,6 Cal.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 280.

Da die Zahlen nach LIEMPT aus der Neigung der Dampfdruckkurven gegen die Abszissenachse berechnet werden, und diese Neigung nur aus einer größeren Zahl von Beobachtungen mit einiger Sicherheit zu entnehmen ist, so können wir nur für die Verdampfungswärmen des NaF und LiF den Anspruch befriedigender Zuverlässigkeit erheben;¹⁾ die für das Kf, RbF und CsF errechneten Werte haben nur die Bedeutung von Näherungswerten.

v. WARTENBERG und SCHULZ geben für die Verdampfungswärmen die folgenden Zahlen: LiF 51; NaF 53; KF 39; RbF 37; CsF 32. Die Zahlen sind auf etwas anderem Weg berechnet worden und um den Betrag RT verkleinert.

Die kritischen Temperaturen sind nach GULDBERG-GUY zufolge der Beziehung $T_k = 1,55 \cdot T_{760}$ etwa: Lithiumfluorid: 3010°; Natriumfluorid: 3070°; Kaliumfluorid: 2750°; Rubidiumfluorid: 2600°; Cäsiumfluorid: 2370°.

Die sogenannten Konstanten der RAMSAY-YOUNGSchen Regel ($T_1/T_2 = k$, worin T_1 die Siedetemperatur unter 760 mm, T_2 diejenige unter 200 mm Druck bedeutet) findet man für Lithiumfluorid zu 1,10; Natriumfluorid zu 1,10; Kaliumfluorid zu 1,10; Rubidiumfluorid zu 1,10; Cäsiumfluorid zu 1,12.

Zusammenfassung.

Nach dem von RUFF, BERGDAHL und MUGDAN ausgearbeiteten Verfahren sind nun auch die Dampfdrucke der Alkalifluoride — insbesondere diejenigen des Natrium- und Lithiumfluorids — bestimmt worden. Das Verfahren hat sich auch weiter bewährt.

¹⁾ Die Zahl der Beobachtungen am KF, RbF und CsF hat aus äußeren z. T. materiellen Gründen nicht gleich groß gemacht werden können.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1922.