

Also auch beim Eisenchlorid erhält man nach der neuen Methode dieselben Werte, wie nach der bisherigen, nur ist die Ausführung der Versuche bei Weitem bequemer, als bei dem älteren Verfahren.

Diese Methode ist einer Erweiterung behufs Untersuchung der Dichte des Eisenchlorürs fähig, welche bequem durch Einwerfen von Eisendraht in die glühende mit Salzsäuregas gefüllte Porzellanbirne zu prüfen sein wird. Hat dasselbe die Formel FeCl_2 so wird — völlige Vergasung des Chlorürs vorausgesetzt — keine Volumenänderung eintreten, entspricht die Moleculargrösse der Formel Fe_2Cl_4 , so wird eine Contraction eintreten, bedingt durch die Ersetzung von 4 Moleküle Salzsäuregas durch 2 Moleküle Wasserstoff und 1 Molekül Eisenchloriddampf.

Trotz dieser Vortheile, welche die Methode bietet, scheint indessen die Anwendung derselben nur dort am Platze, wo sie sich aus ganz besonderen Gründen empfiehlt; denn es ist nicht zu übersehen, dass die Volumina, um deren Messung es sich handelt, bedeutend kleiner sind als bei dem gewöhnlichen Gasverdrängungsverfahren und dass daher die in der Volumenmessung vorhandene Fehler einen beträchtlich grösseren Einfluss ausüben.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

510. H. Biltz: Ueber den Einfluss der Gestalt des Gefässes bei Dichtebestimmungen unvollständig vergaster Dämpfe nach dem Gasverdrängungsverfahren.

(Eingegangen am 10. August.)

Nachdem ich durch die Untersuchung über die Moleculargrösse des Schwefels¹⁾ gezeigt hatte, dass die Dampfdichte dieses Elements, bei 518°C . nach dem Gasverdrängungsverfahren bestimmt, unter völlig gleichen Bedingungen zwischen 4.5 und 7.1 schwanke, wenn man die Menge der Substanz innerhalb bedeutender Grenzen variiren lässt (0.1067—0.0450), erschien es wünschenswerth, die schon damals ausgesprochene Ansicht, dass bei unvollkommen vergastem Dämpfen auch die Gestalt des Verdampfungsgefässes von Einfluss auf die gefundene Dichte sei, experimentell zu prüfen. In einem schmaleu und hohen Gefäss wird, zumal bei nicht allzuhoher Temperatur, die

¹⁾In meiner Abhandlung über die Dichte des Schwefels (diese Berichte **XXI**, 2016) finden sich in der Tabelle einige unrichtige Zahlen, welche im Druckfehlerverzeichnis des 11. Heftes S. 2188 verbessert sind.

Vermischung des Dampfes mit der im Apparat befindlichen Luft- oder Stickstoffmenge in geringerem Umfang sich vollziehen als in einem Gefäss, dessen Form — wie etwa eine Kugel — dem Dampf der Substanz eine grosse Oberfläche und daher günstige Bedingungen gewährt, sich mit dem im Apparat befindlichen Gase (Stickstoff oder Luft) zu vermischen; demnach müssten die im engen Gefäss erhaltenen Dichtewerthe grösser sein als die im weiten Gefäss erhaltenen. Die experimentelle Untersuchung dieser Frage wurde mir von Hrn. Prof. V. Meyer übertragen.

Zs dieser Untersuchung wählte ich zwei Substanzen, den Schwefel und das Methylenbromid. Den ersteren nahm ich deshalb, weil er erst bedeutend, etwa 400° C. über seinem Siedepunkt ein normales Gas wird, also die uns interessirende Erscheinung innerhalb eines grossen Temperaturintervalls bietet, ferner deshalb, weil er eine feste, leicht rein darzustellende und leicht zu behandelnde Substanz ist, die unschwer in Stücke von bestimmtem Gewicht zu bringen ist, schliesslich, weil ich durch das eingehende Arbeiten mit ihm eine gewisse Sicherheit in seiner Behandlung erhalten habe. Die Untersuchung wurde so geführt, dass mit stets gleicher Substanzmenge bei gleicher Temperatur eine Reihe Dichtebestimmungen im engen und eine zweite Reihe im weiten Gefäss angestellt wurden. Als Versuchstemperatur benutzte ich beim Schwefel die des siedenden Phosphorpentasulfids, 518° C.

Die erste Versuchsreihe wurde ganz in der Weise angestellt wie es bei Dichtebestimmungen im Phosphorpentasulfiddampf üblich ist. Die Dimensionen der Birne waren folgende: Durchmesser 3.3 cm, Länge 30 cm.

Dichtebestimmungen des Schwefels im engen Gefäss
bei 518° C.

Substanz g	Volumen ccm	Druck mm	Temperatur $^{\circ}$ C.	Dichte
0.0563	9.3	746.5	8.8	4.978
0.0504	8.4	746.5	8.8	4.934
0.0550	9.1	747.5	12.0	5.033
0.0544	9.2	747.5	12.0	4.926
0.0542	9.2	747.5	12.0	4.907
0.0570	9.4	750.5	12.0	5.029
0.0555	9.2	750.5	12.0	4.992
0.0539	9.5	750.5	22.1	4.934
0.0543	9.55	750.5	22.1	4.945
0.0528	9.1	750.5	22.1	5.046

Die zweite Versuchsreihe enthält die Versuche, die im weiten Gefäss angestellt wurden. Als solches wurde eine Glaskugel von 7.5 cm Durchmesser, deren Stiel etwa 26 cm lang war, verwandt; ein Zuleitungsrohr für die Füllung mit Stickstoff, wie ich es sonst verwandte, wurde nicht angebracht, weil das Schwefelstückchen gewöhnlich in dasselbe hineinfällt und im unteren Bogen der Capillare verdampft. Die in derselben verbleibende allerdings geringe Dampfmenge wird dadurch der verdünnenden Einwirkung des Stickstoffs entzogen. Die Füllung der Kugel mit Stickstoff geschah demnach in alter Weise durch eine Glascapillare, welche durch die Fallvorrichtung und den Halstheil eingeführt wurde. Das Phosphorpentasulfid wurde in einem grossen hessischen Tiegel ganz in derselben Weise zum Sieden gebracht wie das Zinnchlorür bei der Arbeit ¹⁾ über die Siedepunktsbestimmung dieser Substanz. Die Dichtebestimmung ergab folgende Werthe:

Dichtebestimmungen des Schwefels im weiten Gefäss
bei 518^o.

Substanz g	Volumen ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0550	10.1	752.0	20.5	4.689
0.0552	10.67	744.0	18.5	4.461
0.0546	10.5	751.0	17.0	4.409
0.0552	10.5	749.5	18.5	4.498

Das Mittel der im engen Gefäss angestellten Versuche ist 5.0, das der im weiten Gefäss ausgeführten 4.5. Wenngleich auch der Unterschied nicht sehr bedeutend ist, so beweist doch die grosse Uebereinstimmung sämtlicher Versuche, dass es sich im vorliegenden Falle nicht um Versuchsfehler handelt, sondern dass die verschiedene Gestalt der Birne die Abweichung verursacht hat.

Als zweite Substanz wählte ich für diese Untersuchung das Methylenbromid und zwar deswegen, weil eine seinen Siedepunkt nur wenig übersteigende Temperatur leicht und sicher zu erzielen ist. Der Siedepunkt des Methylenbromids liegt nämlich nur drei Grade niedriger als der des Wassers, und da man durch Wasserdampf ein enges Gefäss ebenso leicht auf 100^o erhitzen kann als ein weites, so konnten der Ausführung nur geringe Schwierigkeiten im Wege liegen.

Die Dichtebestimmungen im engen Gefäss wurden, wie es bei diesen Temperaturgraden üblich ist, im Glasmantel vorgenommen. Die

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie 1888, 184.

Birne war 2.2 cm weit und 27 cm lang; die Länge des Halstheils betrug 36 cm. Das Methylenbromid wurde im Hofmann'schen Fläschchen abgewogen.

Dichtebestimmungen des Methylenbromids im engen Gefäß bei 100° C.

Substanz g	Volumen ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0665	8.9	745.0	16.3	6.366
0.0665	8.8	745.0	16.2	6.319
0.0630	8.2	745.0	16.2	6.433
0.0713	9.4	745.0	16.2	6.351

Die Dichtebestimmungen im weiten Gefäß werden in derselben Kugel angestellt, in der die Bestimmungen der Schwefeldichte gemacht waren. Als Erhitzungsmantel diente ein 11 cm weiter, 30 cm hoher dickwandiger eiserner Cylinder, der etwa zu 5—7 cm mit Wasser gefüllt war; durch einen starken Brenner wurde das Wasser im lebhaften Sieden erhalten. Als Deckel des Cylinders diente eine mit Schlitz versehene Eisenplatte; der Schlitz wurde durch ein weiteres Blech verschlossen; die Mitte dieses Deckels wurde da, wo der Halstheil durchging, so gedichtet, dass nicht zu viel Wasserdampf durchdringe und den Halstheil zu stark wärme. Ein zweiter Deckel etwa 4 cm über dem ersten diente zu demselben Zweck. Als unter dieser Anordnung Dichtebestimmungen vorgenommen wurden, ergaben sie beinahe die normale Dichte 6.026.

Dichtebestimmungen des Methylenbromids im weiten Gefäß bei 100° C.

Substanz g	Volumen ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0684	9.5	745.0	17.0	6.156
0.0633	9.0	745.0	17.0	6.013
0.0619	8.7	742.0	17.0	6.107
0.0656	9.3	743.6	14.8	5.979
0.0656	9.2	743.6	14.8	6.045
0.0668	9.3	745.0	16.0	6.111

Somit ergab sich die Dichte des Methylenbromids drei Grad über seinen Siedepunkt im engen Gefäß zu 6.4, im weiten zu 6.1. Der Einfluss der Veränderung des Gefäßes ist also derselbe wie beim Schwefel.

Diese Untersuchung ist für das Gebiet der Pyrochemie insofern von Bedeutung, als sie die Einflüsse abschliessend behandelt, denen ein noch nicht normal vergaster oder in Dissociation befindlicher Dampf beim Gasverdrängungsverfahren unterworfen ist. Während die Dichtewerthe beim völlig vergastem Dampfe von der Versuchstemperatur unabhängig sind, nehmen dieselben beim nicht vollkommenen vergastem Dampfe mit der Zunahme der Temperatur ab und wachsen mit einer Abnahme derselben. Während ferner die Grösse der Substanzmenge beim normal vergastem Dampfe ohne Bedeutung ist, wächst beim nicht normal vergastem Dampfe der Dichtewerth mit einer Vermehrung der Substanzmenge und nimmt mit einer Verringerung desselben ab. Und schliesslich erhält man bei diesen Verhältnissen im weiten Gefäss niedrigere Werthe als im engen, während es beim normal vergastem Dampfe auf die Gestalt der Birne nicht ankommt. Diese beiden letzten Fälle stehen einander insofern näher als sie sich auf die gleiche Ursache zurückführen lassen, nämlich den einer Temperaturerhöhung gleichen Einfluss der Verdünnung des Dampfes. Durch verschiedene Combinationen der drei Factoren, von denen die Dichtewerthe Functionen sind, kann man bei verschiedenen Temperaturen, oder bei verschiedenen Substanzmengen oder bei verschiedenen Gefässen gleiche Dichtewerthe erhalten oder durch anderweitige Combinationen fast jeden beliebigen Werth erhalten. Kommt es darauf an bei Dichtebestimmungen anormal vergasender oder dissociirender Substanzen gleiche Resultate zu erzielen, so muss man stets darauf achten, bei den einzelnen Versuchen unter gleichen Bedingungen zu arbeiten und bei allen derartigen Publicationen die Versuchstemperatur, die Substanzmenge, die Gestalt der Birne genau anzugeben. Andererseits geben Aenderungen dieser Verhältnisse ein gutes Mittel dafür ab, normale Gase von nicht normal vergastem Dämpfen zu unterscheiden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.
