

**243. Hans Jahn: Ueber die Dampfdichte des Broms.**

[Der kaiserl. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 30. März 1882.]  
(Eingegangen am 15. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Interesse, welches die von Victor Meyer angeregten Versuche über die Dampfdichte der drei Halogenelemente bei hoher Temperatur erregt haben, liess es mir wünschenswerth erscheinen, durch genaue Versuche die Dampfdichte eines der beiden in dieser Richtung noch nicht untersuchten Elemente festzustellen, bei Temperaturen, die man durch die gewöhnlichen Hilfsmittel erhalten kann.

Wir besitzen eine derartige Versuchsreihe für das Chlor, welche vor einigen Jahren von E. Ludwig ausgeführt worden ist, allein für das Brom sowohl wie für das Jod liegen keine Versuche vor, die auf die Bedeutung von Elementarversuchen Anspruch erheben wollen und können.

Ich entschloss mich daher zunächst für das Brom eine Reihe von Versuchen durchzuführen, in derselben Weise, wie E. Ludwig das Chlor untersucht hat.

Wir besitzen für das Brom nur zwei Angaben betreffs seiner Dampfdichte. Die eine derselben rührt von Mitscherlich her, und zwar fand derselbe nach einer Modifikation der Dumas'schen Methode für die Dampfdichte des Broms bei  $99.34^{\circ}\text{C.}$ :

$$D = 5.54.$$

Neuere Versuche von V. und C. Meyer ergaben den Werth:

$$D = 5.38,$$

doch sprechen die genannten Experimentatoren selber Zweifel gegen die Zuverlässigkeit dieser Zahl aus, da der Versuch durch das Umherspritzen der Substanz und andere Uebelstände erschwert wurde.

Eine Wiederholung dieser Versuche schien mir aus zweierlei Gründen nöthig zu sein. Wir wissen nichts über die Provenienz des zu diesen Versuchen benutzten Broms, und seit der Zeit, wo Mitscherlich seine berühmten Forschungen durchgeführt hat, sind unsere Kenntnisse bezüglich der Reindarstellung chemischer Präparate besonders durch die klassischen Versuche von Stas auf einen ganz neuen Standpunkt gerückt worden.

Andererseits gestattet die Methode von Dumas sowohl wie die von Victor Meyer nicht, die Genauigkeit der Versuche übermässig weit zu treiben, und Mitscherlich scheint bei der von ihm angewendeten Modifikation der Dumas'schen Methode mit ganz besonderen Schwierigkeiten gekämpft zu haben.

Durch diese Ueberlegung war der von mir einzuschlagende Weg ein einfach vorgeschriebener: die Versuche mussten mit einem tadellos reinen Präparate ausgeführt werden und zwar nach einer Methode,

die bei möglichst geringem Substanzconsum eine vollkommene Genauigkeit zu erreichen gestattet.

Was die Herstellung des reinen Broms anbelangt, so verweise ich bezüglich der Einzelheiten des dabei eingehaltenen Verfahrens auf meine ausführliche Abhandlung in dem Märzheft der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Das von mir genau nach den Angaben von Stas dargestellte Brom siedete constant bei  $63.07^{\circ}$  C., während Stas den Siedepunkt seines Präparates zu  $63^{\circ}$  C. angiebt. Ich bemerke, dass das von mir zu dieser Siedepunktsbestimmung benutzte Thermometer ein auf der hiesigen Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus sorgfältig controllirtes Instrument war.

Für die Bestimmung der Dampfdichte benutzte ich die Bunsensche Methode, indem ich einige geringfügige Modifikationen Platz greifen liess, die gleichfalls in der schon erwähnten Abhandlung ihre ausführliche Erörterung gefunden haben.

Dass die Methode durch diese Modifikationen keine Einbusse an Genauigkeit erlitt, wurde durch eine mit reinem Aether durchgeführte Versuchsreihe erwiesen.

Ich fand für die Dampfdichte des reinen Aethyläthers bei  $81-82^{\circ}$  C.:

I. 2.612	IV. 2.614
II. 2.618	V. 2.614
III. 2.618	VI. 2.615

während Horstmann bei derselben Temperatur den Werth 2.610 fand. Eine bei  $92-94^{\circ}$  C. durchgeführte Versuchsreihe ergab für die Dampfdichte des Aethers die Werthe:

I. 2.598
II. 2.602
III. 2.605.

Horstmann fand bei  $93^{\circ}$  C. den Werth 2.603.

Ich lasse nun meine mit Brom durchgeführten Versuche folgen:

#### I. Versuchsreihe.

Mittlere Temperatur  $102.6^{\circ}$  C.

a) 5.7225
b) 5.7388
c) 5.7228

Mittlerer Werth 5.728.

#### II. Versuchsreihe.

Mittlere Temperatur  $131.92^{\circ}$  C.

a) 5.635
b) 5.646
c) 5.638

Mittlerer Werth 5.640.

## III. Versuchsreihe.

Mittlere Temperatur 175.58° C.

a) 5.603

b) 5.605

Mittlerer Werth 5.604.

## IV. Versuchsreihe.

Mittlere Temperatur 210.32° C.

a) 5.543

b) 5.549

Mittlerer Werth 5.546.

## V. Versuchsreihe.

a) 5.5241

b) 5.5245

c) 5.5244

Mittlerer Werth 5.5243.

Stas hat durch seine Versuche für das Atomgewicht des Broms den Werth 79.951 gefunden, wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 setzt. Es beträgt mithin die nach dem Avogadro'schen Gesetze berechnete theoretische Dampfdichte:

$$\frac{159.902}{28.943} = 5.5247$$

ein Werth, mit welchem der mittlere Werth der fünften Versuchsreihe vollkommen identisch ist.

Allein ausser dieser Bestätigung des von Stas bestimmten Atomgewichtes lässt sich aus diesen Versuchsdaten noch ein weiteres, wie mir scheint, ziemlich bemerkenswerthes Resultat ableiten.

Vereinigt man die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Dampfdichten des Broms in eine Formel von der Gestalt:

$$D = a + bt,$$

so erhält man mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate für die Constanten a und b die wahrscheinlichsten Werthe:

$$a = 5.8691 \quad \text{und} \quad b = -0.00153.$$

Diese lineare Formel stellt die Beobachtungen ziemlich genau dar. Es ist:

Temperatur	Dichte	
	nach der Formel berechnet	direkt gefunden
102.6 ° C.	5.7122	5.7280
131.92 »	5.6673	5.6400
175.58 »	5.6005	5.6040
210.32 »	5.5473	5.5460
227.92 »	5.5204	5.5243

Die beiden ersten Versuchsreihen fügen sich dieser Formel nicht vollkommen genau, doch betragen die Abweichungen nicht mehr als 0.3 beziehlich 0.5 pCt. des beobachteten Werthes, scheinen mir mithin noch innerhalb der Grenzen des zulässigen zu liegen. Für die drei letzten Versuchsreihen ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und direkt gefundenen Werthen eine vollkommene.

Der Grund für die nicht vollständige Uebereinstimmung der beiden ersten Versuchsreihen ist unschwer darin zu finden, dass bei den betreffenden Temperaturen, die ja dem Siedepunkt des Broms noch verhältnissmässig nahe liegen, die den Verlauf der Dichteabnahme darstellende Curve noch keine gerade Linie, sondern ein Kegelschnitt ist. Berechnet man nämlich mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate eine quadratische Formel, so findet man:

$$D = 5.5189 - \frac{8.535}{t} + \frac{3190.04}{t^2}$$

eine Formel, die sich den Beobachtungen der beiden ersten Versuchsreihen vollkommen anschliesst:

Temperatur	Dichte	
	berechnet	gefunden
102.6 ° C.	5.729	5.728
131.92 »	5.638	5.640

von da ab verläuft die Curve linear, so dass die frühere Formel Platz greift.

Da es sich nun aber bei den alsbald anzustellenden Betrachtungen um Abweichungen von ganzen Procenten handelt, während die nach der ersten Formel berechneten Werthe von den durch direkte Beobachtung gefundenen um höchstens ein halbes Procent abweichen, so glaube ich ohne Bedenken die erste Formel durchweg anwenden zu können.

Berechnet man nun mit Hülfe dieser Formel die Dichte des Bromdampfes für Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Broms, die von 20 zu 20° aufsteigen, und bestimmt die Abweichungen der so berechneten Dichten von der normalen Dichte in Procenten der letzteren, so findet man:

Temperaturen oberhalb des Siedepunktes	Dichte	Abweichungen von der normalen	Differenz
40°	5.7115	3.381	0.554
60°	5.6809	2.827	0.554
80°	5.6503	2.273	0.554
100°	5.6197	1.719	0.554
120°	5.5891	1.165	0.553
140°	5.5585	0.612	0.554
160°	5.5279	0.058	

Wir besitzen eine ganz analoge Versuchsreihe über die Dichte des Chlors, welche vom Prof. E. Ludwig ausgeführt worden ist. Die Resultate dieser Versuchsreihe lassen sich mit vollkommener Genauigkeit darstellen durch die lineare Formel:

$$D = 2.4855 - 0.00017 t,$$

wie aus einer Vergleichung der direkt beobachteten und aus dieser Formel berechneten Werthe für D hervorgeht:

Temperatur	Dichte	
	nach der Formel berechnet	gefunden
20° C.	2.4821	2.4807
50 »	2.4770	2.4783
100 »	2.4685	2.4685
150 »	2.4600	2.4609
200 »	2.4515	2.4502

Die aus dem Stas'schen Atomgewicht berechnete, normale Dichte beträgt 2.4501.

Nehmen wir nun mit Regnault den Siedepunkt des flüssigen Chlors zu  $-33.6^{\circ}$  C. an, und bestimmen wir, genau wie es oben für das Brom geschehen ist, die Dichte des Chlors bei Temperaturen oberhalb seines Siedepunktes, die in gleichen Intervallen aufsteigen, ebenso wie die Abweichungen der gefundenen Dichten von der normalen ausgedrückt in Procenten der letzteren, so finden wir:

Temperaturen oberhalb des Siedepunktes	Dichte	Abweichungen von der normalen	Differenz
40°	2.4844	1.397	
60°	2.4810	1.261	0.136
80°	2.4776	1.122	0.139
100°	2.4742	0.984	0.138
120°	2.4708	0.845	0.139
140°	2.4674	0.706	0.135
160°	2.4641	0.571	0.142
180°	2.4606	0.429	0.139
200°	2.4572	0.290	0.188
220°	2.4538	0.102	
240°	2.4504	0.000	

Ein Vergleich dieser beiden Zahlenreihen ergibt unmittelbar, dass während das Chlor anfänglich eine weit geringere Abweichung von der normalen Dichte zeigt als das Brom, das Letztere sich doch bedeutend schneller der normalen Dichte nähert als das Erstere. Während das Chlor ein Temperaturintervall von  $240^{\circ}$  oberhalb seines Siedepunktes durchlaufen muss, um die normale Dichte zu erreichen, gelangt das Brom schon bei einer Temperatur zu diesem Werth, die sich nur um  $160^{\circ}$  über seinen Siedepunkt erhebt.

Für das Jod liegt keine Versuchsreihe, wie für das Chlor und das Brom vor, allein es liegt auf Grund der übereinstimmenden Versuche von Victor Meyer, sowie von Crafts und Fr. Meier die Vermuthung nahe, dass das Jod schon bei Temperaturen, die sich nur um geringe Werthe über seinen Siedepunkt erheben, die normale Dampfdichte hat. So fand Victor Meyer bei  $253^{\circ}$  C. für die Dichte des Joddampfes

8.89 beziehlich 8.83,

während die normale Dichte 8.78 beträgt. Da nun nach den Angaben von Stas der Siedepunkt des Jods gegen  $250^{\circ}$  C. angenommen werden muss, so würde also das Jod schon bei seinem Siedepunkte die normale Dampfdichte haben.

Die plausibelste Vorstellung, die wir uns über den Grund der Abweichungen der beobachteten Dampfdichten von der normalen bilden können, ist wohl die, dass der Dampf bei Temperaturen, die nicht allzu hoch über dem Siedepunkt der Flüssigkeit liegen, noch Molekularaggregate enthält, die sich erst bei weiterer Steigerung der Temperatur in die einzelnen Moleküle auflösen. Nun sollte man doch wohl von vornherein vermuthen, dass diese Molekularaggregate sich um so schwieriger zerlegen, je grösser die Masse der einzelnen Moleküle ist, da ja die Attraktionskraft, welche dieselben auf einander ausüben, ihrer Masse proportional sein müsste. Das ist nun aber nicht der Fall, die schwereren Brommoleküle trennen sich viel leichter von einander als die ungleich leichteren Chlormoleküle. Sollte da eine der Attraktion entgegengesetzte Kraft, etwa die der Masse proportionale, durch die Rotation der Moleküle verursachte Centrifugalkraft bedingend sein?

Wien, Mai 1882. Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

#### 244. Gerhard Krüss: Ueber die Constitution von Lösungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Absorptionsspektrum einer Lösung, welche zwei oder mehr färbende Substanzen enthält, entspricht bekanntlich nicht immer der Summe der Spektren, welche die Lösungen der Körper einzeln liefern, sondern es finden häufig Verschiebungen, Zusammenziehungen u. s. w. der Streifen, sowie gänzliche Störungen in den Absorptionsverhältnissen statt.