

## Über die Dampfdichte des Brom.

Von Dr. Hans Jahn.

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1882.)

Das grosse Interesse, welches die von Victor Meyer angeregten Versuche über die Dampfdichte der drei Halogenelemente bei höheren Temperaturen erregt haben, liess es mir wünschenswerth erscheinen, durch genaue Versuche die Dampfdichte eines der beiden noch nicht untersuchten Elemente festzustellen bei Temperaturen, welche durch gewöhnliche Mittel herzustellen sind.

Wir besitzen für das Chlor eine derartige Versuchsreihe, welche vor einigen Jahren von E. Ludwig ausgeführt worden ist, während für das Brom sowohl wie für das Jod genauere Versuche noch nicht vorliegen. Ich entschloss mich daher, das Brom in derselben Weise auf seine Dampfdichte zu untersuchen, wie es Ludwig für das Chlor gethan hat.

Es liegt über die Dampfdichte des Brom, abgesehen von den neueren Versuchen von Victor und Carl Meyer, nur eine aus dem Jahre 1833 stammende Angabe von Mitscherlich vor. Dieser berühmte Forscher bestimmte die Dampfdichte des Brom bei  $99.34^{\circ}$  C. nach einer Modification der Duma's'schen Methode. Er fand:

$$D = 5.54.$$

V. und C. Meyer erhielten bei einem Versuche, von dem sie selber aussagen, dass sich wegen des Spritzens der Substanz und anderer Übelstände mancherlei Einwände gegen ihn erheben lassen:

$$D = 5.38.$$

Diese Zahlen reichen nun wohl aus, um über die Moleculargrösse des Brom keinen Zweifel bestehen zu lassen, allein die Bedeutung von Elementargrössen, auf die sich weitere Schlüsse stützen liessen, wollen und können sie wohl nicht in Anspruch nehmen.

Mitscherlich führte seine Versuche mit einem Präparat aus, über dessen Provenienz er nichts angibt. Wenn auch eine beiläufige Angabe über den Siedepunkt seines Brom, oberhalb  $62^{\circ}$  C., der mit dem von Stas und Pierre ermittelten Siedepunkt nahezu übereinstimmt, den Schluss zu berechtigen scheint, dass er ein verhältnissmässig reines Präparat in Händen hatte, so darf man doch nicht vergessen, dass seit der Zeit, wo Mitscherlich experimentirte, gerade die Kunst der Herstellung reiner Präparate die glänzendsten Fortschritte besonders in Folge der classischen Versuche von Stas gemacht hat. Schon das ist ein Grund, um die Wiederholung derartiger Versuche wünschenswerth erscheinen zu lassen.

Andererseits gestattet die Dumas'sche Methode nicht, die Genauigkeit übermässig weit zu treiben, und Mitscherlich scheint bei der von ihm angewendeten Modification dieser Methode mit besonderen Schwierigkeiten gekämpft zu haben. Es ist ihm nie gelungen, die Luft aus dem Rohr, in welchem er den Dampf auf die Waage brachte, vollständig zu verdrängen. Gerade bei seinem Bromversuch zum Beispiel gibt er an, dass 6.9 CC. zurückgeblieben waren in einem Rohr, dessen Kubikinhalt 309 CC. betrug. Es musste also durch Rechnung das Gewicht des Brom corrigirt werden, und dass alle derartigen Correcturen der Genauigkeit der schliesslich resultirenden Versuchsdaten nicht gerade zuträglich sind, dürfte auf der Hand liegen.

Der Weg für meine Versuche war ein einfach vorgeschriebener, dieselben mussten mit einem tadellos reinen Präparat ausgeführt werden und mit Hilfe einer Methode, die bei verhältnissmässig geringem Materialverbrauche, wie er durch die Kostbarkeit des Materiales vorgeschrieben war, vollkommene Genauigkeit zu erreichen gestattete.

Was das Material anbelangt, so stützte ich mich, um nicht durch unnütze Versuche Zeit zu zersplittern, auf die Erfahrungen, welche Stas bei Gelegenheit seiner Versuche über das Atom-

gewicht des Brom gesammelt hat. Ich habe das Präparat vollkommen nach der Vorschrift von Stas hergestellt, indem ich nur in der Herstellung des Destillirapparates eine geringfügige Modification Platz greifen liess, die durch den Umstand geboten war, dass Stas mit Kilogrammen arbeitete, während ich mich mit Hektogrammen beschäftigte.

Ich ging von dem käuflichen Bromkalium aus. Dasselbe wurde in Wasser aufgelöst, welches durch Destillation unter Zusatz von Kaliumpermanganat gereinigt worden war, und zwar wurde die Lösung so weit verdünnt, dass ihr specifisches Gewicht geringer war als das des Schwefelkohlenstoffes. Die so bereitete Lösung wurde dann mit Bromwasser versetzt, bis eine deutlich orangerothe Färbung eintrat. Es genügte hiezu bei dem von mir verwendeten Bromkalium eine sehr geringe Quantität. Nachdem man diese Lösung während vierundzwanzig Stunden unter wiederholtem Umschütteln sich selber überlassen hatte, wurde sie mit reinem Schwefelkohlenstoff so lange ausgeschüttelt, bis sich der frisch zugesetzte Schwefelkohlenstoff nicht mehr färbte. Ich hebe hervor, dass ich nie eine deutliche Jodreaction erhielt, sondern dass immer nur eine orange Färbung eintrat, welche schon nach dem zweiten bis dritten Zusatz von Schwefelkohlenstoff nicht mehr wahrnehmbar war. Es konnte also das mir zu Gebote stehende Bromkalium nur verschwindend kleine Spuren von Jod enthalten. Die über dem Schwefelkohlenstoff befindliche Lösung wurde alsbald auf dem Wasserbade durch einige Zeit erhitzt, um die kleinen Mengen von Schwefelkohlenstoff, die in derselben enthalten sein konnten, vollständig zu entfernen.

Alsdann wurde zu dieser Lösung überschüssige Kalilauge gesetzt, und zwar so viel, dass auf ein Moleculargewicht Bromkalium etwas weniger als sechs Moleculargewichte Kaliumhydroxyd kamen. Von einer Reinigung des zu verwendenden Kaliumhydroxydes glaubte ich Umgang nehmen zu können. Für meine Zwecke handelte es sich ja nur darum, das Brom frei von flüchtigen Verbindungen zu erhalten und die nicht flüchtigen Verbindungen, welche durch ein weniger reines Kalihydrat in die Lösung kommen konnten, durfte ich wohl mit vollem Recht durch das complicirte Reinigungsverfahren, dem ich das Brom so wie so unterziehen musste, zu entfernen hoffen.

Diese stark alkalische Lösung wurde dann bei erhöhter Temperatur mit Chlor behandelt. Es wurden sechs Kolben zu je sechs Litern Rauminhalt mit je drei Litern der alkalischen Lösung beschickt, in grosse Blechgefässe gestellt, in denen sich Wasser befand, dessen Temperatur durch einen continuirlichen Dampfstrom auf 90 bis 100° C. erhalten wurde und durch die erwärmte Lösung während drei bis vier Tage einkräftiger Chlorstrom geleitet, bis von dem Chlor nichts mehr aufgenommen wurde. Alsbald wurden die orangeroth gefärbten Lösungen auf einigen Wasserbädern erwärmt, um die kleinen Mengen von freiem Brom und Bromchlorid, die sich in Folge der unzureichenden Kalilauge gebildet hatten, vollständig zu entfernen und dann in der Kälte sich selber überlassen. Es schieden sich reichliche Mengen schön krystallisirten Kaliumbromates aus. Das so gewonnene rohe Salz wurde dann durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Ich möchte ausdrücklich darauf aufmerksam machen, dass man gut thut, sich genau an die Vorschriften von Stas zu halten, weil man sich sonst einem ebenso unangenehmen als unnöthigen Material- und Zeitverlust aussetzt. Nur wenn man die Salzlösung sich unter stetem Umrühren schnell abkühlen lässt, so dass sich das Kaliumbromat in Gestalt eines ganz feinen Krystallmehles ausscheidet, darf man hoffen, durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren dem Präparat die gewünschte Reinheit zu geben. Die Krystallmasse wurde jedesmal, nachdem sich die Lauge vollständig abgekühlt hatte, mittelst einer gut ziehenden Wasserluftpumpe abgesaugt, die letzten Spuren der Mutterlauge wurden durch etwas Wasser verdrängt und die Krystalle so lange umkrystallisirt, bis ihre Lösung eine vollkommen neutrale Lösung von Silbersulfat selbst nach minutenlangem Kochen nicht mehr trübte. Ein Sechstel der Gesamtmenge des so erhaltenen reinen Kaliumbromates wurde getrocknet, die übrige Menge verwandelte ich sofort durch Erhitzen in kleinen Porcellanschälchen in Bromkalium.

Um nun aus diesen Salzen Brom zu gewinnen, wurden ein Moleculargewicht Kaliumbromat und fünf Moleculargewichte Bromkalium in Wasser aufgelöst und diese Lösung in einen Kolben gefüllt, an dessen Hals ein rechtwinkelig gebogenes weites Glasrohr angeschmolzen war, und welcher durch einen gut

eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen werden konnte. Das rechtwinkelig umgebogene Ende des Ableitungsrohres war mit einer geschliffenen Ausbuchtung versehen, welche luftdicht in den Hals eines zweiten, etwas kleineren Kolben passte. Von diesem Kolben führte ein Abzugsrohr zu einem dritten noch kleineren Kolben, in dessen Hals es gleichfalls eingeschliffen war. Der Hals des dritten Kolben endlich war mit einem gleichfalls rechtwinkelig gebogenen Rohre versehen, welches in reines Wasser eintauchte. Nachdem man in den zweiten Kolben eine Lösung von reinem Bromkalium gemischt mit etwas Kaliumbromat gefüllt hatte, wurden sämmtliche Kolben durch Eis und Kochsalz sorgfältig eingekühlt und zu dem Gemisch von Kaliumbromat und Bromkalium in dem ersten Kolben so viel reine Schwefelsäure hinzugetropft, dass alles Kalium in Kaliumhydrosulfat verwandelt werden konnte. Die von mir verwendete Schwefelsäure war vollkommen rein: die Direction der Heiligenstädter Schwefelsäurefabrik hatte die Liebenswürdigkeit, bei einer Destillation die mittlere Fraction getrennt für mich aufzufangen. Das zum Lösen der Salze benützte Wasser war, wie schon erwähnt wurde, gleichfalls durch eine Destillation unter Zusatz von Kaliumpermanganat thunlichst gereinigt worden.

Nachdem alle Schwefelsäure zugesetzt war, wurde der erste Kolben erwärmt, so dass das Brom in den zweiten fortwährend gekühlten Kolben überdestillirte, wo es sich in der Bromkaliumlösung auflöste. Nachdem alles Brom aus dem ersten Kolben verdrängt war, entfernte man denselben, verschloss den zweiten Kolben mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel und erwärmte ihn auf einem Wasserbade, so dass das Brom in den dritten, stark gekühlten Kolben überdestillirte. Das Brom condensirte sich nahezu vollständig in demselben, so dass nur ganz geringfügige Mengen in das Wasser übergingen.

Das so gewonnene Bromwasser, sowie ein Theil des rohen Bromes wurden dazu verwendet, um reines Calciumoxyd in Bromcalcium zu verwandeln. In einer Lösung dieses Salzes wurde das gesammte Brom aufgelöst, mit Wasser gefällt und dann einer Trocknung mit einem dreimal erneuerten Gemenge von Calciumbromid und reinem Calciumoxyd, mit reinem Phosphorsäureanhydrid und geglühten Bariumoxyd unterzogen. Das so behandelte

Brom war eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche beim Abkühlen merklich lichter wurde und den constanten Siedepunkt  $63.07^{\circ}$  C. zeigte, während Pierre und Stas den Siedepunkt des vollkommen reinen Brom bei  $63^{\circ}$  C. fanden. Das zu der Siedepunktbestimmung benützte Thermometer war ein auf der hiesigen Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus sorgfältigst corrigirtes. Ich konnte also mein Präparat als vollkommen rein betrachten.

Von allen Methoden zur Bestimmung der Dampfdichte war für den Zweck meiner Arbeit nur die Bunsen'sche verwendbar.

Bezüglich der Einzelheiten des Experimentes kann ich auf die berühmte Abhandlung dieses Forschers verweisen, ich will nur einige Modificationen kurz besprechen, die ich angewendet habe.

Was die Verschlüsse der zur Aufnahme der Substanz und der trockenen Luft bestimmten Gefässe anbelangt, so benützte ich die von Herrn Prof. Ludwig vorgeschlagenen und schon von O. v. Dumreicher bei Gelegenheit seiner Versuche über die Dichte des Stickstoffmonoxydes angewendeten Glaskappen. Dieselben waren in dem Atelier der berühmten Bonenser Firma Dr. Geissler's Nachfolger angefertigt. Ich kann die Erfahrungen des Herrn von Dumreicher, was die Zuverlässigkeit dieses Verschlusses anbelangt, vollkommen bestätigen. Es genügt, die Kappen mit einer geringen Menge von Vaseline zu bestreichen, um einen absolut luftdichten Verschluss zu erzielen.

Ich habe beim Beginne meiner Versuche mit Äther, welche ich ausführte, um mich über die Brauchbarkeit der alsbald zu besprechenden Methode zur Füllung des Dampfgefässes zu informiren, eine ganze Reihe von Versuchen so eingerichtet, dass sie zugleich eine Probe für die Sicherheit des Verschlusses abgaben.

Es ergab zum Beispiel die Wägung des Äthergefässes mit Hilfe der Schwingungsmethode folgende Daten:

Gefäss mit Äther;

Zugelegte Gewichte 0.6050.

## Beobachtete Schwingungen.

+ nach links.      — nach rechts.

+3·3	—2·9	=	—1·45·2
—6·2	—3·1	=	—1·55·2
+3·1	—2·9	=	—1·45·2
—6·0	—3·1	=	—1·55·2
+2·9	—2·9	=	—1·45·2
—5·8	—3·1	=	—1·55·2
+2·7	—2·9	=	—1·45·2
—5·6	—3·1	=	—1·55·2
+2·5			

$$\text{Mittel } r = -\frac{11\cdot90}{8} = -1\cdot4875.$$

Ich liess nun das Gefäss dreimal vierundzwanzig Stunden auf der Waage stehen, und wiederholte dann die Beobachtung:

## Beobachtete Schwingungen:

+3·4	—2·9	=	—1·45·2
—6·3	—3·1	=	—1·55·2
+3·2	—2·9	=	—1·45·2
—6·1	—3·1	=	—1·55·2
+3·0	—2·9	=	—1·45·2
—5·9	—3·1	=	—1·55·2
+2·8	—2·9	=	—1·45·2
—5·7	—3·0	=	—1·50·2
+2·7			

$$\text{Mittel } r = -\frac{11\cdot95}{8} = -1\cdot49375.$$

Das Gewicht des Gefässes hatte sich also nicht geändert, woraus der Beweis erfließt, dass es vollkommen luftdicht verschlossen war.

Es bedarf kaum einer ausdrücklichen Erwähnung, dass die Menge des in die Glaskappe gebrachten Vaselins durch eine genaue Wägung mit Hilfe der Schwingungsmethode ermittelt und in geeigneter Weise in Abzug gebracht wurde.

Zum Erwärmen der Gefässe benützte ich bei den drei ersten Versuchsreihen den von Prof. E. Ludwig angegebenen Thermostaten, welcher schon von O. v. Dumreicher beschrieben und abgebildet worden ist. Ich benützte zum Erwärmen den Dampf von Wasser, reinem Amylalkohol und reinem Anilin. Der Thermostat wurde, um eine dem Siedepunkte der angeführten Substanzen möglichst naheliegende Temperatur zu erzielen, mit einer 12 Meter langen Binde aus grobem Flanell umwunden, wodurch alle unnöthige Wärmeabgabe nach Aussen durch Strahlung u. s. f. vollkommen verhindert wurde. Für die zwei letzten Versuchsreihen bei Temperaturen, welche oberhalb 200° C. lagen, verwendete ich einen nach dem Principe des Bunsen'schen Thermostaten construirten Apparat. Das Stationärbleiben der Temperatur wurde bei jedem Versuch durch ein während der Dauer des ganzen Versuches in dem Apparate befindliches Thermometer controlirt.

Bunsen verwendete bei seinen Versuchen mit Flüssigkeiten die Dumas'sche Füllungsmethode. Er füllte in das Dampfgefäss eine überschüssige Menge der Flüssigkeit ein und verschloss das Gefäss, wenn gewisse Erscheinungen an dem Apparate darauf hindeuteten, dass alle Flüssigkeit in Dampf verwandelt sei. Es hat das sein Missliches, denn, da man in den Thermostaten nicht hineinschauen kann, so könnte es vielleicht trotz aller Vorsicht geschehen, dass ein Theil der Flüssigkeit nicht vollständig verdampft ist, so dass die Resultate illusorisch werden. Ferner trat für meine Versuche speciell das Bedenken ein, dass die so überaus sinnreiche Vorrichtung, welche Bunsen anwendete, um das Eindringen der Luft in das Dampfgefäss zu verhindern, für meine Zwecke nicht anwendbar war, da der erhitzte Bromdampf den Platinstab angegriffen hätte, wodurch die Resultate unbrauchbar geworden wären.

Ich ging diesen Schwierigkeiten in folgender Weise aus dem Wege. Ich liess mir ein Siedekölbchen mit luftdicht schliessendem Glasstöpsel anfertigen, dessen Rauminhalt so berechnet war, dass es bei halber Füllung eine Flüssigkeitsmenge enthielt, welche das zwanzigfache Volumen des Dampfgefässes an Dampf zu liefern vermochte. An das Abzugsrohr, welches, um den schädlichen Raum thunlichst zu verringern, unmittelbar unter der

unteren Fläche des Glasstöpsels mündete, wurde eine Capillare angeschmolzen, welche bis auf den Boden des Dampfgefässes reichte.

Der Versuch wurde dann in der Weise eingerichtet, dass die Flüssigkeit in dem Kölbchen mit Hilfe eines kleinen Glycerinbades erwärmt wurde, so dass ein continuirlicher Dampfstrom in das vorher erhitzte Gefäss eintrat. Die Temperatur des Glycerinbades wurde immer so regulirt, dass die Flüssigkeit continuirlich abdunstete, ohne je zum eigentlichen Sieden zu kommen. Damit sich in der Capillare und in dem Theil des Gefässhalses, welcher aus dem Thermostaten hervorragte, keine Flüssigkeit condensiren könne, wurden beide mit einem feinen Drahtgitter umwunden, das mit Hilfe eines kleinen Brenners erwärmt wurde. War die Flüssigkeit in dem Siedekölbchen nahezu vollständig verdunstet, worüber in der Regel dreiviertel Stunden verflossen, so zog ein Gehilfe das Kölbchen mit sammt dem Glycerinbade zurück und im Momente, wo die Capillare das Gefäss verliess, verschloss ich mit der bereit gehaltenen Glaskappe das Gefäss.

Ich führte zunächst eine Versuchsreihe mit Äther durch, den ich durch Ausschütteln mit Wasser sowie mehrmalige Destillation über geschmolzenem Chlorealcium und metallischem Natrium gereinigt hatte. Die Übereinstimmung der Zahlen unter einander so wie mit den Zahlen, welche Horstmann bei derselben Temperatur erhalten hat, lieferten mir die volle Bürgschaft dafür, dass die Genauigkeit der Methode durch diese Modification keine Einbusse erlitt. Ich hebe aus den zahlreichen Versuchen der Art, welche ich ausgeführt habe, einige auf das Gerathewohl heraus:

## I.

Gewicht des Äthers . . .	0.6074	Grm.
"    der Luft . . . .	0.2325	"
Dampfdichte . . . . .	2.612.	

## II.

Gewicht des Äthers . .	0.6139	Grm.
"    der Luft . . . .	0.2345	"
Dampfdichte . . . . .	2.618.	

## III.

Gewicht des Äthers . . .	0·6238	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·2382	„
Dampfdichte . . . . .	2·618.	

## IV.

Gewicht des Äthers . . .	0·6146	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·2351	„
Dampfdichte . . . . .	2·614.	

## V.

Gewicht des Äthers . . .	0·6084	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·2327	„
Dampfdichte . . . . .	2·614.	

## VI.

Gewicht des Äthers . . .	0·6146	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·2350	„
Dampfdichte . . . . .	2·615.	

Diese Versuche wurden im Wasserdampfe ausgeführt, und zwar betrug die Temperatur im Thermostaten 81 bis 82° C., da ich den Wasserdampf ziemlich langsam circuliren liess und der Apparat nicht mit Flanell umhüllt war. Horstmann erhielt bei einer Temperatur von 81·1° C. für die Dampfdichte des Äthers den Werth:

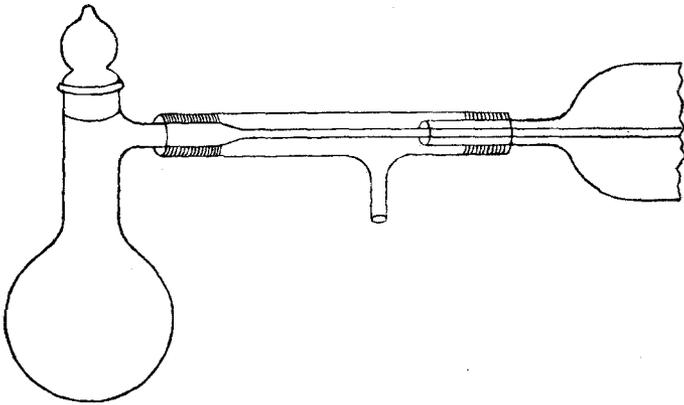
2·610,

der also mit den von mir ermittelten Werthen vollkommen übereinstimmt.

Die Wägungen wurden, wie schon erwähnt, mit Hilfe der Schwingungsmethode ausgeführt. Ich bediente mich bei den entscheidenden Wägungen, bei denen sich auf den beiden Schalen der Waage die luftleer gepumpten Gefässe befinden, eines Gewichtssatzes, dessen einzelne Gewichtsstücke durch Herrn Prof. E. Ludwig sorgfältigst auf ihren mittleren Fehler untersucht sind, so dass also alle von mir angeführten Gewichte corrigirte Grössen sind.

Die Temperatur wurde nach bekannten Formeln aus dem Gewichte der Luft berechnet. Der Barometerstand wurde unmittelbar nach dem Schliessen der Gefässe an einem in demselben Arbeitsraume befindlichen Instrumente abgelesen.

Es erschien nun wünschenswerth, eine Vorrichtung zu treffen, welche eine vollständige Condensation des überschüssigen, aus dem Gefäss entweichenden Dampfes ermöglichte. Denn abgesehen davon, dass für die in Aussicht genommenen Versuche mit Brom eine derartige Vorrichtung schon mit Rücksicht auf die Gesundheit des Experimentators geboten war, musste man doch, um unvermeidlichen Unglücksfällen nicht wehrlos gegenüber zu stehen, bestrebt sein, die kostbare und mit so vieler Mühe dargestellte Substanz möglichst vollständig wiederzugewinnen.



Die von mir zu dem besagten Zwecke verwendete Vorrichtung war eine äusserst einfache. Um die aus dem Thermostaten hervorragende Spitze des Halses von dem Dampfgefässe wurde eine Lage vollkommen reiner Glaswolle gewickelt und durch Umwinden mit einem dünnen Platindraht in einen ziemlich dichten Stopfen verwandelt. Über denselben wurde nun, wie es die obenstehende Figur versinnlicht, das eine Ende des horizontalen Schenkels eines T-förmigen Rohres geschoben, welches mit einem engmaschigen Metallnetz umwunden war, so dass es ohne Gefahr erwärmt werden konnte. Der horizontale Schenkel des T-Rohres war so lang, dass er die an dem Siedekolben angeschmolzene Capillare vollständig umgab. Das obere Ende war

gleichfalls durch einen Glaswollpfropf verschlossen. Das vertical abwärts gerichtete Rohr mündete in ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, welches während des Versuches durch Eis und Kochsalz sorgfältig gekühlt wurde.

Trug man durch hinreichend hohes Erhitzen des unteren, um das Dampfgefäß gewickelten Pfropfens Sorge, dass sich in demselben keine Flüssigkeit condensiren konnte, so entwich keine Spur von Brom. Dasselbe sammelte sich fast vollständig in dem gekühlten Röhrchen und konnte nach einmaliger Destillation über gut geglühtem Bariumoxyd ohne weiteres zu neuen Versuchen verwendet werden.

Wenn nun auch nicht zu vermuthen war, dass durch die Condensationsvorrichtung eine wesentliche Complication des Versuches eingeführt würde, so zog ich es doch vor, einige Versuche mit Äther auszuführen, ehe ich an die Versuche mit Brom ging. Die Resultate dieser Versuche waren:

## I.

Gewicht des Äthers . . . . . 0·625617 Grm.  
 „ der Luft . . . . . 0·240797 „  
 Dampfdichte . . . . . 2·598.  
 Berechnete Temperatur 92°.

## II.

Gewicht des Äthers . . . . . 0·62459 Grm.  
 „ der Luft . . . . . 0·24004 „  
 Dampfdichte . . . . . 2·602.  
 Berechnete Temperatur 94°.

## III.

Gewicht des Äthers . . . . . 0·62352 Grm.  
 „ der Luft . . . . . 0·23936 „  
 Dampfdichte . . . . . 2·605.  
 Berechnete Temperatur 94°.

Horstmann fand für die Dampfdichte des Äthers bei 93° den Werth

2·603,

also befinden sich meine Versuche in vollkommener Übereinstimmung mit den seinigen.

Nachdem also diese Versuche die vollkommene Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit der in Aussicht genommenen Modification der Bunsen'schen Methode erwiesen hatten, trug ich kein Bedenken, die eigentlichen Versuche mit Brom in Angriff zu nehmen.

### I. Versuchsreihe.

Der Thermostat wurde mit überhitztem Wasserdampf erwärmt. Aus dem Luftgewicht berechnete Temperatur 102·6° C. im Mittel.

#### I.

Gewicht des Brom . . . . .	1·3377	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·23376	„
Dampfdichte . . . . .	5·7225.	

#### II.

Gewicht des Brom . . . . .	1·3348	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·23259	„
Dampfdichte . . . . .	5·7388.	

#### III.

Gewicht des Brom . . . . .	1·3372	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·23366	„
Dampfdichte . . . . .	5·7228.	
Mittlerer Werth	5·728.	

Die Resultate schwanken etwas, offenbar weil es trotz aller Vorsicht nicht vollständig zu vermeiden war, dass sich beim Herausziehen der Capillare geringe Mengen von Brom condensirten, doch übersteigt die grösste Abweichung vom mittleren Werth nicht 0·19 Percent desselben, liegt also vollkommen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

### II. Versuchsreihe.

Der Thermostat wurde durch Amylalkoholdampf erwärmt. Der benützte Amylalkohol war aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum bezogen und hatte einen vollkommen constanten Siedepunkt.

Aus dem Luftgewicht berechnete Temperatur im Mittel:  
131·92° C.

## I.

Gewicht des Brom . . . . .	1·2317	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·21858	„
Dampfdichte . . . . .	5·635.	

## II.

Gewicht des Brom . . . . .	1·2363	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·21896	„
Dampfdichte . . . . .	5·646.	

## III.

Gewicht des Brom . . . . .	1·2180	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·21601	„
Dampfdichte . . . . .	5·638.	
Mittlerer Werth	5·640.	

Die grösste Abweichung von dem mittleren Werth beträgt  
0·1 Percent dieses Werthes.

## III. Versuchsreihe.

Der Thermostat wurde durch den Dampf von vollkommen  
reinem, constant siedendem Anilin erwärmt.

Aus dem Luftgewicht berechnete Temperatur: 175·58° C.  
im Mittel.

## I.

Gewicht des Brom . . . . .	1·1014	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·19658	„
Dampfdichte . . . . .	5·603.	

## II.

Gewicht des Brom . . . . .	1·0641	Grm.
„ der Luft . . . . .	0·18985	„
Dampfdichte . . . . .	5·605.	
Mittlerer Werth	5·6040.	

Zwischen den beiden Versuchen lag ein Zeitraum von acht  
Tagen, während welcher sich der Barometerstand stark verändert  
hatte, daher die starke Abweichung der absoluten Gewichte so-  
wohl des Brom als der Luft von einander.

## IV. Versuchsreihe.

Es wurde der Bunsen'sche Thermostat benützt. Die aus dem Luftgewicht berechnete Temperatur betrug  $210.32^{\circ}$  C. im Mittel.

## I.

Gewicht des Brom	.....	1.0125	Grm.
„ der Luft	.....	0.18267	„
Dampfdichte	.....	5.543.	

## II.

Gewicht des Brom	.....	1.0184	Grm.
„ der Luft	.....	0.18353	„
Dampfdichte	.....	5.549.	
Mittlerer Werth		5.546.	

## V. Versuchsreihe.

Es wurde derselbe Thermostat wie bei der vierten Versuchsreihe benützt, nur wurden die Brenner etwas näher an die Kupferhüllen gerückt. Die aus dem Luftgewichte berechnete Temperatur betrug  $227.94^{\circ}$  C. im Mittel.

## I.

Gewicht des Brom	.....	0.98053	Grm.
„ der Luft	.....	0.17750	„
Dampfdichte	.....	5.5241.	

## II.

Gewicht des Brom	.....	0.97972	Grm.
„ der Luft	.....	0.17734	„
Dampfdichte	.....	5.5245.	

## III.

Gewicht des Brom	.....	0.97633	Grm.
„ der Luft	.....	0.17673	„
Dampfdichte	.....	5.5244.	
Mittlerer Werth		5.5243.	

Stas hat durch seine classischen Versuche für das Atomgewicht des Brom den Werth 79.951 gefunden, wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffes gleich 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 bei der fünften Versuchsreihe erhaltene Werth 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 Brom in eine Formel von der Gestalt:  $D = a + bt$ , so erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate für die Constanten  $a$  und  $b$  die wahrscheinlichsten Werthe:  $a = 5.8691$ ;  $b = -0.00153$ . Diese lineare Formel stellt die Beobachtungen ziemlich genau dar. Es ist:

Temperatur	Dichte	
	nach der Formel berechnet	direct 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 0.3 Percent beziehlich 0.5 Percent des beobachteten Werthes, scheinen mir mithin noch innerhalb der Grenzen des Zulässigen zu liegen. Für die drei letzten Versuchsreihen ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und direct gefundenen Werthen eine vollkommene.

Der Grund für die nicht vollständige Übereinstimmung der beiden ersten Versuchsreihen ist unschwer darin zu finden, dass bei den betreffenden Temperaturen, die ja dem Siedepunkte des Brom noch verhältnissmässig nahe liegen, die den Verlauf der Dichteabnahme darstellende Curve noch keine gerade Linie, sondern ein Kegelschnitt ist. Berechnet man nämlich mit Hilfe 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°	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 Percenten handelt, während die nach der ersten Formel berechneten Werthe von den durch directe Beobachtung gefundenen um höchstens ein halbes Percent abweichen, so glaube ich ohne Bedenken die erste Formel durchwegs anwenden zu können.

Berechnet man nun mit Hilfe dieser Formel die Dichte des Bromdampfes für Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Brom, die von 20 zu 20° aufsteigen, und bestimmt die Abweichungen der so berechneten Dichten von der normalen Dichte in Percenten 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	0·554
140	5·5585	0·612	0·553
160	5·5279	0·058	0·554.

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

$$D = 2·4855 - 0·00017t$$

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

t	Dichte	
	nach der Formel berechnet	gefunden
20°	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:

$$2\cdot4501$$

Nehmen wir nun mit Regnault den Siedepunkt des flüssigen Chlor zu  $-33\cdot6^{\circ}$  C. an, und bestimmen wir genau, wie es oben für das Brom geschehen ist, die Dichte des Chlor bei Temperaturen oberhalb seines Siedepunktes, die in gleichen Intervallen aufsteigen, ebenso wie die Abweichungen der gefundenen Dichten von der normalen ausgedrückt in Percenten der letzteren, so finden wir:

Temperaturen oberhalb des Siedepunktes	Dichten	Abweichungen von der normalen	Differenz
40	2·4844	1·397	0·136
60	2·4810	1·261	0·139
80	2·4776	1·122	0·138
100	2·4742	0·984	0·139
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	

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, der 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. Meyer 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 reinen Jod gegen  $250^{\circ}$  C. angenommen werden muss, so würde also das Jod schon bei seinem Siedepunkte die normale Dichte 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 Molecularaggregate enthält, die sich erst bei weiterer Steigerung der Temperatur in die einzelnen Moleculn auflösen. Nun sollte man doch wohl von vorneherein vermuthen, dass diese Molecularaggregate sich um so schwieriger zerlegen, je grösser die Masse der einzelnen Moleculn ist, da ja die Attractionskraft, welche dieselben aufeinander ausüben, ihrer Masse proportional sein müsste. Das ist nun aber nicht der Fall, die schwereren Brommoleculn trennen sich viel leichter von einander als die ungleich leichteren Chlormoleculn.

Sollte da eine der Attraction entgegengesetzte Kraft, etwa die der Masse proportionale, durch die Rotation der Moleculn verursachte Centrifugalkraft bedingend sein?