

48. F. Krafft und Ludwig Bergfeld: Ueber tiefste Verdampfungstemperaturen von Metallen im Vacuum des Kathodenlichts.

(Eingegangen am 12. December 1901.)

In einer Mittheilung über Verdampfen und Sieden der Metalle im Quarzglasgefäße (diese Berichte 36, 1690 [1903]) wurde betont, dass dem Sieden im Vacuum das Verdampfen in auffälligster Weise weit vorausgeht, indem die Metalle im Vacuum oft schon mehrere 100 Grade unterhalb ihres Siedepunktes sich langsam verflüchtigen und in der kalten Zone des benutzten Gefäßes spiegelnd wieder absetzen. Die Leichtigkeit dieser Spiegelbildung macht es bei Metallen, wenn man sich durchsichtiger Gefäße bedient, fast unmöglich, an der Erscheinung achtlos vorüberzugehen, die bei hochmolekularen organischen Substanzen zwar auch vorhanden ist, aber nicht entfernt so deutlich zu Tage tritt. Es handelte sich in der erwähnten Mittheilung indessen wesentlich darum, die Siedepunkte von Metallen im Vacuum des Kathodenlichts zu ermitteln; das Verdampfen hatte jedoch insofern Interesse, als sein zuletzt rascheres Zunehmen die Nähe des wirklichen Siedepunktes deutlich anzeigte. Auf das allererste Beginnen des Verdampfens wurde darum zunächst nicht geachtet, und in diesem Sinne erklären sich auch die damaligen Angaben, wonach beispielsweise Zink bei 300° schon nach wenigen Secunden an der Beschlagstelle eine kaum durchscheinende Metallhaut lieferte, obwohl es erst bei 545° siedete. Blei zeigte ebenso, als beim raschen Anheizen des elektrischen Ofens nachgesehen wurde, etwa 350° unterhalb des Siedepunktes an der Condensationsstelle einen ziemlich dichten Beschlag, während Wismuth etwa 460° unterhalb seines Siedepunktes bereits sehr deutlich verdampfte.

Diese Erscheinung wurde nun bereits früher beobachtet und in einzelnen Fällen näher untersucht. Die einzige messende und darum bleibend werthvolle Arbeit, welche den Versuchen des Einen von uns über Verdampfen und Sieden von Metallen im Vacuum vorausging, rührt von E. Demarcay her und bezieht sich gerade auf die beginnende Verdampfung der Metalle im Vacuum (Compt. rend. 95, 183). Derselbe beobachtete mittels der kurz von ihm beschriebenen Versuchsanordnung Verflüchtigung für Cadmium bereits bei 160°, für Zink bei 184°, für Antimon und auch für Wismuth bei 293°, für Blei sowohl wie für Zinn bei 360°; die Beschläge wogen 5—15 mg nach einer Versuchsdauer von 24—48 Stunden. Eine Verflüchtigung bei noch tieferen Temperaturen konnte der Genannte nicht beobachten, gab indessen zu, dass die unterste Grenze der Verdampfungsfähigkeit für Metalle noch etwas tiefer liegen könne, indem die untersuchten Metalle sich gerne mit einer dünnen Suboxydhaut bedecken, welche wegen

ihrer schwereren Flüchtigkeit die Verdampfung des Metalls etwas verzögern muss. Ein Mangel an genügenden Vorsichtsmaassregeln nach dieser Richtung zeigt sich durch die Plötzlichkeit der Beschlagbildung an, welche dann mit der Sprengung der umgebenden Haut zusammenhängt. Es war dem genannten Forscher nicht vergönnt, die ihm bei seinen interessanten Beobachtungen entgegen tretenden Schwierigkeiten, hinsichtlich des am Schluss seiner Mittheilung aufgestellten weiteren Arbeitsplanes, zu überwinden.

Es erschien daher nützlich, diese nach einem vielversprechenden Anfang nicht weiter geführten und in Vergessenheit gerathenen Versuche zu wiederholen und womöglich noch etwas weiter zu führen. Ueber die bisherigen Ergebnisse (L. Bergfeld, Dissertation, Heidelberg, bei Hörning, 1904) soll nachstehend kurz berichtet werden.

Zu den Verdampfungsversuchen mit vorgenannten Metallen reicht gewöhnliches Glas schon aus, und diente ein in horizontaler Lage (zur Vermeidung jeglicher Steighöhe) durch Schliff mit der gekühlten Vorlage und Quecksilberpumpe verbundenes Glasrohr. Dasselbe war 1 cm weit und 25 cm lang, am Ende zugeschmolzen und nach Art eines Liebig'schen Kühlers auf der letzten Strecke von 8 cm von einem angeschmolzenen weiten und noch eine genügende Strecke fortgeführten Heizmantel umgeben. Dieser Letztere konnte je nach der gewünschten Temperatur mit beliebigen Heizflüssigkeiten oder auch mit passenden Gemischen von solchen beschickt werden. Eine am Ende des weiten Heizrohrs schräg in die Höhe gehende Kühlröhre ermöglichte jederzeitige Temperaturmessung der Heizflüssigkeit durch hinabgelassene Thermometer und den Rückfluss des geringen Condensats.

Verdampfen von Cadmium bei 156.5°.

Zu den flüchtigen Metallen gehört Cadmium. Ein erster Versuch mit etwa 1 g frisch geschnittener Cadmiumspähne ergab, dass mit Anilin als Heizflüssigkeit und bei einer Temperatur von 183° nach 3 Stunden an der durch Asbestplatten gegen das übrige Heizrohr abgeblendeten Condensationsstelle ein kräftig spiegelnder Metallbeschlag entstanden war, in seinem Aussehen von einem durch Reduction hergestellten Silberspiegel kaum zu unterscheiden. Nach Erkalten und Abnehmen des Verdampfungsrohrs konnten die Drehspähne über den fest am Glase haftenden Spiegel, ohne diesen zu beschädigen, ausgeleert und hierauf der Cadmium-Beschlag qualitativ und quantitativ als Cadmiumoxyd bestimmt werden, wobei sich ergab, dass bei der nicht hohen Temperatur und verhältnissmässig rasch von der nicht grossen Oberfläche 17 mg Cadmium wagsublimirt waren. Offenbar musste sonach der Beginn der Verflüchtigung noch tiefer liegen.

Nachdem ein 4-stündiger Versuch mit Metaxylol als Heizflüssigkeit, durch welche unter dem herrschenden Druck 137° erreicht wurden, bei Verdunkelung des Versuchsraumes, wie für sämtliche nachstehenden Versuche, ausgeführt, keine bei schärfster Beleuchtung sichtbare Beschlagbildung hervorrief, wurde das etwas höher siedende Monobrombenzol benutzt. Durch geringe Zusätze von Diphenyl kann man dessen Siedetemperatur leicht erhöhen, und wurde so die Temperatur von 156.5° erreicht und 1.8 g frisch geschnittene Cadmiumspähne, bei sehr gutem Vacuum und daher nahezu verschwindendem Kathodenlicht, während 6 Stunden diesen Bedingungen ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich ein schwacher, silberweisser Anflug gebildet, etwa 5 mm ausserhalb des Austritts der horizontalen Verdampfungsröhre beginnend und bis zu einer Strecke von 3 cm allmählich verblassend. Dieser Anflug war an einem sonnigen Tage gegen einen schwarzen, glanzlosen Hintergrund noch aus einer Entfernung von 4 m deutlich sichtbar. Wir fanden sonach als tiefste erreichbare Verdampfungstemperatur des Cadmiums im Vacuum 156.5° , wodurch natürlich auch die Angabe Demarçay's, das Cadmium bei 160° verdampfe, bestätigt wird; auf die kleine Temperaturdifferenz, die möglicherweise sich noch um ein geringes vergrössern lässt, ist bei diesen zwei Resultaten kein grosses Gewicht zu legen.

Verdampfen von Zink bei 184° .

Das zweite Metall, welches auf seine tiefste Verdampfungstemperatur im Vacuum genau in der vorstehend beschriebenen Weise geprüft wurde, war das Zink. Es gelangten 1.5 g reiner, möglichst oxydfreier Zinkdrehspähne zur Verwendung, und als die Hittorf'sche Röhre den höchsten erreichbaren Grad der Verdünnung anzeigte, wurde das in diesem Falle zur Heizung benutzte Anilin erwärmt, bis bei 183° das Thermometer dauernd stehen blieb. Nach zehnstündigem Erhitzen im Dunkeln und einstündigem Erhitzen im Tageslicht auf die genannte Temperatur war jedoch keine Spur eines Anflugs an der Condensationsstelle zu entdecken. Nach frischer Beschickung des Apparates mit Zinkdrehspähnen wurde daher der Heizmantel mit Glycerin gefüllt und dieses, während je einer Stunde stetig und gradweise fortschreitend, von 183° auf 187° erwärmt, wo dann bei letzterer Temperatur das Auftreten eines minimalen Beschlags festgestellt werden konnte. Zur Prüfung und genaueren Controlle dieses Resultates wurde sodann eine frische Füllung von Zinkspähnen mit Anilin unter Diphenylaminzusatz auf 185° erhitzt, worauf sich nach 3 Stunden ein beginnender Anflug von Zink bei geeigneter Beleuchtung mit Sicherheit erkennen liess. Der Versuch wurde nun abgebrochen, und das Vacuum blieb bis zum folgenden Morgen unverändert, worauf der Versuch

fortgesetzt wurde. Während 6 Stunden zeigte das Thermometer 184° , worauf mehrere Beobachter mit Sicherheit eine Verstärkung des ersten Anflugs erkannten, der beiläufig auf etwa das Doppelte gestiegen war. Es wurde nun die Heiztemperatur durch Zugabe von etwas Diphenylamin nochmals auf 185° erhöht und dabei während weiterer zwei Stunden belassen. Die Zunahme des Anflugs, der sich nunmehr in der Röhre als breiter, oben dichter Ring zeigte, entsprach völlig der etwas höheren Temperatur, denn der Beschlag war nun gegen einen schwarzen Hintergrund an einem trüben Tage im Versuchsraum noch auf mehr als 4 m Entfernung deutlich sichtbar. Der Beschlag liess sich leicht in reinweisses Schwefelzink überführen. Damit liegt also eine scharfe Bestätigung — für reinstes käufliches Zink — der Demarçay'schen Beobachtung für diesen Fall vor.

Zur Ergänzung des Versuchs wurde mit Methylbenzoat als Heizflüssigkeit, die 198° lieferte, festgestellt, dass eine ähnliche Beschickung mit Zinkspähnen bei grünem Kathodenlicht, das einen in matter Amethystfarbe leuchtenden, zarten Nebel umgab, einen Zinkbeschlag von etwas mehr als 3 mg lieferte. Endlich wurde ein Versuch mit Hülfe von Rüböl, dessen Temperatur unausgesetzt zwischen $220-225^{\circ}$ erhalten wurde, ausgeführt und dabei nach 5 Stunden ein fast 4 cm breiter, am Austritt der Verdampfungsröhre aus dem Heizmantel stark spiegelnder Ring, der 11 mg Zink lieferte, erhalten; bei dieser letzten Temperatur verdampfte Zink also annähernd so rasch wie Cadmium in siedendem Anilin, und ist ein wie das andere dieser Beispiele zur Demonstration der Metallflüchtigkeit bereits brauchbar, da ein erster, weithin wahrnehmbarer Anflug schon ziemlich rasch kommt.

Verdampfen von Wismuth bei 268° .

Zur Beobachtung gelangten 3.4 g grobgepulvertes Wismuth, das im Horizontalrohr während 8 Stunden einer Temperatur von 285° bei gutem Vacuum ausgesetzt wurde. Alsdann war der ungeheizte Theil des Versuchsrohrs, namentlich unten, bis auf 4 cm von der Austrittsstelle aus dem Heizmantel mit mikroskopischen, glitzernden Kryställchen ausgekleidet, von denen manche sehr deutlich als Rhomboëder erkennbar waren. Uebrigens wird schon nach $1\frac{1}{2}$ Stunden unter den Versuchsbedingungen an der Austrittsstelle des Rohres für das blosse Auge ein weisser Metallanflug deutlich sichtbar.

Eigenthümlicher Weise setzte sich der Wismuthspiegel, als der Versuch mit einer vertical gestellten Verdampfungsröhre wiederholt wurde, wesentlich rascher und bei tieferer Temperatur an die kalte Stelle an, als im Horizontalrohr. Bei dem bezüglichen Versuch waren

die erforderlichen Bedingungen bald erfüllt, es wurde angewärmt und die Temperatur zwischen $268-270^{\circ}$ gehalten. Schon nach einer Stunde sah man oberhalb des Bades von Wood'scher Legirung mehrere Flecken eines weissen, metallglänzenden Beschlages, der bei gewöhnlichem Licht schon auf 3 m Entfernung gut zu erkennen war. Nach reichlich einer weiteren Stunde besaßen die Flecken das Aussehen dichter Spiegel und waren an einem trüben Tage auch auf 6 m gut sichtbar. Dass diese Flecken aus reinem Wismuth bestanden, ergab sich aus ihrer qualitativen Prüfung. Bemerkenswerth ist, dass beim Wismuth, das im Vacuum erst gegen 1000° siedet, also bereits zu den schwerer flüchtigen Elementen gehört, der Beginn der Verflüchtigung sich bis dicht an den Schmelzpunkt (268°) verfolgen lässt. Die Oberfläche des reinen Wismuths, im Vacuum geschmolzen, erscheint sehr glänzend und frei von der Verdampfung verzögernder Oxydationsmembran. Für das Wismuth beginnt die Verdampfung schon um ca. 20° tiefer als Demarçay, welcher sie bei 292° beobachtete, finden konnte. Bei 290° resultirte unter den Bedingungen des letzten Versuches bereits ein kräftiger Beschlag, in Form eines 2–4 cm oberhalb des Badniveaus liegenden Ringes, auf 10 m Entfernung noch deutlich sichtbar.

Das Antimon gab, ebenfalls im horizontalen Verdampfungsrohr 14 Stunden im Dunkeln auf 292° erhitzt, einen ziemlich starken, auf 4 m Entfernung noch deutlich sichtbaren Anflug. Im vertical stehenden Rohr zeigte sich ein centimeterbreiter, freilich äusserst schwacher Anflug bei 290° schon nach $1\frac{1}{2}$ Stunden, ein stärkerer, mit Antimon leicht identificirbarer Beschlag kam erst während allmählichen Steigens auf 350° zum Vorschein.

Verdampfen von Blei bei 335° .

Einige Vorversuche und die Angabe von Demarçay, dass Blei im Vacuum erst bei 360° zu verdampfen beginne, veranlassten bei diesem Versuche die Benutzung eines 40 cm langen Rohrs von 9 mm lichter Weite, das in horizontaler Stellung in den elektrischen Ofen von W. C. Heraeus hineingeschoben wurde. In das aus schwer schmelzbarem Glase bestehende Rohr waren 3 g reines, frisch geschnittenes Blei gebracht worden, das in der That, als die mit Thermoelement gemessene Temperatur auf 360° gestiegen war, in 1 cm Entfernung vom Heizkörper prompt einen Beschlag lieferte. Um von etwaigen, flüchtigeren Beimengungen des Bleis frei zu werden, haben wir bis auf 480° erwärmt und alsdann, nachdem der Strom abgestellt worden war, den nicht ganz homogen aussehenden Beschlag durch Zurückziehen des wagrecht stehenden Ofens in einige Entfernung vom Heizraum ge-

rückt. Das hervorgetretene Rohrstück war nun rein und zur Aufnahme eines neuen Beschlags geeignet. Die Temperatur wurde nunmehr sehr behutsam auf 335° gesteigert, als eine kaum sichtbare Spur neuen Beschlags sich bei starker Beleuchtung unten im Rohr wahrnehmen liess. Die nach 5 Minuten bei 337° eine erkennbare Zunahme aufwies. Das Kathodenlicht, welches das Vacuum zu controlliren gestattete, war dabei sehr gut. Ohne dass die Heiztemperatur 310° überstiegen hätte, war der Beschlag nach 30 Minuten, neben einer hellen Flamme bis auf 1 m Entfernung auf einer Strecke, beginnend 6 mm vor dem Austritt des Rohrs aus dem durch Glimmerplatten abgeschlossenen Heizraum, bis auf 15 mm vom Ofenschluss, deutlich zu erkennen. Bei 340° verlief die Zunahme des Beschlags in gleichmässigem Tempo, bis nach weiteren 15 Minuten unterbrochen wurde. Nach dem Erkalten wurde das Rohr zerschnitten und die Identität des Beschlags mit Blei festgestellt. Der Versuch zeigt, dass die Verdampfung von Blei im Vacuum des Kathodenlichts bereits unmittelbar oberhalb seiner Schmelztemperatur beginnt.

Verdampfen von Kalium bei 90° .

Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob auch bei den Alkalimetallen die beginnende Verdampfung sich dem Schmelzpunkt nähert. Hier können, bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher diese Metalle sich mit hindernden Membranen aller Art überziehen, einstweilen nur vorläufige Ergebnisse mitgeteilt werden, aus denen indessen schon genügend hervorgeht, dass Kalium und Natrium bereits bei auffallend tiefen Temperaturen flüchtig sind, und ihre Verdampfung unter vollkommenen Bedingungen dicht oberhalb ihres Schmelzpunktes beginnen dürfte. Die Reinigung des Metalls wurde durch Herabschmelzen desselben aus einer möglichst geringen Haut in möglichst gutem Vacuum ausgeführt. Hierzu diente ein in ein aufwärts gehendes Schenkelrohr endigendes Verdampfungsrohr. Der am Ende befindliche Schenkel nahm das Metall, welches unter Nylol zerschnitten und noch mit diesem bedeckt durch ein eingeführtes dünnwandiges Rohr bei Luftabschluss eingeschoben wurde, in abwärts geneigtem Zustande auf. Es wurde nun evacuiert, das Metall im Vacuum an die Wand festgeschmolzen, dann der geneigte Schenkel durch eine Drehung von 180° des Verdampfungsrohrs um die Achse des Verbindungsschliffs aufwärts gerichtet und nunmehr das Kalium aus seiner fast unvermeidlichen Umhüllung heraus und in die horizontale Parthie des Verdampfungsrohrs binabgeschmolzen. In engen Röhren lässt sich diese Manipulation nur schwer ausführen, weshalb das Rohr eine lichte Weite von 15 mm erhielt. Man erhält so das Metall mit anscheinend ganz blanker Ober-

fläche und kann nunmehr das vorsichtige Erhitzen der horizontalen, möglichst vollkommen evacuirten Verdampfungsröhre in einem geeigneten Thermostaten beginnen. Als bei einer Temperatur von 80° für Kalium nach einer halben Stunde noch kein Beschlag zu entdecken war, wurde die Temperatur auf 85° gesteigert; nach einer weiteren halben Stunde vergeblichen Wartens ging man mit der Temperatur auf 90° . Eine Stunde war so hoch erhitzt worden, als bei geeigneter Beleuchtung ein schwacher, 2 mm breiter Anflug auf 3 m Entfernung wahrgenommen werden konnte, der nach einer weiteren halben Stunde auf eine Breite von 4 mm angewachsen war und, wenn auch noch sehr durchscheinend, einen lebhaften Metallglanz zeigte. Innerhalb des Luftbades hatten starke Deplacirungen der schon beim Herunterschmelzen des Metalls aus dem aufwärts gerichteten Ende gebildeten, spiegelnden Metallbeschläge stattgefunden, sodass blankes Kalium jedenfalls bei 90° schon eine lebhafte Verdampfungsthätigkeit entwickelt. Hiernach liegt deren erster Anfang schwerlich wesentlich höher, als die Schmelztemperatur (63°) des Metalls.

Verdampfen von Natrium bei 140° .

Der benutzte Apparat war ein 40 cm langes und 15 cm weites Verdampfungsrohr, wie beim Kalium, und auch die Vorsichtsmaassregeln waren dieselben wie dort. Indessen schien das Natrium sich in noch höherem Maasse, mit freilich nicht direct wahrnehmbarer, die Verdampfung hemmender Membran zu überziehen, als das schon beim Kalium der Fall gewesen sein dürfte. So wurde der erste Metallbeschlag nach schrittweiser Temperatursteigerung ziemlich plötzlich beobachtet, als eine Stunde auf 140° erhitzt worden war: der Umstand, dass dieser erste Anflug nicht spurenweise begann, sondern sich gleich auf eine Strecke von ca. 8 mm ausdehnte, spricht für Platzen einer dünnen, das Metall bedeckenden Membran und eine durch dieselbe erzeugte, nicht ganz unbedeutende Verzögerung des Beginns der Verdampfung. Jedenfalls ist die Möglichkeit, dass völlig reines Natrium schon dicht oberhalb seines Schmelzpunktes von 98° zu verdampfen beginnt, in Erwägung zu ziehen; aber auch die Frage verdient, wie übrigens schon für Kalium, nähere Prüfung, ob nicht das allererste Verdampfen bei diesen Metallen besser durch indirecten Nachweis, als durch directe Spiegelbildung erkannt werden kann. Endlich dürfte eine directe Communication der Quecksilberpumpe resp. auch der allergeringsten Spuren von Quecksilberdampf mit dem Alkalimetall zu vermeiden sein. Einstweilen muss die, bei einer immerhin überraschend tiefen Temperatur liegende Verflüchtigung von Natrium bei 140° notirt werden. Arbeitet man weniger vorsichtig, dann liegt freilich diese Temperatur noch viel höher.

Niedrige Verdampfung von Silber, Kupfer und Gold.

Die Siedetemperaturen dieser drei Elemente wurden auf Grund vergleichender Verdampfungsversuche durch den Einen von uns schätzungsweise als bei etwas unterhalb 1400° resp. 1600° und 1800° im Vacuum des Kathodenlichts liegend ermittelt. Es erschien daher von Werth, diejenigen offenbar leicht zugänglichen Temperaturen zu ermitteln, bei welchen diese Metalle zu verdampfen beginnen. Dazu benutzten wir ein Quarzglasrohr von W. C. Heraeus, 30 cm lang, innerer Durchmesser 11 mm, das mittels Schliff mit der Quecksilberluftpumpe und den Zwischenschaltungen verbunden war.

An das geschlossene hintere Ende dieses Quarzglasrohrs brachten wir 2 g elektrolytisch gereinigten Silberpulvers, und führten das Rohr in horizontaler Stellung in den elektrischen Ofen ein, dessen Heizraum durch Glimmerplatten beiderseits verschlossen wurde. Als gutes Vacuum eingetreten war, wurde erwärmt, und bei langsam gesteigerter Temperatur zeigte sich für 680° der erste Anflug, der 30 Minuten später bei 700° in einen durchscheinenden, aber spiegelnden Ring von 2 mm Breite, vor dem Austritt des Rohrs aus dem Ofen deutlich zu erkennen, übergegangen war. Um nun allenfallsige, spurenweise flüchtigere Beimengungen des Silbers mit Sicherheit zu entfernen, haben wir noch kurze Zeit auf 800° erwärmt, worauf der Spiegel in einen undurchsichtigen Ring übergegangen war. Das Rohr wurde nun soweit aus dem Ofen herausgezogen, dass hinter diesem Ring ein neuer, genügend blanker Condensationsraum verfügbar wurde, und nach theilweiser Abkühlung der Versuch zur Ermittlung möglichst genauer Daten wieder aufgenommen werden konnte. Während einer Stunde wurde, stetig fortschreitend, von 630 – 680° erhitzt, jedoch ohne positives Ergebnis. Die Temperatur wurde nun bei 680° gehalten. Es trat dann langsam an der Condensationsstelle für das blosse Auge eine milchige Trübung auf, und nach einer weiteren Stunde liess sich in der Entfernung von 1 cm vom Ofen am Rohraustritt ein 2 mm breiter, ringförmiger Anflug wahrnehmen. Dieser Anflug wuchs dann stetig und war bald in einem hellen Raume gegen einen weissen Hintergrund auf 4 m Entfernung gut zu sehen. Sowohl dieser Beschlag, wie auch der bei der Vorprüfung erhaltene, gaben die Reactionen des reinen Silbers.

Schliesslich wurden noch Kupfer und Gold in genau derselben Weise auf den Beginn ihrer Flüchtigkeit im Vacuum geprüft, und dabei vorläufig ermittelt, dass Kupfer (welches übrigens das Quarzglas stark angreift und deshalb besser in geeigneten Schiffchen einzubringen ist) bei 960° , Gold bei 1070° , also bei seiner Schmelztemperatur, zu verdampfen beginnt. Die Goldspiegel zeigten im Quarzglasrohr Anlauffarben von besonderer Schönheit.

Für die Frage nach einer rationellen Vacuum-Destillation der Elemente zu Reinigungs- und Trennungs-Zwecken sind die vorliegenden Daten sehr wesentlich, dieselben haben aber ausserdem ein gewisses theoretisches Interesse.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

49. F. Krafft: Der Siedepunkt im Vacuum, eine neue Constante und deren Bedeutung.

(Eingegangen am 12. December 1904.)

Aus den früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand ergibt sich, dass alle schwerer flüchtigen chemischen Verbindungen und Elemente im Vacuum des Kathodenlichtes einen leicht bestimmbaren Siedepunkt haben. Destillirt man aus retortenähnlichen Gefässen ohne Steighöhe für die abströmenden Dämpfe, oder verfährt man mit den Vorsichtsmaassregeln, die in der ersten der beiden voranstehenden Arbeiten beschrieben sind, dann ist das Gewicht der auflagernden, äusserst dünnen Dampfschicht so gering, dass dessen Ueberwindung durch die siedende Flüssigkeit keinesfalls ausreicht zur Erklärung des Verschwindens einer oft sehr grossen Wärmemenge. Diese letztere Thatsache lässt sich aber leicht in objectiver Weise demonstrieren, namentlich durch das plötzliche Constantwerden der Temperatur einer im Vacuum zu lebhaftem Sieden erhitzten Substanz trotz immer höher gesteigerter Badtemperatur.

Es führt das zu der für die praktisch so wichtige Vacuumdestillation wesentlichen Frage: Welche Molekulararbeit wird durch die beim constanten Sieden schwer flüchtiger Flüssigkeiten im Vacuum des Kathodenlichtes latent werdende Wärme geleistet? worauf zu antworten ist: Die im Vacuum bei constanter Temperatur siedenden Moleküle überwinden, abgesehen von der zwischen ihnen selbst noch angenommenen Anziehung, die Schwerkraft, indem sie von der Erdoberfläche emporgehoben werden, und dies ist ein Vorgang, der überhaupt bei jeder Verdampfung oder Destillation, auch unter stärkeren Drucken, mit in Betracht kommt.

Um in Kürze zeigen zu können, dass und wie diese soeben behauptete Arbeitsleistung vorhanden ist, möchte ich zunächst daran erinnern, dass die von mir synthetisch dargestellten höheren Normalparaffine (diese Berichte 15, 1687 [1882]) bei ihrer Schmelztemperatur sämt-