

Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur.

Von

C. Zenghelis.

Durch verschiedene Messungen ist nachgewiesen worden, dass die Körper bei ihrem Schmelzpunkt im festen und flüssigen Zustand immer denselben Dampfdruck besitzen. Die festen Körper behalten selbst unter dem Schmelzpunkt ihren eigenen Druck, nur mit dem Unterschied, dass die Dampfdruckkurve im festen Zustand unterhalb derjenigen desselben Körpers im flüssigen Zustand läuft, indem sie die letztere bei dem Schmelzpunkt plötzlich unter einem Winkel trifft¹⁾.

Infolgedessen muss man im allgemeinen annehmen, dass alle festen Körper einen gewissen Dampfdruck besitzen, welcher einen minimalen Wert hat. Dieser ist um so kleiner, je tiefer die Temperatur unter dem Schmelzpunkt liegt.

Die Bertrandsche Formel:

$$p = g \left(\frac{T-x}{T} \right)^{50 \cdot 2}$$

gibt sehr befriedigende Resultate für die Berechnung der Dampfdrucke der Flüssigkeiten. Diese Formel wird man auch auf den festen Zustand anwenden können, wenigstens für eine vom Schmelzpunkt nicht weit abliegende Temperatur. So würde man für den Dampfdruck des Schwefels z. B. bei 100° 0.00424 mm Quecksilbersäule und bei 15° 0.0000004519 mm finden.

Man kommt zu demselben Resultat, wenn man den Dampfdruck von gewissen untersuchten festen Körpern nachsieht, z. B. des Broms und des Jods, welche von Ramsay²⁾, des Kampfers und des Naphtalins, welche von R. W. Allen⁴⁾ untersucht worden sind.

Aus diesen Kurven sieht man, dass der Dampfdruck dieser Körper

¹⁾ Pogg. Ann. 103, 206 (1856).

²⁾ Compt. rend. 104, 1568 (1887).

³⁾ Philos. Trans. 1, 17 (1884).

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 1900, 400—416.

bei 80° etwa auf 8.5 mm Quecksilbersäule steigt, während er sich bei 0° wenig von Null entfernt. Man kann sich denken, wie klein und unsicher bestimmbar er bei gewöhnlicher Temperatur sein muss, wenn es sich um Körper handelt, welche bei einer hohen Temperatur schmelzen. In diesem Falle ist es selbstverständlich, dass die Messung des Dampfdruckes ebenso wenig durch eine Verminderung des Gewichtes des verdampfenden Körpers zu konstatieren ist, selbst in einem sehr grossen Zeitraum. In dem Fall aber, dass man diese Dämpfe durch einen andern Stoff absorbieren und auf diese Art den Körper, so zu sagen, zu einer kontinuierlichen Sublimation zwingen könnte, würde es gelingen, die Existenz einer solchen Verdampfung der festen Körper bei gewöhnlicher Temperatur nachzuweisen.

Zu diesem Zweck habe ich nach verschiedenen Versuchen das Silber in kristallisierter oder in Blattform benutzt, welches sich als das dazu geeignetste Mittel erwiesen hat. Die untersuchten Körper waren hauptsächlich sehr schwer schmelzbare Oxyde.

Ich habe auf folgende Weise gearbeitet. Auf dem Boden eines geschlossenen Gefässes, etwa eines Exsikkators, legte ich in ein Uhrglas eine dünne Schicht eines Oxyds und hing über dieselbe einige Silberblätter auf. Einige Wochen später konnte man regelmässig bemerken, dass die Blattspitzen mehr oder weniger angegriffen waren, was aus der goldigen Farbe, welche sie annahmen, zu erkennen war. Es bildete sich eine Legierung des Silbers mit dem Metall des Oxyds durch den Angriff der Oxyddämpfe.

Ich habe mich 2 $\frac{1}{2}$ Jahre lang mit dieser Frage beschäftigt, indem ich meine Experimente nach verschiedenen Richtungen änderte. Ich werde mich darauf beschränken, von denselben die erlangten Resultate anzuführen, ohne auf Einzelheiten einzugehen. Da ich bemerkt hatte, dass die Feuchtigkeit den Angriff erleichtert, setzte ich regelmässig auf den Boden des Gefässes eine kleine Kapsel mit Wasser. Die untersuchten Oxyde haben alle, ohne Ausnahme, das Silber durch ihre Dämpfe angegriffen.

Ich habe folgende Oxyde untersucht: CuO , ZnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CrO_3 , MnO_2 , PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , CoO , U_3O_8 , MoO_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 .

Bei dem Kupferoxyd habe ich nach wenigen Wochen einen sehr leichten Angriff bemerkt, welcher im Laufe von vier bis fünf Monaten sich in eine goldähnliche Färbung der Blattspitzen umwandelte. Dasselbe Resultat erhielt ich auch mit Zinnoxid. Bleioxid griff schwächer, in kaum nachweisbarer Weise im Laufe einiger Wochen an; nach sechs Monaten hatte sich nur an den Blätterspitzen eine goldähnliche

Legierung gebildet. Mennige, und besonders Bleisuperoxyd, reagieren lebhafter. Bei Zinkoxyd bildete sich in derselben Weise anfangs eine mattschwarze Legierung, welche nach und nach eine goldähnliche Farbe annahm. Eisenoxyd gibt eine Legierung von rötlich goldener Farbe, von welcher die ersten Spuren schon im Laufe von zwei bis drei Wochen bemerkbar sind. Ich konnte selbst nach sechs Tagen unter denselben Bedingungen eine Färbung der Spitzen unterscheiden, welche in drei Wochen sehr ausgesprochen war. Ebenso lebhaft reagiert Uranoxyd und Chromoxyd. Mangansuperoxyd und Kobaltoxyd bilden ähnliche Legierungen in einigen Wochen, die Oxyde des Arsens und Antimons weniger schnell. Chromsäureanhydrid greift sehr schnell an, und das Silberblech wird ganz angefressen. Es sind immer die Spitzen, welche zuerst angegriffen werden, der übrige Teil erfordert eine viel längere Zeit dazu. Legt man aber die Silberblätter auf ein Metall- oder Papiernetz, einige Zentimeter über die Oberfläche des Oxyds statt sie zu hängen, so wird das ganze Blatt angegriffen. Silber zeigt sich auch empfindlich in Form von kleinen Kristallen. Ich nahm Zinkoxyd, welches durch direkte Verbrennung dargestellt war, und legte 5 cm darüber in ein Uhrglas kleine Silberkristalle und verwahrte alles gut verschlossen unter einer Glasglocke. Nach einem Monat waren die Kristalle teilweise geschwärzt, später nahmen sie nach und nach die goldähnliche Farbe an.

In den meisten Fällen wurde die Existenz des Metalls des verdampfenden Oxyds in der Legierung auch analytisch durch sehr empfindliche Reaktionen nachgewiesen. Auch quantitative Versuche wurden unternommen. So nahmen nur 0.0165 g Silberblätter, welche während 50 Tagen über Eisenoxyd gelegt worden waren, 0.000 07 g auf. Das Eisen wurde kolorimetrisch bestimmt. Fast dasselbe Resultat, in approximativer Weise, bekam ich mit Chromoxyd. Von Silberkristallen, welche während eines Jahres über Zinkoxyd gelegen hatten, welches durch Verbrennung von Zink dargestellt worden war, untersuchte ich die am stärksten angegriffenen und fand dabei 2.17 Zink auf 97.59 Silber.

Das Silber enthielt, selbstverständlich vor dem Versuch, keine Spur von den genannten Metallen.

Auch die Gewichtszunahme der Silberblätter, die 84 Tage lang dem Einflusse verschiedener Oxyde ausgesetzt waren, wurde bestimmt. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

	Gewicht der Silberblätter über		
	Eisenoxyd	Zinkoxyd	Mennige
vor der Einwirkung	0.05370 g	0.1105 g	0.0463 g
nach „ „	0.05395	0.1112	0.0467

Die Verdampfung und der Angriff finden in den vorangehenden Fällen lebhafter und schneller statt bei Vorhandensein von Feuchtigkeit, unter vermindertem Druck und bei Vorhandensein eines reduzierenden Körpers, wie Wasserstoff oder Alkoholdampf.

Diese Tatsachen wurden durch viele vergleichbare qualitative Versuche unter den genannten und den gewöhnlichen Bedingungen konstatiert. Die Temperatur hat keinen bedeutenden Einfluss. Entsprechende Versuche während 25 Tagen in einem Trockenkasten bei 70° gemacht, zeigten keine bemerkbare Beschleunigung. Der Angriff ist nur wenig sichtbar, wenn man versäumt, für die Anwesenheit von Wasser im Versuchsgefäß zu sorgen.

Statt Silber nahm ich auch Nickelblech (zum Zinkoxyd und Kupferoxyd), Kupferblech (zum Zinkoxyd), Aluminiumblech (zum Kupferoxyd), Goldblätter (zum Zinkoxyd). Nach sechs Monaten war die Oberfläche derselben nicht im geringsten verändert, durch chemische Analyse zeigte sich eine Spur Zink bei den Goldblättern.

Statt mit Oxyden experimentierte ich auch mit einfachen Körpern und andern Metallverbindungen. Schwefel und Selen reagierten auf die Silberblätter stark und in wenigen Tagen (fünf), das Silber nahm wieder eine Goldfärbung an; bei dem Schwefel konnte man den Angriff schon nach 24 Stunden deutlich feststellen. Auch Blei und Kupfer zeigen nach drei Monaten einen leichten Angriff. Roter Phosphor greift ebenfalls die Silberblätter, indem letztere schon nach einer Woche matt und brüchig zu werden anfangen, an. Äusserst stark verdampfen manche Schwefelverbindungen, besonders hebe ich die des Zinnsulfids (Musivgold), des Arsen- und Antimonsulfids hervor. Beim erstern konnte ich nach 24 Stunden schon den Angriff bemerken, welcher in fünf Tagen sehr stark war. Das Silberblatt hatte anfangs eine rosagoldene, beim längern Exponieren eine purpurviolette und blaue Färbung. Beim Arsen- und Antimonsulfid war die Farbe dunkelblau und goldähnlich. Die Analyse der angegriffenen Silberblätter zeigte Spuren von Schwefel sowie der genannten Elemente. Ebensogut wie die Oxyde und noch lebhafter reagieren auch die Hydroxyde, von welchen $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ untersucht wurden. Auch Carbonate und Halogenverbindungen zeigen dieselbe Erscheinung, welche bei Kupfercarbonat, bzw. Zinkchlorür und Bleijodid besonders stark hervortritt. Doch sind alle diese letztgenannten Experimente nur in letzter Zeit gemacht, und es wird über dieselben später ausführlicher berichtet werden.

Die Verdampfung solcher bei hoher Temperatur schmelzender fester Körper ist auch auf anderm Wege konstatiert worden.

In einem Exsikkator legte ich auf den Boden wieder die Körper, deren Verdampfung ich zu konstatieren versuchte. Dicht darüber setzte ich ein Uhrglas, in welchem sich einige Kubikzentimeter einer Lösung befanden, die mit dem erstern Körper eine empfindliche Reaktion geben konnte. Das Ganze wurde gut verschlossen, feucht und ganz unberührt gelassen.

So hatte z. B. Kupfer, bzw. Kupferoxyd am Boden des Gefäßes und im Uhrglas eine verdünnte 10%ige Lösung von Ferrocyankalium. In einigen Tagen bräunte sich die schwache Farbe derselben, und nach drei Wochen war sie schon braunrot geworden. Ähnliches bemerkte ich beim Uranoxyd-Ferrocyankalium.

Aus all diesen Versuchen geht hervor, 1. dass feste Körper, welche schwer schmelzbar und verdampfbar sind und hauptsächlich die Oxyde der Schwermetalle immer einen gewissen — obschon minimalen — Dampfdruck besitzen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur; 2. dass die Dämpfe, welche daraus entweichen, das Silber in trockener Luft weniger angreifen als in feuchter, indem sich Legierungen bilden, welche im allgemeinen eine goldähnliche Farbe besitzen. Das Vorhandensein eines andern Körpers in der Legierung (O_2) ist nicht wahrscheinlich. Es ist also vielleicht anzunehmen, dass bei diesem äusserst verdünnten Zustand die Dämpfe sich in einer gewissen Dissociation befinden, wobei das Metall direkt auf das Silber wirkt.

Was die Feuchtigkeit anbetrifft, so kann man annehmen, dass sie die Reaktion beschleunigt, indem sie die Oxyde löst. Es gibt jedenfalls sehr viele Fälle, bei denen das Wasser durch einfache katalytische Wirkung die Reaktionen beschleunigt. Die Beschleunigung der Reaktion durch verminderten Druck ist eine ganz natürliche, da es sich ja um eine Verdampfung handelt.

Die langsame und kontinuierliche Verdampfung des Radiums, welche jetzt fast sicher konstatiert ist, und durch welche man die Emanation desselben und sein Vorhandensein in der Luft erklärt, würde also keine spezifische Eigenschaft des Radiums sein, vielmehr wird es eine allgemeine Eigenschaft der festen Körper sein, welche man beim Radium sehr leicht wegen seines wunderbaren Verhaltens, seiner Strahlung, nachweisen kann. Wenn man ähnlich empfindliche Reaktionen für den Nachweis aller Elemente auffinden könnte, so hätte man in der Luft die Spuren aller Elemente finden können. Ebenfalls ist es wahrscheinlich, dass die bei glühenden Metalldrähten vorgekommene und von Tomasina¹⁾ beobachtete Pyroradioaktivität durch Verdampfung klein-

¹⁾ Compt. rend. 138, 1157—1159.

ster Metallteilchen bewirkt wird. Auch die Beobachtungen Wehnelts¹⁾ über den Austritt negativer Ionen aus verschiedenen Oxyden, deren Menge mit steigender Temperatur und sinkendem Druck zunimmt, sowie die von Blondlot²⁾ beobachtete wägbare Emission von gewissen Metallen und Metallverbindungen sind auf die Verdampfung minimaler Mengen dieser Körper zurückzuführen. Einer solchen Erklärung liegen die Gedanken Berthelots über die Emanation und Strahlungen nicht weit³⁾.

¹⁾ Wied. Ann. **14**, 425—467.

²⁾ Compt. rend. **139**, 320—322.

³⁾ Compt. rend. **138**, 1553—1555.

Athen, Chem. Laboratorium der technischen Hochschule.