

306. Carl Langer und Victor Meyer: Ueber die Dichte des Schwefligsäure-Gases bei Weissglühhitze.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Im zweiten Capitel unserer »Pyrochemischen Untersuchungen« (Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1885) haben wir Versuche über die Frage mitgetheilt, ob bei höheren Temperaturen, als sie bisher bei Messungen, die sich auf Gase beziehen, angewandt waren, der Ausdehnungscoefficient normaler Gase noch der gleiche sei, wie bei niederen Wärmegraden. Wir gelangten zu dem Ergebniss, dass dies bei der höchsten, von uns angewandten Versuchstemperatur, bei welcher Palladium, bestes Berliner Porzellan und Schmiedeeisen in bedeckten Gefässen schmolzen, wirklich der Fall sei. Diese Thatsache konnte indessen nur auf einem eigenthümlichen Umwege und für eine sehr beschränkte Anzahl von Gasen festgestellt werden. Die Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten der Gase setzt eine Messung der Temperatur voraus, wie sie bei niederen Temperaturen das Quecksilberthermometer gewährt, und da eine luftthermometrische Bestimmung doch erst möglich wird, wenn die gestellte Frage nach der Ausdehnung der Gase bereits beantwortet ist, die calorimetrische Methode aber bei einer Temperatur, die wenig unter dem Schmelzpunkte des Platins liegt, ebenfalls ausgeschlossen ist, so konnte die Frage nur relativ entschieden werden, indem man prüfte, ob mehrere normale Gase bei dieser Temperatur noch den gleichen Ausdehnungscoefficienten haben. Im Falle der Bejahung war hieraus auf die Constanz des Ausdehnungscoefficienten überhaupt zu schliessen — mit demselben Rechte, wie ja in letzter Instanz die Angaben des Quecksilberthermometers oder des Luftthermometers bei niederer Temperatur überhaupt nur als wirkliches Maass der Temperatur angesehen werden, weil sie bei verschiedenen Gasen zu dem gleichen Werthe des Ausdehnungscoefficienten führen.

Glücklicherweise gestattet das Gasverdrängungsverfahren die Frage, ob verschiedene Gase bei einer gewissen Temperatur den gleichen Ausdehnungscoefficienten haben, mit Sicherheit zu beantworten, ohne dass darum diese Temperatur selbst bekannt zu sein braucht. Wir konnten daher feststellen, dass die von uns für den Versuch benutzten Gase — in erster Linie Sauerstoff und Stickstoff — in der That bei der hohen Versuchstemperatur die gleiche Ausdehnung besitzen, und wir schlossen daraus, dass ihr Ausdehnungscoefficient derselbe ist, wie der bei niederen Temperaturen für alle normalen Gase geltende. Denn, würden die beiden Gase durch Eintreten einer Dissociation ihre Dichte verändert haben, so wäre es eine an das Unmögliche grenzende Unwahrscheinlichkeit, dass diese Aenderung, bei zwei chemisch so

durchaus differenten Körpern, bei gleicher Erhitzung gerade genau den gleichen Grad erreicht haben sollte; zumal wenn man bedenkt, dass drei dissociirbare, einander chemisch äusserst ähnliche Gase: Chlor, Brom und Jod, bei Einwirkung der Hitze in durchaus verschiedenem Maasse zersetzt werden. Begreiflicher Weise wird das Ergebniss als um so sicherer festgestellt erscheinen, je grösser die Zahl der so untersuchten Gase ist.

Leider konnten wir aber nur eine geringe Anzahl prüfen. Wir wünschten zunächst, um Störungen durch Zersetzung zu vermeiden, uns auf Elementargase zu beschränken, und da unter diesen das Chlor, ganz abgesehen von seinen aggressiven Eigenschaften, schon wegen seiner Dissociationsfähigkeit ausgeschlossen ist, so blieben nur noch Sauerstoff und Stickstoff als dem Versuche zugänglich übrig. Denn auch der Wasserstoff konnte, da er bei Glühhitze durch Platinwandungen diffundirt, nicht angewandt werden. Mit einer vergasbaren Flüssigkeit — Quecksilber — zu arbeiten, erlaubte leider unser Apparat nicht.

Die Versuche hatten nun ergeben, dass Sauerstoff und Stickstoff in der That bei der Versuchstemperatur scharf die gleiche Ausdehnung zeigen, und wir hatten, da auf Grund dieses Ergebnisses die luftthermometerische Bestimmung möglich erschien, die Temperatur mit einem Stickstoffthermometer ermittelt und — im Mittel mehrerer gut unter einander übereinstimmender Messungen — zu 1690° C. festgestellt.

Die Fortsetzung der Versuche und ihre Ausdehnung auf andere, nicht elementare Gase ergab noch einige Resultate, welche für die eingangs gestellte Frage von Interesse sind. Eine grössere Anzahl von Gasen, deren Verhalten bei der Versuchstemperatur geprüft wurde, führte zu einer sehr beträchtlichen Zersetzung bei allen, mit einziger Ausnahme der Kohlensäure, welche bei 1690° eine nur äusserst geringe Dissociation zeigte¹⁾. Zwar entstanden bei sehr andauerndem Hindurchleiten des Gases durch den weissglühenden Apparat sicher nachweisbare Spuren von Kohlenoxyd, aber die Menge desselben war so gering, dass sie auf die Dichtebestimmung keinen bemerkbaren Einfluss ausüben konnte. Und in der That fanden wir die Dichte und Ausdehnung des Kohlensäuregases noch bei 1690° sehr annähernd normal. Wir waren hiernach berechtigt, den zunächst nur aus dem Verhalten von 2 Gasen gezogenen Schluss als durch das gleiche Verhalten der Kohlensäure gestützt anzusehen.

Wir sind nun in der Lage, diesen Gasarten noch eine vierte anzureihen, deren Untersuchung zu dem gleichen Resultate führt, nämlich das Schwefligsäuregas. Die Prüfung desselben ge-

schah genau in derselben Weise und mit denselben Apparaten, wie sie bei den übrigen Gasen angewandt waren. Dass das Schwefligsäuregas bei sehr hoher Temperatur beständig sei, hatten wir kaum erwartet, da dasselbe ja bekanntlich bei langdauernder intensiver Belichtung eine Zersetzung wahrnehmen lässt, aber es zeigte sich beim Hindurchleiten des Gases durch den erhitzten Apparat keine qualitative Veränderung, und so konnte zur Bestimmung der Ausdehnung geschritten werden, indem wir, ganz wie früher, genau gemessene Volume des Gases in den mit Stickstoff gefüllten Apparat treten liessen und das verdrängte Stickstoffvolumen maassen. Eingeleitetes Gas und verdrängter Stickstoff befanden sich auch hier wieder in fließendem Wasser von gleicher, durchaus constanter Temperatur, so dass ihre Volume direct vergleichbar waren. Wir fanden:

I. Versuch.

Eingeleitetes Schwefligsäuregas . . .	1.70 ccm
Verdrängter Stickstoff	1.60 »

II. Versuch.

Eingeleitetes Schwefligsäuregas . . .	1.75 »
Verdrängter Stickstoff	1.65 »

III. Versuch.

Eingeleitetes Schwefligsäuregas . . .	2.35 »
Verdrängter Stickstoff	2.25 »

Die Versuche zeigen, dass Stickstoff und Schwefligsäuregas bei Weissgluth sehr nahezu die gleiche Ausdehnung haben. Immerhin fällt auf, dass bei den drei Versuchen die Uebereinstimmung der Volumina von eingeleitetem und verdrängtem Gase keine so vollkommene ist, wie sie bei Sauerstoff und Stickstoff erreicht wurde, sondern dass stets ein wenn auch kleines Deficit an Stickstoff zu constatiren ist. Ueber die Ursache desselben können wir Bestimmtes nicht angeben. Irgend eine qualitativ nachweisbare Zersetzung haben wir, wie gesagt, nicht constatiren können. Hieraus aber zu schliessen, dass nicht eine spurenweise Dissociation eintrete, wäre doch unerlaubt. Es ist immerhin möglich, dass eine sehr geringe Menge des Gases in Schwefel und Sauerstoff zerfällt, welche sich der Beobachtung entziehen können. Weissglühendes Platin ist bekanntlich imstande, Sauerstoffgas in geringem Maasse zu absorbiren [vergl. den Abschnitt »Ueber das Verhalten von Sauerstoff zu Platin bei Weissgluth«, l. c. p. 21] und es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass es bei dieser Temperatur auch Schwefel aufnehmen kann.

Mag nun durch diese oder eine andere Ursache die geringe Abweichung sich erklären, in jedem Falle beweist die nahe Uebereinstimmung der Volumina, dass das Schwefligsäuregas sich in seiner Ausdehnung den bisher untersuchten Gasen anschliesst, und dass nunmehr also vier Gasarten bekannt sind, für welche die annähernde Gültigkeit des Gay-Lussac'schen Ausdehnungsgesetzes bis gegen 1700° C. erwiesen ist.

Göttingen, Mai 1885.

Berichtigungen:

Jahrg. XVIII, No. 8, S. 1322, Z. 2 u. 9 v. o. lies: »Naringins« statt »Naringenins«.

» » » 8, » 1280, » 10 v. u. lies: »218–220° C.« statt »218–228° C.«

Nächste Sitzung: Montag, 8. Juni 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.