

schon die verschiedene Krystallform (2.3-Dichlor-chinolin krystallisiert aus Alkohol in flachen Rhomben) verschiedene Konstitution an, und die Mischprobe mit Dichlor-chinolin vom Schmp. 104° gab denn auch eine sehr erhebliche Depression des Schmelzpunktes. Eine Analyse konnte wegen zu geringer Substanzmenge nicht ausgeführt werden.

470. Alfred Stock, George E. Gibson und Erich Stamm: Die Dichte des Phosphordampfes.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 13. November 1912.)

Die Dichte des Phosphordampfes entspricht bei Temperaturen, welche dem Siedepunkte des farblosen Phosphors, ca. 280° , naheliegen, der Molekularformel P_4 , wie schon 1832 von Dumas festgestellt wurde. V. Meyer und seine Mitarbeiter J. Mensching¹⁾ und H. Biltz²⁾ fanden nach der V. Meyerschen Gasverdrängungsmethode, wobei sie den Apparat mit Stickstoff füllten, daß sich die Dichte bei Rotglut erheblich verringert, daß also das Molekül P_4 in der Hitze in kleinere Moleküle zerfällt: »Die dem Molekül P_4 entsprechende Dichte ist 4.29. Bei mäßiger Rotglut, ca. $800-900^{\circ}$, ist die Dichte 3.85; bei heller Gelbglut ($1200-1300^{\circ}$) 3.715; bei beginnender Weißglut (1500°) 3.632, bei blendender Weißglut (1700°) 3.186. . . . Diese so langsam vor sich gehende Abnahme der Dichte läßt kaum die Hoffnung zu, daß es uns jemals gelingen wird, zu einem endgültigen Resultat betreffs der Molekulargröße des Phosphors bei sehr hoher Temperatur zu kommen«³⁾. Diese Resignation war, wie wir heute wissen, nicht notwendig. Die Größe der bei der Dissoziation entstehenden Moleküle läßt sich aus der Änderung der Dampfdichte bei wechselnden Drucken leicht errechnen, sofern bei dem Zerfall im wesentlichen Moleküle einer Größe, etwa P_2 , gebildet werden.

Für eine solche Berechnung bedarf es einer genaueren Kenntnis der Abhängigkeit der Phosphordampf-Dichte von der Temperatur, als sie mit der V. Meyerschen Methode gewonnen werden kann. Diese liefert ja bekanntlich bei dissoziierenden Stoffen nur sehr mangelhafte Ergebnisse, weil die Verdampfung unter unkontrollierbaren wechselnden Drucken erfolgt. Genaue und einwandfreie Dampfdichtebestimmungen lassen sich aber auch bei dissoziierenden Substanzen ausführen,

¹⁾ B. 20, 1833 [1887]. ²⁾ B. 22, 725 [1889] u. Ph. Ch. 4, 259 [1889].

³⁾ Ph. Ch. 4, 261 [1889].

wenn man die letzteren in ganz geschlossenen Apparaten erhitzt und die den einzelnen Temperaturen entsprechenden Gasdrucke mit dem von E. Ladenburg und E. Lehmann¹⁾ angegebenen Spiral-Manometer oder noch besser mittels des neuerdings von George E. Gibson konstruierten Membran-Manometers²⁾ mißt. Letzteres ist bequemer zu handhaben als das Spiral-Manometer.

Es besteht aus einer aus Quarz hergestellten flachen, durch eine sehr dünne, ebene Membran abgeschlossenen Dose, deren Inneres mit dem Apparat verbunden ist, in dem der Druck bestimmt werden soll. Das Manometer arbeitet genau wie ein Dosen-Aneroidbarometer: die Membran bewegt sich entsprechend den auf ihren beiden Seiten herrschenden Druckdifferenzen. Ihre Bewegungen werden mit einer Spiegel-Ablesevorrichtung verfolgt und gemessen. Zweckmäßiger benutzt man das Manometer nur als Nullinstrument, indem man die Außenseite der Dose mit einem geschlossenen Hilfsraum in Verbindung bringt, in welchem man den Druck so regelt, daß er dem im Innern der Manometerdose herrschenden gleich wird. Der Druck im Hilfsraum wird dann mit einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer gemessen. Einzelheiten der von uns benutzten Apparatur ergeben sich aus der weiter unten folgenden Versuchsbeschreibung.

Ein Vorversuch zeigte uns, daß die Dampfdichte des Phosphors bei Temperaturen zwischen 500° und 700° so genau, wie es die Versuchsfehler zu prüfen erlaubten, der Molekulargröße P_4 entspricht und die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac erfüllt:

In ein mit dem Membran-Manometer ausgerüstetes Quarzgefäß von 18.08 ccm Inhalt wurde so viel reiner, mehrfach im Vakuum destillierter Phosphor hineingebracht, daß er bei etwa 200° (bis auf den kleinen Rest roten Phosphors, der darin war) vollständig in Dampf überging. Wir steigerten die Temperatur des gesamten Apparates einschließlich des Manometers langsam stufenweise bis gegen 750° und maßen von Zeit zu Zeit Temperatur und Druck. Die Arbeitsweise entsprach der bei den späteren Hauptversuchen angewandten und wird bei diesen beschrieben werden.

Wir begannen mit den Messungen erst oberhalb 500° , um sicher zu sein, daß aller anfangs noch vorhandene rote Phosphor verdampft war.

Die folgende Tabelle 1 enthält 1. die Temperatur in Celsiusgraden, Θ ; 2. die Drucke in mm Quecksilber von 0° , P ; 3. die Quotienten aus absoluter Temperatur und zugehörigem Druck, $\frac{T}{P}$

¹⁾ Ber. d. Dtsch. Physik. Ges. 4, 20 [1906].

²⁾ 89. Jahresbericht der Schlesischen Gesellsch. f. vaterl. Kultur 1911, I, 126. Eine genaue Beschreibung wird Hr. Gibson demnächst in der Ztschr. f. physikal. Chem. veröffentlichen.

(Konstanz dieser Quotienten bei den verschiedenen Temperaturen beweist, daß der Phosphordampf in diesen Druck- und Temperaturgebieten den Gasgesetzen folgt); 4. die aus Θ und P berechneten Dampfdichten des Phosphors, bezogen auf Wasserstoff von gleichem Druck und gleicher Temperatur, Δ , und 5. die hieraus berechneten scheinbaren Molekulargewichte des Phosphors, M.

Für die Berechnung von Δ muß man die Masse des Phosphors im Quarzgefäß kennen. Sie wurde aus dem bei 575° für P gefundenen Werte unter der — zunächst willkürlichen, durch die folgenden Resultate aber gerechtfertigten — Annahme berechnet, daß die Dampfdichte des Phosphors bei 575° genau der Formel P_4 entspricht ($M = 124.16$). Sie ergibt sich so zu 10.46 mg.

Tabelle 1.

1. Θ :	575	665	716	721	743°
2. P:	246.5	274.5	286.5	288.5	297 mm
3. $\frac{T}{P}$:	3.44	3.42	3.45	3.45	3.42
4. Δ :	61.6 (ber.)	61.2	61.9	61.7	61.3
5. M:	124.2 (ber.)	123.4	124.7	124.5	123.6

Nach Beendigung der Messungen destillierten wir den jetzt ganz farblosen Phosphor in ein kleines am Apparat befindliches Quarzröhrchen hinein und bestimmten das Gewicht des Phosphors auf einer feinen Wage, indem wir das Röhrchen abschmolzen, wogen, öffneten und nach der Entfernung des Phosphors zurückwogen. Wir fanden 10.63 mg statt der berechneten 10.46 mg.

Auch eine später zu beschreibende, mit mehr Phosphor unternommene Versuchsreihe (IIa) ergab in dem betrachteten Temperaturgebiet innerhalb der Fehlergrenzen Konstanz der Quotienten $\frac{T}{P}$ und Übereinstimmung zwischen dem berechneten (65.26 mg) und dem durch Wägen ermittelten Werte (65.44 mg) für die Masse des Phosphors.

Der Phosphordampf hat also zwischen 500° und 700° bei den hier in Frage kommenden Drucken die der Molekulargröße P_4 entsprechende Dichte und folgt den Gasgesetzen. Eine nennenswerte Dissoziation findet hier noch nicht statt.

Diese Tatsache erleichterte uns die folgenden Hauptversuche, weil wir bei ihnen nun die Masse des Phosphors nicht mehr durch Wägen bestimmen mußten, sondern sie aus den bis 700° gemessenen Drucken berechnen konnten.

Die Apparatur erfuhr für die Versuche bei höheren Temperaturen dadurch eine Änderung, daß das Membran-Manometer bei den Messungen auf einer anderen Temperatur gehalten werden mußte als

das Hauptgefäß. Es ergab sich nämlich, daß die dünnen Quarzteile des Membran-Manometers bei Temperaturen über etwa 800° ihre Elastizität änderten und daher die Membran nach Beendigung der Versuche nicht mehr genau in die alte Nullage zurückkehrte. Wir hielten darum das Manometer konstant auf 465° ¹⁾. Bei der Berechnung mußte natürlich berücksichtigt werden, daß ein Teil des Phosphordampfes im Manometergefäß war und daß sich infolgedessen die Masse des Phosphors im Hauptgefäß mit der Temperatur des letzteren änderte. Diese Korrektur machte keine Schwierigkeiten, weil die Dichte des Phosphordampfes bei 465° der für P_4 berechneten entspricht. Eine Bildung von rotem Phosphor aus dem Phosphordampf war hier ausgeschlossen, so daß auch in dieser Hinsicht keine Störungen eintraten.

Über den ganz aus durchsichtigem Quarzglas hergestellten Apparat (vergl. den Längsschnitt Fig. 1) soll hier nur das für ein Verständnis und eine Beurteilung der Resultate Notwendige gesagt werden. Hr. Gibson wird ihn in der Zeitschr. f. physik. Chem. demnächst ausführlicher beschreiben.

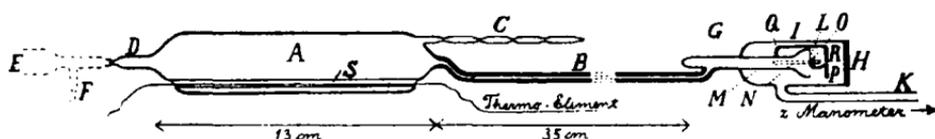


Fig. 1.

An das zu Anfang des Versuches den Phosphor enthaltende Hauptgefäß A von 64 ccm Inhalt schlossen sich einerseits eine 35 cm lange Capillare B von 1 mm Weite und ein mehrfach eingeschnürtes Röhrchen C, andererseits bei D. zunächst die zur Füllung mit Phosphor dienende Vorrichtung. Letztere bestand aus drei durch Einschnürungen getrennten Rohrteilen E (in der Figur ist nur ein Stück des einen angedeutet) und dem zur Quecksilberluftpumpe gehenden Seitenrohr F.

Die Capillare B führte zu dem Membran-Manometer G, welches von dem durch die planparallele Platte H abgeschlossenen weiteren Rohr I umgeben war. An dieses schloß sich durch Rohr K der oben erwähnte Hilfsraum an, in welchem durch Absaugen oder Einblasen von Luft der Druck nach Belieben verändert und mittels eines Quecksilber-Hebermanometers gemessen werden konnte. Wegen der Einzelheiten dieser Einrichtung, sowie des Membran-Manometers selbst sei auf die Gibsonsche Mitteilung in der Zeitschr. f. physik. Chem. verwiesen. Gegen die Membran L legt sich, durch den federnden (an der hinteren Seite des Rohres M angeschmolzenen) Quarzfaden N gehalten, mit leichtem Druck ein Quarzscheibchen O, welches den kleinen

¹⁾ Auf diesen Wert mußte die am Pyrometer abgelesene Temperatur von 450° korrigiert werden.

aus einem vorn (in der Figur rechts) plan polierten, hinten rauhen Quarzplättchen gebildeten Spiegel P trägt. Jede Bewegung der Membran verursacht eine Drehung des Spiegelchens P um eine dem Schnitt des letzteren parallele Achse. Oberhalb P befindet sich ein gleich ausgestattetes, aber an dem Quarzhalter Q unverrückbar befestigtes Spiegelchen R. Die Spiegelchen P und R liegen so zu einander, daß ihre spiegelnden Flächen möglichst genau eine Ebene bilden. Von der rechten Seite gesehen, machen sie den Eindruck eines durch einen horizontalen Schnitt in zwei Teile getrennten Spiegels. Bei den Messungen wird ein durch Bogenlampe, Spalt und Linse erzeugtes Strahlenbündel durch H hindurch so auf die Spiegelchen geworfen, daß es von R und P wieder durch H hindurch reflektiert wird. Die beiden so entstehenden Spaltbilder werden in dem hierzu verdunkelten Arbeitsraum auf einer einige Meter entfernten weißen Fläche beobachtet. Bei richtiger Justierung der Spiegel erscheinen die beiden Lichtstreifen genau unter einander oder nur wenig gegen einander verrückt, solange keine Druckunterschiede auf beiden Seiten der Membran I herrschen. Ein Druckunterschied bewirkt sofort ein Abrücken des vom Spiegel P erzeugten Lichtstreifens von dem zweiten, welcher von dem feststehenden Spiegel R herrührt und sich daher nicht bewegt. Damit das von der planparallelen Platte H reflektierte Licht die Beobachtung nicht stört, dürfen H und das Spiegelchen R nicht genau parallel stehen. Wie schon hervorgehoben wurde, benutzten wir das Manometer nur als Nullinstrument, regelten also den Druck in dem Hilfsraum hinter K solange, bis die Lichtstreifen wieder in ihrer, auf dem Beobachtungsschirmchen durch Striche festgelegten Anfangsstellung waren.

Die Vorteile des Membran-Manometers vor dem Spiral-Manometer von Ladenburg und Lehmann beruhen in erster Linie darauf, daß jenes auch bei Lageänderungen des Apparates die Fortsetzung der Messungen gestattet, weil die Einrichtung zur Fixierung der Nullage (Spiegel R) mit dem übrigen Apparat fest verbunden ist. Die Anfertigung der Membran und die richtige Anbringung der Spiegelchen erfordert allerdings einige Übung. Richtig hergestellt, zeigt das Manometer (bei einem Durchmesser der etwa $\frac{1}{10}$ mm starken Membran von 10 mm) Druckunterschiede von $\frac{1}{2}$ mm mit Sicherheit an, während es auch einem Überdrucke von 1 Atm. standhält.

Zur Füllung des Apparates mit Phosphor wurde soviel gereinigter roter Phosphor¹⁾ in einem offenen Quarzröhrchen abgewogen,

¹⁾ Wir gingen nicht unmittelbar von farblosem Phosphor aus, weil letzterer, wie sich bei dieser Untersuchung ergab, meist eine kohlenstoffhaltige, nach den gewöhnlichen Reinigungsmethoden, z. B. durch Destillation, nicht zu entfernende Verunreinigung enthält. Diese bewirkt eine mehr oder minder starke Abscheidung von Kohlenstoff, wenn der Dampf des Phosphors auf Rotglut erhitzt wird. Auf diese Beimengung, an welcher der Handelsphosphor ziemlich reich ist, soll später einmal zurückgekommen werden. Bei Versuchsreihe I hatten wir noch unmittelbar farblosen Phosphor benutzt.

daß sein Dampf später in dem Meßapparat bei der Höchsttemperatur (1100° oder 1200°) etwa eine Atmosphäre Druck ausübte. Das Röhrchen wurde in den äußersten der sich an E ansetzenden drei Rohrteile eingeschmolzen. Alsdann evakuierten wir den vorher im Luftstrom stark ausgeglühten Apparat durch F mit der Quecksilberluftpumpe, wobei zwischen letztere und F ein in flüssiger Luft gekühltes U-Rohr eingeschaltet war. Unter fortwährendem Pumpen erhitzen wir das linke Rohrende mit dem roten Phosphor auf 450°, so daß der Phosphor verdampfte und sich im mittleren, wassergekühlten Rohrteil niederschlug. Aus diesem wurde er dann noch einmal bei 60° in nun ganz farbloser Form nach dem dritten Rohrteil E und schließlich, nachdem die Verbindung mit der Pumpe durch Abschmelzen von F unterbrochen war, aus E nach A sublimiert. Nach Abschmelzen des Rohres zwischen F und A bei D war der Apparat für die Messungen fertig.

A und der größte Teil der Capillare B befanden sich bei den Messungen in einem Heräus-Röhrenofen von 60 cm Länge und 3 cm Weite. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Platin-Platinrhodium-Thermoelement bestimmt, dessen Lötstelle sich innerhalb des durch A seitlich hindurchgeführten engen Rohres S verschieben ließ. So war es möglich, die Temperatur wirklich im Inneren von A zu messen, ein Verfahren, welches dem meist angewendeten, das Thermoelement zwischen Ofenwandung und Rohr einzuführen, überlegen ist. Mehrere im Innern des Ofens angebrachte Asbestpfropfen setzten die kühlende Wirkung der Außenluft möglichst herab. Das Temperaturgefälle zwischen Mitte und Enden des Gefäßes A stieg von 2° bei 450° bis auf 8° bei 1200° und wurde bei der Temperaturmessung berücksichtigt. Konstanz der Temperatur und des Druckes stellte sich schnell ein, wovon wir uns durch gelegentliches längeres Einhalten einer bestimmten Temperatur überzeugten. Die Genauigkeit unserer Temperaturangaben dürfte bei den höchsten Temperaturen etwa 5° betragen.

Das Manometer G und das benachbarte Stück der Capillare B wurden bei allen Messungen in einem zweiten kleineren Widerstandsofen auf 465° gehalten. Das zwischen den beiden Öfen liegende 6 cm lange Stück der Capillare erhitzen wir durch einen Schnittbrenner auf etwa 800°.

An den abgelesenen Druckwerten (Quecksilbermanometer mit Glasskala; Quecksilberbarometer mit Messingskala) wurden die erforderlichen Korrekturen angebracht.

Das Volumen des Quarzgefäßes konnte bei allen Temperaturen als konstant angenommen werden. Quarz ändert wegen seines kleinen Ausdehnungskoeffizienten sein Volumen bei der Erwärmung von 0°

auf 1000° nur um etwa $\frac{1}{3}\%$. Er erwies sich auch bei 1200° als hinreichend undurchlässig: Der Druck im Inneren von A sank nach Beendigung der Messungen bei Zimmertemperatur immer wieder genau auf Null. Eine Einwirkung des Phosphors auf den Quarz war nicht zu beobachten.

Nachdem eine Versuchsreihe bei auf- und absteigender Temperatur mit der anfangs in A hineingebrachten Phosphormenge beendet war, destillierten wir etwa ein Drittel des Phosphors in den äußersten Teil des Röhrchens C hinein und schmolzen diesen ab. Mit der in A zurückbleibenden verkleinerten Menge Phosphor wurde nun eine neue Messungsreihe durchgeführt. Dieses Verfahren ließ sich öfters wiederholen, so daß es möglich wurde, ohne Öffnen und Neutüllen des Apparates mehrere Messungsreihen bei wechselnden Phosphorkonzentrationen vorzunehmen.

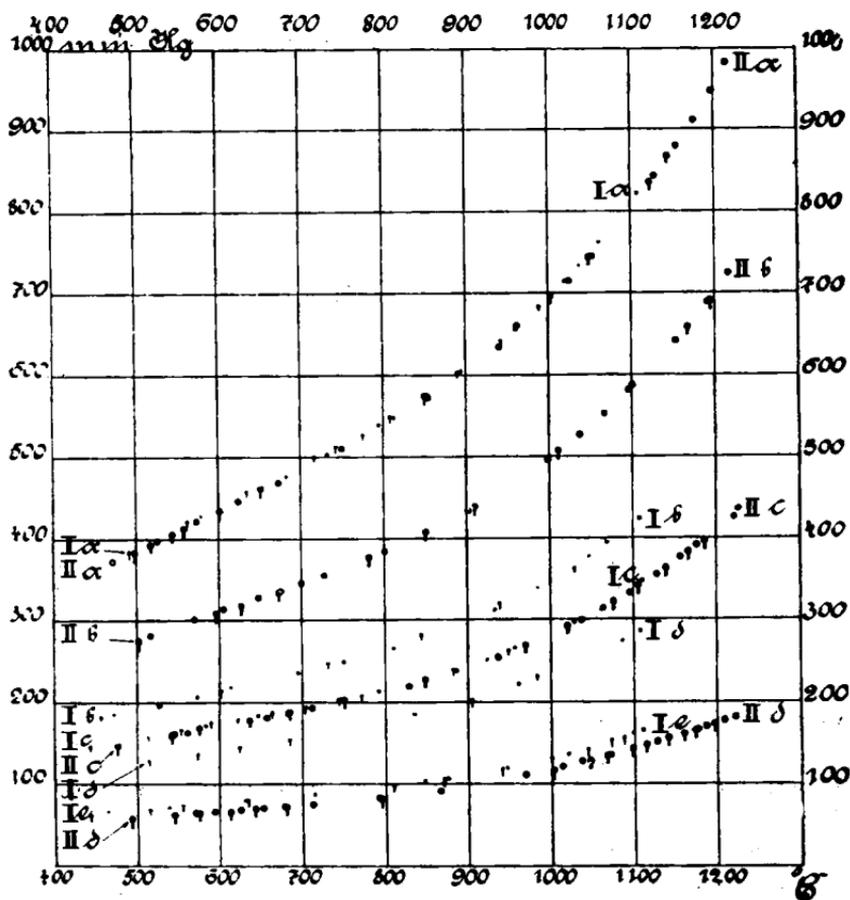


Fig. 2.

Die graphische Darstellung (Fig. 2) zeigt alle von uns gemessenen Temperaturen Θ und die zugehörigen (korrigierten) Drucke P. Mit der ersten Phosphorfüllung wurden fünf Reihen Messungen bei verschiedenen Phosphorkonzentrationen (Ia bis Ie, in der Figur durch einfache Punkte dargestellt), mit einer zweiten vier Messungsreihen (IIa bis IId, von Kreisen umgebene Punkte) ausgeführt. Die beim Herabgehen mit der Temperatur beobachteten Werte sind durch Striche kenntlich gemacht.

Wie man sieht, ordnen sich die gefundenen Werte ausgezeichnet zu stetig verlaufenden Kurven. Im besonderen entsprechen sich die beim An- und Absteigen der Temperatur gemessenen Drucke immer genau. Auch beide Versuchsreihen (I und II) stimmen sehr nahe mit einander überein, wie sich an den mit fast gleichen Phosphormengen erhaltenen Kurvenpaaren Ia und IIa, sowie Ic und IIc erkennen läßt. Versuchsreihe II verdient mehr Vertrauen als I, weil II mit einem empfindlicheren Membran-Manometer und mit dem reineren, aus der roten Modifikation dargestellten Phosphor ausgeführt wurde.

Um uns von der Zufälligkeit der Beobachtungstemperaturen unabhängig zu machen, interpolierten wir graphisch mit möglichster Genauigkeit die P-Werte von hundert zu hundert Grad. Es ergibt sich so

Tabelle 2.

Versuch	Interpolierte Drucke in mm bei							
	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°
Ia	389	439	489	542	608	694	810	—
Ib	192	215	239	265	301	349	419	—
Ic	157	176	195	218	246	286	342	—
Id	128	143	159	178	204	239	284	—
Ie	70	79	87	99	112	132	163	—
IIa	386	435	483	540	606	691	804	950
IIb	277	312	346	386	433	498	586	699
IIc	153	172	192	215	243	284	339	412
IId	60	68	75	85	99	119	145	175

Diese — von den zufälligen Messungsfehlern freien — Zahlenwerte liegen allen folgenden Berechnungen zugrunde.

Die Ausrechnung der Dampfdichten, das nächste Ziel, setzte die Kenntnis der Phosphormengen voraus, welche bei den einzelnen Messungsreihen im Apparat enthalten waren. Die Ermittlung dieser Phosphormengen gestaltete sich etwas umständlich, weil drei Teile des Apparates, nämlich das Hauptgefäß A und die Capillare, soweit sie in demselben Ofen lag, (Teil (1)), das Stück der Capillare zwi-

schen den beiden Öfen (2) und der Rest der Capillare mit dem Manometer (3) bei den Messungen verschiedene Temperaturen hatten.

Es seien: m die Masse des Phosphors im ganzen Apparat, M_P das normale Molekulargewicht des dampfförmigen Phosphors (124.16), P der gemessene Druck, R die Gaskonstante in l-mm Quecksilber, v_1, v_2, v_3 die Volumina und T_1, T_2, T_3 die absoluten Temperaturen der Apparateile (1), (2), (3).

Es waren bei allen Messungen $v_3 = 0.06$ ccm und $T_2 = 1073^0$, $T_3 = 738^0$; bei Versuchsreihe I $v_3 = 1.40$ ccm, bei Versuchsreihe II $v_3 = 1.45$ ccm. v_1 änderte sich von einer Messungsreihe zu anderen infolge des Abschmelzens der einzelnen Teile des Röhrchens C; es hatte folgende Werte:

bei Ia Ib Ic Id Ie IIa IIb IIc IId
63.77 63.71 63.66 63.61 63.55 64.15 64.04 63.94 63.84 ccm.

Eine einfache Rechnung ergibt

$$m = \frac{M_P P}{R} \left(\frac{v_1}{T_1} + \frac{v_2}{T_2} + \frac{v_3}{T_3} \right).$$

Nach dieser Gleichung wurde m für jede Messungsreihe aus den der Tabelle 2 entnommenen P -Werten für 500, 600 und 700^o berechnet. Tabelle 3 enthält die Mittelwerte der je drei so erhaltenen Zahlen.

Tabelle 3.

Versuch	Ia	Ib	Ic	Id	Ie
Phosphormenge in mg	65.55	32.14	26.25	21.35	11.71
Versuch	IIa	IIb	IIc	IId	
Phosphormenge in mg	65.26 ¹⁾	46.76	25.70	10.09	

Jetzt läßt sich die Dampfdichte (Δ) des Phosphors in Gefäß A für jede Messung berechnen. Es bedeute: M_H das Molekulargewicht des Wasserstoffs (2.016), δ die »normale« (der Molekulargröße P_4 entsprechende) Dampfdichte des Phosphors ($\frac{124.16}{2.016} = 61.59$). Aus der obigen Gleichung für m folgt, weil die Dampfdichte des Phosphors bei 465^o, der Temperatur von (3), und auch sehr angenähert bei 800^o, der Temperatur von (2), die normale, δ , ist,

$$m = \frac{M_{II} \cdot P}{R} \left(\Delta \frac{v_1}{T_1} + \delta \frac{v_2}{T_2} + \delta \frac{v_3}{T_3} \right)$$

und

$$\Delta = \frac{T_1}{v_1} \left[\frac{m \cdot R}{M_{II} \cdot P} - \delta \left(\frac{v_2}{T_2} + \frac{v_3}{T_3} \right) \right]$$

Für jede Messungsreihe sind alle Größen dieser Gleichung bis auf P und T_1 konstant, wodurch sich die Berechnung der Δ -Werte vereinfacht. Die nachstehende Tabelle enthält die letzteren und für die höheren Temperaturen auch die daraus unter Zugrundelegung der Dissoziation $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$ berechneten Dissoziationsgrade γ , auf welche bald noch näher eingegangen werden soll.

¹⁾ Bei nachträglicher direkter Wägung ergab sich, wie oben erwähnt wurde, 65.44 mg Phosphor.

Tabelle 4.

Dichte (Δ) und Dissoziationsgrad (γ) des Phosphordampfes bei den Temperaturen θ und den Drucken P.

Versuch:		Ia	IIa	IIb	Ib	Ic	IIc	Id	Ie	IIe
$\theta = 500^\circ$	P	389	386	277	192	157	153	128	70	60
	Δ	61.8	61.5	61.5	61.4	61.3	61.5	61.3	61.5	61.5
$\theta = 600^\circ$	P	439	435	312	215	176	172	143	79	68
	Δ	61.6	61.6	61.6	61.7	61.6	61.6	61.8	61.3	61.5
$\theta = 700^\circ$	P	489	483	346	239	195	192	159	87	75
	Δ	61.5	61.5	61.6	61.7	61.8	61.1	61.7	61.9	61.9
$\theta = 800^\circ$	P	542	540	386	265	218	215	178	99	85
	Δ	60.9	60.5	60.8	61.2	60.7	60.0	60.6	59.7	59.0
	γ	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.04
$\theta = 900^\circ$	P	608	606	433	301	246	243	204	112	99
	Δ	59.2	58.7	58.9	58.6	58.6	57.8	57.5	57.5	55.0
	γ	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.07	0.07	0.12
$\theta = 1000^\circ$	P	694	691	498	349	286	283	239	132	119
	Δ	55.9	55.5	55.2	54.5	54.4	53.4	52.9	52.5	50.0
	γ	0.10	0.11	0.11	0.13	0.13	0.15	0.16	0.17	0.23
$\theta = 1100^\circ$	P	810	804	586	419	342	339	284	163	145
	Δ	51.3	51.1	50.3	48.6	48.6	47.7	47.6	45.4	43.6
	γ	0.20	0.20	0.22	0.27	0.27	0.29	0.29	0.36	0.41
$\theta = 1200^\circ$	P	—	950	699	—	—	412	—	—	175
	Δ	—	46.0	44.8	—	—	41.7	—	—	38.3
	γ	—	0.34	0.38	—	—	0.48	—	—	0.61

Unsere Werte für die Dichte weichen stark von denen V. Meyers und seiner Mitarbeiter ab. Letztere fanden (die in der Einleitung angeführten Originalzahlen sind hier auf die Wasserstoff-Einheit umgerechnet) Δ für 800—900° zu 55.4, für 1200—1300° zu 53.5, für 1500° zu 52.3, für 1700° zu 45.9. Die Dichte 45, welche hier nach erst oberhalb 1700° erreicht werden soll, hat der Phosphordampf in Wirklichkeit, wie unsere Messungen zeigen, unter Atmosphärendruck bereits bei 1200°. Offenbar haftet der V. Meyerschen Methode in diesem Falle ein grundsätzlicher Fehler an. Vielleicht verbindet sich der Phosphor bei den hohen Temperaturen mit Stickstoff. So würde es sich auch erklären, daß Nernst bei Versuchen, die Phosphor-Dampfdichte bei 2000° — ebenfalls mit Stickstoff als Füllgas — zu bestimmen, ein scheinbares Ansteigen der Dichte über die normale beobachtete.

Das reiche Zahlenmaterial der Tabelle 4 beantwortet nun die Frage nach der Größe der bei der Dissoziation gebildeten Moleküle mit Sicherheit dahin, daß dieser Zerfall bei den Beobachtungstemperaturen im wesentlichen nur nach der Gleichung $P_4 \rightleftharpoons 2 P_2$ erfolgt. Für eine solche Dissoziation eines Moleküles in

zwei gleiche Moleküle gilt (vergl. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., S. 453) nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung der Dissoziationsisotherme

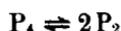
$$\frac{4(\delta - A)^2 P}{(2A - \delta)\delta} = K,$$

wenn wieder P den Druck, δ die »normale« und A die wahre Dampfdichte bezeichnen. K soll bei gleicher Temperatur für alle Drucke konstant sein. In Wirklichkeit zeigt es, weil sich geringfügige Beobachtungsfehler bei der Bestimmung von A in der obigen Gleichung sehr stark geltend machen, stets größere Schwankungen. Für die Prüfung, ob es sich um eine Dissoziation der eben besprochenen Art handelt, empfiehlt es sich daher¹⁾, aus den Mittelwerten von K die Werte für A zurückzuberechnen und sie mit den beobachteten zu vergleichen. Dies geschieht in Tabelle 5. Für diese und die folgenden Berechnungen benutzen wir Versuchsreihe II wegen ihrer größeren Zuverlässigkeit.

Tabelle 5.

θ	P	K	A, beobachtet	A ²⁾
900°	606 mm	6.06	58.7	58.9
900°	433 »	3.54	58.9	58.5
900°	243 »	4.32	57.8	57.5
900°	99 »	5.69	55.0	54.5
1000°	691 mm	33.2	55.5	55.9
1000°	498 »	26.2	55.2	55.1
1000°	283 »	27.6	53.4	53.3
1000°	119 »	26.8	50.0	49.8
1100°	804 mm	140	51.1	51.5
1100°	586 »	124	50.3	50.2
1100°	339 »	126	47.7	47.6
1100°	145 »	119	43.6	43.3
1200°	950 mm	497	46.0	46.3
1200°	699 »	461	44.8	44.7
1200°	412 »	489	41.7	41.9
1200°	175 »	413	38.3	37.8

Die gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten A läßt keinen Zweifel darüber, daß die Dissoziation des Phosphordampfes in dem geprüften Druckgebiete bis 1200° nachweisbar nur nach der Gleichung



stattfindet.

¹⁾ Vergl. Nernst, l. c. S. 454.

²⁾ Aus den Mittelwerten von K zurückberechnet.

Der Dissoziationsgrad, d. h. der dissoziierte Bruchteil des Phosphordampfes, γ , berechnet sich (vergl. Nernst, l. c., S. 352) nach der Formel $\gamma = \frac{\delta - A}{A}$. Die Werte von γ finden sich für die Temperaturen von 800° an in Tabelle 4. Die vieratomigen Phosphormoleküle sind also, wie die Tabelle lehrt, unter Atmosphärendruck bei 800° zu etwa $\frac{1}{100}$, bei 1000° zu $\frac{1}{10}$, bei 1200° zu $\frac{1}{2}$, beim Druck einer viertel Atmosphäre und 1200° aber schon zu fast $\frac{2}{3}$ in zweiatomige zerfallen.

Aus den Dissoziationsgraden bei verschiedenen Temperaturen berechnet sich die Dissoziationswärme für konstantes Volumen, U, (vergl. Nernst, l. c., S. 656) aus der Gleichung

$$\ln \frac{(2A - \delta)T}{(\delta - A)^2 P} = - \frac{U}{RT} + \text{konst.}$$

für Versuchsreihe	II a	II b	II c	II d	Mittelwert
	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.
zwischen 900 und 1000° zu	-48 100	-56 900	-52 800	-43 500	-50 300
» 1000 » 1100° »	-47 300	-51 300	-50 000	-49 100	-49 400
» 1100 » 1200° »	-47 900	-50 000	-51 800	-47 100	-49 200

Für das Temperaturintervall 800—900° wird U im Mittel gleich —52200 cal. gefunden. Diese Zahl ist wegen der Kleinheit und geringeren Sicherheit der Werte für den Dissoziationsgrad bei den niedrigen Temperaturen weniger vertrauenswürdig als die oben zusammengestellten ¹⁾.

Aus dem Mittelwert für U zwischen 1100 und 1200°, —49200 cal., berechnet sich unter der Annahme, daß die Dissoziationswärme dieselbe bleibt, der Dissoziationsgrad für 1300°

bei 1 Atmosphäre Druck zu 60 %,
» $\frac{1}{2}$ » » » 69 %,
» $\frac{1}{4}$ » » » 81 %,
» 100 mm » » 89 %.

¹⁾ Die aus Versuchsreihe I für U und die Konstante K berechneten Werte zeigen stärkere Abweichungen vom Mittel und weichen durchschnittlich um etwa 10 % von denjenigen der Versuchsreihe II ab. Wir führen dies darauf zurück, daß bei Versuchsreihe I unmittelbar farbloser, noch geringe Verunreinigungen enthaltender (s. o.) Phosphor zur Füllung des Apparates benutzt wurde und nicht wie bei II Phosphor, welcher durch Erhitzen der roten Modifikation dargestellt war.

Die Ähnlichkeit von Phosphor und Arsen kommt also auch darin zum Ausdruck, daß bei beiden Elementen die vieratomigen Moleküle zunächst in zweiatomige dissoziieren.

Nachschrift. Nach dem Abschluß unserer Untersuchung erschien im letzten Heft der Zeitschrift für physikalische Chemie, **81**, 129 [1912], soeben eine Abhandlung von G. Preuner und J. Brockmüller, »Gasdruckmessungen mit Spiralmanometer aus Quarzglas«, welche u. a. Bestimmungen der Dampfdichte des Phosphors in dem auch von uns untersuchten Temperaturgebiet enthält. Ihre Resultate und die daraus gezogenen Schlüsse weichen von den unserigen nicht unwesentlich ab. Insbesondere nehmen die Verfasser an, daß bei den Gleichgewichten auch die Dissoziation $P_2 \rightleftharpoons 2P_1$ eine wesentliche Rolle spiele, während wir in vorstehender Arbeit für das von uns geprüfte Druckgebiet zu dem entgegengesetzten Ergebnis kommen. Offenbar sind unsere Messungen die genaueren. Die HHrn. Preuner und Brockmüller sagen, daß sie bei ihren Bestimmungen große Schwierigkeiten und Abweichungen der einzelnen Versuchsreihen von einander hatten, ohne daß sie die Fehlerquellen hätten auffinden können. Zum großen Teil dürfte sich dies dadurch erklären, daß sie für ihre Versuche ohne weiteres den Phosphor des Handels benutzten, den sie nur einigen Waschungen unterwarfen. Ein derartiges Material eignet sich nicht als Grundlage für empfindliche physikalische Messungen.

Übrigens halte ich es für bedenklich, auf die bei den niedrigsten Drücken und Temperaturen erhaltenen Messungsergebnisse, welche von den Beobachtungsfehlern besonders stark beeinflußt werden, ausschlaggebende Rechnungen zu gründen, wie es die HHrn. Preuner und Brockmüller tun.

Stock.

471. Alfred Stock und Carl Massenez: Borwasserstoffe.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 16. November 1912.)

Bor ist — von den Edelgasen abgesehen — das einzige Nichtmetall, von dem bis heute noch keine einheitliche Wasserstoffverbindung bekannt war. Die häufig unternommenen Versuche zur Darstellung von Borwasserstoffen endeten fast immer ergebnislos. Wenn einige Mitteilungen über sicher nicht einheitliche borähnliche sogenannte feste Borwasserstoffe¹⁾ unberücksichtigt bleiben, so sind bisher

¹⁾ Reinitzer, M. **1**, 792 [1880]; Lorenz, A. **247**, 246 [1888]; Winkler, B. **28**, 778 [1890].