

Über die Bestimmung von Gasdichten bei hohen Temperaturen

(I. Mitteilung)

von

F. Emich.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

Unter den Methoden, welche zur Bestimmung von Gasdichten vorgeschlagen worden sind, ragt die Bunsen'sche¹ durch ihre Einfachheit hervor; es schien mir deshalb verlockend, sie für sehr hohe Temperaturen in Anwendung zu bringen, da die wenigen für derartige Versuche in Betracht kommenden Gefäßmaterialien kaum bildsam sind, der zu erhitze Teil des Apparates also von möglichst primitiver Gestalt sein muß. Röhren sind in dieser Beziehung günstiger als geschlossene Gefäße und sie bieten überdies den Vorteil, daß sie eventuell direkt als Leiter benützt und dadurch gleichförmig sehr hoch erhitzt werden können.

I. Bei dem Bunsen'schen Verfahren werden bekanntlich die Zeiten gemessen, welche gleiche Raumteile **verschiedener Gase** brauchen, um aus dem Behälter *A* (Fig. 1) bei gleicher Temperatur und jedesmal denselben Druckverhältnissen aus einer feinen Öffnung *O* auszutreten. Sind diese Zeiten für zwei Gase mit den Dichten d_1 und d_2 , beziehungsweise z_1 und z_2 , so gilt bekanntlich die Gleichung

$$d_1 : d_2 = z_1^2 : z_2^2.$$

¹ Gasometr. Methoden, II. Aufl., S. 184.

Es ist nun durchaus nicht (wie bei der bisherigen Bunsen-

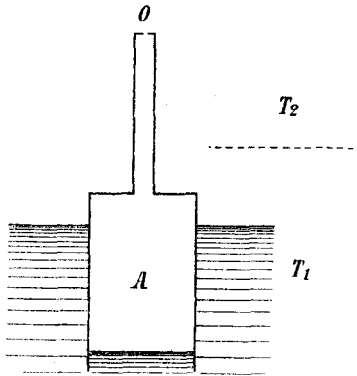


Fig. 1.

schen Anordnung) notwendig, daß der Gasbehälter und die Ausströmungsöffnung dieselbe Temperatur haben, es ist im Gegenteil nur erforderlich, daß diese Temperaturen, welche T_1 und T_2 Grade (absolut) betragen mögen, konstant gehalten werden. Das Verfahren läßt sich so ohne weiteres auf jede beliebige Temperatur T_2 der Ausströmungsöffnung anwenden und liefert für das betreffende Dichteverhältnis $d_1 : d_2$ auch dann den richtigen Wert, wenn T_2 nicht be-

kannt ist. Ähnliches gilt, wie man weiß, auch von dem Viktor Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren.

Werden die Versuche auf ein Gas bezogen, für welches, wie z. B. für die Luft, ein normales Verhalten bis etwa 1700°C . angenommen werden kann, so läßt sich natürlich auch das spezifische Gewicht des fraglichen Gases leicht berechnen. Für noch höhere Temperaturen müßten wohl, wie dies von V. Meyer und Langer¹ geschehen ist, vorher Parallelversuche mit verschiedenen Gasen gemacht werden oder man könnte auch daran denken, die Dichten z. B. auf Argon zu beziehen, für welches nach den bisherigen Erfahrungen ein normales Verhalten wahrscheinlich ist.

II. Gelangt hingegen ein **einziges Gas** bei verschiedenen Temperaturen (der Ausströmungsöffnung) T_1 und T_2 zur Anwendung, so gestalten sich die Verhältnisse für die respektiven Ausströmungszeiten z_1 und z_2 folgendermaßen:

Berücksichtigt man bloß die Ausdehnung, welche das Gas auf dem Wege von A nach O erfährt, so besteht für die hiefür erforderliche (Hilfs-) Zeit Z die Proportion:

$$z_1 : Z = T_1 : T_2.$$

¹ Pyrochemische Untersuchungen.

Wird weiter bedacht, daß das Gas jetzt infolge der Erwärmung auch eine veränderte Dichte¹ und infolgedessen eine verminderte Ausströmungszeit besitzt, so gilt für die wahre Zeit z_2 die Beziehung:

$$Z:z_2 = \sqrt{d_1}:\sqrt{d_2} = \sqrt{T_2}:\sqrt{T_1}.$$

Aus beiden Gleichungen wird

$$z_1:z_2 = \sqrt{T_1}:\sqrt{T_2},$$

d. h. die Ausströmungszeiten eines und desselben Gases sollen sich wie die Quadratwurzeln aus den absoluten Temperaturen verhalten oder es soll der Quotient

$$\frac{z^2}{T} = \text{const.}$$

sein. Diese Konstanz gilt natürlich nur für einen bestimmten Apparat; sie gilt auch nur unter verschiedenen bisher stillschweigend gemachten Voraussetzungen, z. B. daß von der Reibung abgesehen wird, daß die Ausströmungsöffnung in der Hitze denselben Querschnitt wie bei gewöhnlicher Temperatur besitzt, daß das Material, in welchem sie sich befindet, nicht porös ist u. s. w. In Wirklichkeit treffen diese Voraussetzungen ganz oder teilweise nicht zu und die »Konstante« verändert ihren Wert mit der Temperatur. Da diese Änderungen bei der zu beschreibenden Versuchsanordnung keine großen sind und annähernd gesetzmäßig erfolgen, so unterliegt es meiner Meinung nach keinem Anstande, die Versuche so weit auszudehnen, als es die zur Verfügung stehenden Materialien erlauben. Es braucht hiebei kaum erwähnt zu werden, daß das Verfahren in Bezug auf Genauigkeit nicht an das Luftthermometrische heranreicht; das schließt aber nicht aus, daß es — wie dies beabsichtigt ist — dort angewendet wird, wo eben bessere Methoden fehlen.

Vor allem erschien es mir wichtig, die Methode in demjenigen Temperaturgebiet zu erproben, welches einer Messung mit dem Le Chatelier'schen Pyrometer zugänglich ist. Hierüber berichtet die vorliegende Mitteilung. Inwieweit es gelingen

¹ Von der Möglichkeit einer Dissoziation ist in vorliegender Arbeit abgesehen.

wird, die zahlreichen Detailschwierigkeiten zu überwinden, welche sich für sehr hohe Temperaturen in den Weg stellen, ist zum Teile heute noch nicht abzusehen.

In Bezug auf den geschichtlichen Teil des Themas ist außer den allgemein bekannten Untersuchungen Viktor Meyer's und seiner Schüler u. s. w. das André Job'sche Zähigkeits-Pyrometer¹ zu erwähnen, bei welchem der Druck gemessen wird, welcher sich in einem Gas einstellt, das gleichförmig entwickelt wird und durch eine Kapillare von der zu messenden Temperatur entweicht. Es wurde von seinem Erfinder bis 1200° erprobt. Die (absolute) Temperatur erscheint als lineare Funktion des abgelesenen Druckes.² Auch mehrere technische Apparate wurden konstruiert, welche, wie z. B. das Uehling-Steinbart'sche Pyrometer, auf ähnlichen Prinzipien beruhen.

In allerjüngster Zeit ist über »Molekulargewichtsbestimmung bei sehr hohen Temperaturen« bekanntlich eine sehr interessante Mitteilung von Nernst³ erschienen, in welcher das V. Meyer'sche Luftverdrängungsverfahren unter Benützung von Iridiumgefäßen zur Anwendung gelangt. Da es der Erforschung eines so wichtigen Gebietes nur förderlich sein kann, wenn es von verschiedenen Seiten zu betreten versucht wird, glaube ich trotzdem meine Versuche fortsetzen zu sollen, nicht nur, weil es sich bei mir um ein anderes Verfahren handelt, sondern auch, weil ihr Beginn auf fast zwei Jahre zurückreicht.

Versuchsordnung.

Die von Bunsen getroffene Versuchsordnung läßt sich für den hier verfolgten Zweck nicht unmittelbar anwenden. Ohne auf alle Einzelheiten einzugehen, sei nur bemerkt, daß Bunsen die Ausströmungsöffnung in einem feinen Platinblech anbringt, das in Glas eingeschmolzen ist. Es ist hiebei leicht möglich, Öffnungen von nur wenigen Hundertsteln eines Millimeters herzustellen, und man erhält dementsprechend ziemlich

¹ Compt. rend., 134, 39.

² Im übrigen sei besonders auf Barus' physikalische Behandlung und Messung hoher Temperaturen (Leipzig 1892) verwiesen.

³ Sitzungsberichte der Göttinger Akademie der Wissenschaften.

große Ausströmungszeiten, die mit der Sekundenuhr gemessen werden können.

Da ich Wert darauf gelegt habe, mit möglichst verschiedenen Materialien zu experimentieren, und da es nicht möglich ist, derart feine Öffnungen in Röhren aus Porzellan, Iridium oder Nernstmasse herzustellen, die Ausströmungszeiten also relativ klein ausfallen, wenn man nicht mit sehr großen Gasmengen arbeiten will, so wurde der Apparat derart eingerichtet, daß die Zeiten mit Hilfe von Sekundenpendel und

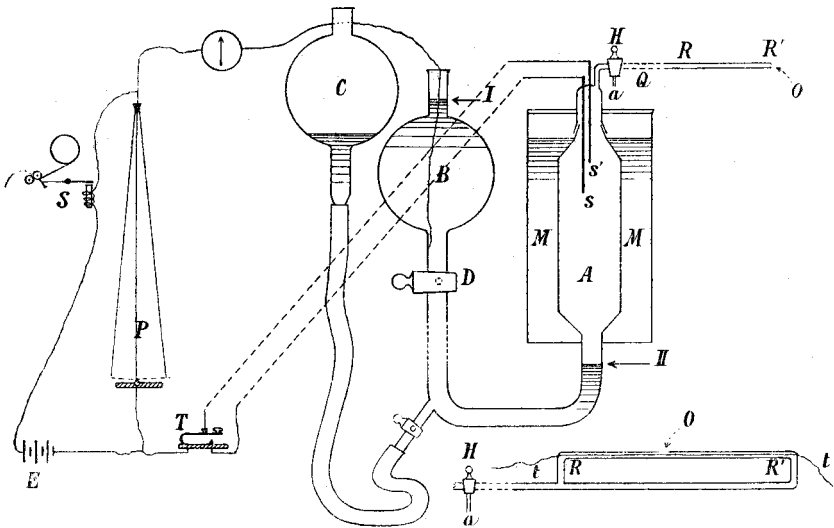


Fig. 2.

Morséapparat automatisch registriert werden. Darnach war die Versuchsanordnung die folgende:

Das Gas befindet sich in dem Behälter *A* (Fig. 2), in welchen es durch die Bohrung *a* des Hahnes *H* eingeführt wird. Die Ausströmungsöffnung *O* liegt entweder am Ende des Rohres *RR'* (wie in der Hauptfigur) oder in dessen Mitte (wie in der Nebenfigur); im letzteren Falle findet die Gaszuführung natürlich von beiden Seiten statt. *s* und *s'* sind die Spitzen zweier (durch Einschmelzen in Glasröhren vollkommener fixierter) Platindrähte, welche den Stand des Quecksilberspiegels am Anfang und am Ende der Beobachtungszeit bestimmen. Sie

sind mit den beiden Kontaktschrauben des Morséschlüssels T derart verbunden, daß beim Niederdrücken desselben die untere (s), beim Auslassen die obere (s') in den Stromkreis der Batterie E eingeschaltet erscheinen, welcher außerdem in der ersichtlichen Weise das Sekundenpendel P und den Morsé-schreibapparat S enthält.

Sollen die Versuche abwechselnd mit zwei verschiedenen Gasen ausgeführt werden, so wird zwischen H und R noch ein zweiter Hahn mit doppelter Bohrung eingeschaltet, welcher die Verbindung mit dem betreffenden Gasometer oder dgl. vermittelt. Der Apparat muß möglichst erschütterungsfrei aufgestellt werden, was am einfachsten erreicht wird, wenn man ihn an einer [-förmigen Stativstange montiert, deren Enden in die Wand eingegipst sind. Von der Dichtheit aller Verbindungen überzeugt man sich, indem man die Ausströmungsöffnung O mit Paraffin verschließt und den Apparat unter Druck setzt.

Der Versuch selbst beginnt damit, daß die Quecksilber-spiegel mit den fixen Marken I und II in Übereinstimmung gebracht werden, wobei nach dem Einstellen auf I der große Hahn D geschlossen wird. Da ferner a mit A kommuniziert, befindet sich das Gas in seinem Behälter unter Atmosphärendruck. Die Temperatur ist durch die des Mantels M bestimmt, durch welchen Wasser von Zimmertemperatur fließt. So ist für alle Versuche derselbe Anfangszustand gewährleistet.

Nun wird der Hahn H um 90° gedreht, ein (in der Figur weggelassener) Quetschhahn Q zwischen H und R geschlossen, hierauf D geöffnet und so lange gewartet, bis die Schwankungen des Quecksilbers aufgehört haben. Endlich wird Q langsam geöffnet¹ und zugleich werden Sekundenpendel und Morsé in Bewegung gesetzt (letzteres besorgt ein kleiner Elektromotor). Der Taster T wird niedergedrückt, bis das Zeichen erscheint, welches der unteren Kontaktstelle s entspricht, hierauf ausgelassen, bis der Versuch beendet ist. Es

¹ Bei kleinen Ausströmungszeiten wende ich einen Schraubenquetschhahn an, der so eingerichtet ist, daß ein ganz gleichförmiges Öffnen erfolgt; es versteht sich ja von selbst, daß das Quecksilber im Behälter A sehr gleichförmig steigen muß, wenn die Resultate brauchbar sein sollen.

wird also nur die Zeit gemessen, welche verstreicht, während der Quecksilberspiegel von s bis s' steigt.

Um den Apparat für den nächsten Versuch vorzubereiten, saugt man durch entsprechende Hahnstellungen und durch Heben und Senken der Niveaokugel C wieder Gas ein und drückt das Quecksilber bis zur Marke I empor. Die Spitzen s und s' müssen von Zeit zu Zeit mit Eisenoxyd poliert werden, da sich sonst Quecksilbertröpfchen an ihnen ansetzen.¹

A. Versuche mit Porzellanröhren.

Um zunächst an einem möglichst dichten und wenig veränderlichen Material Erfahrungen zu sammeln, wurden die ersten Versuche mittels Porzellanröhren ausgeführt. Es waren teils leicht, teils schwer schmelzbare, teils glasierte, teils nicht glasierte; innerer Durchmesser und Länge schwankten von 2 bis 10 mm , beziehungsweise 50 bis 100 cm . Sie waren teils am Ende geschlossen und dann daselbst mit einer achsialen Bohrung versehen, teils an beiden Enden offen und dann in der Mitte gebohrt.² Beim Versuche befanden sie sich in der Röhre des Heraeus'schen elektrischen Ofens (ohne diese zu berühren), welcher bekanntlich Temperaturen bis zirka 1500° C. liefert und konstant hält. Es sei bei dieser Gelegenheit auf die außerordentliche Verwendbarkeit dieses neuen Apparates hingewiesen, ohne welchen derartige Versuche kaum möglich gewesen wären.

Um die Temperatur des Rohres bestimmen zu können, war im Inneren desselben ein von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichtes Thermoelement Platin—Platinrhodium angebracht, dessen Enden mit einem ebenfalls sorgfältig graduierten Galvanometer in Verbindung standen. Der Widerstand des Thermoelementes wurde für die in Betracht kommenden Bedingungen ermittelt und jedesmal berücksichtigt.

¹ In der (schematischen) Figur ist das Gefäß B in gleicher Höhe mit A gezeichnet, während es in Wirklichkeit natürlich etwas höher liegt.

² Die Herstellung der Bohrungen ist eine schwierige Arbeit; sie wurde teils von dem Wiener Atelier für Edelsteingravierung Hofmann und Vogler, teils von dem hiesigen Uhrmacher Roczek in ausgezeichnete Weise besorgt.

Vor Beginn der eigentlichen Versuche wurden die Röhren stets mehrere Stunden lang auf die höchste zulässige Temperatur erhitzt, um spätere Veränderungen des Bohrungsquerschnittes möglichst zu verhindern.

I.

Um zunächst zu zeigen, daß die angewandten Dimensionen genügen, um den in Betracht kommenden Gasstrom auf die Temperatur der Ausströmungsöffnung zu bringen, seien einige Versuche mit einem Rohre (*»III«*) erwähnt, welches eine ziemlich große Bohrung, nämlich eine solche von zirka 0·25 mm Durchmesser besaß. Es war unglasiert, aber völlig dicht, schwer schmelzbar und an einem Ende geschlossen. Der innere Durchmesser betrug 5 mm.

a) Das Rohr wurde verschieden tief in den Ofen gesteckt und zwar derart, daß der erhitzte Teil einmal 10, einmal 20, einmal 30 cm Länge besaß. Die Temperatur der heißen Lötstelle war zirka 1000° C. Wurde nun Gas ausströmen gelassen, so zeigte das Galvanometer keine nennenswerte Abweichung vom früheren Stande; sie entsprach maximal etwa 3° C. und stellte sich merkwürdigerweise beim dritten Versuch ein. Vermutlich traten bei den (mit Asbestscheibchen lose verschlossenen) Enden des Ofenrohres kalte Luftströme ein. In den beiden ersten Fällen waren die Abweichungen höchst unmerklich und konnten etwa einem Celsiusgrad entsprechend geschätzt werden. Dieselbe Temperaturkonstanz wurde auch in den folgenden Versuchen mit Porzellanröhren festgestellt.

b) Ferner wurden die Ausströmungszeiten bei den erwähnten verschiedenen Eintauchtiefen beobachtet. Die Resultate sind aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen, in welcher, wie in allen weiteren,

t_L die Zimmertemperatur,

t die Temperatur der heißen Lötstelle (Ausströmungsöffnung),

T deren absolute Temperatur und

z die Ausströmungszeit

bedeuten.

Alle Versuche sind, wo nichts weiteres bemerkt wird, mit chlorcalciumtrockener Luft ausgeführt worden.

α) Ofen kalt; $z = 5.43, 5.44, 5.45, 5.40, 5.43$ Sekunden.¹

β) Ofen geheizt;

Eintauchtiefe	t_L	t	T	z	$\frac{z^2}{T}$
10 cm	16.2	904	1177	11.66	0.116
»	»	912	1185	11.72	0.116
20	»	975	1248	12.05	0.116
»	»	978	1251	12.04	0.115
30	»	948	1221	11.86	0.115
»	»	947	1220	11.87	0.115
»	»	966	1239	12.03	0.117

γ) Ofen kalt; $z = 5.43, 5.36$ Sekunden.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß selbst bei der relativ großen Ausströmungsöffnung von 0.25 mm die Erhitzung eines 10 cm langen und 5 mm weiten Rohrstückes genügt, um das Gas mit der hier erforderlichen Genauigkeit auf die Temperatur der Ausströmungsöffnung zu bringen.

II.

Die weiteren Versuche wurden mit Röhren von teilweise anderen Dimensionen und in allen zulässigen Temperaturgebieten angestellt, um über die Konstanz des $\frac{z^2}{T}$ -Wertes genügende Erfahrungen zu sammeln; ich führe übrigens nur einen Teil des Zahlenmaterials an.

Versuche mit dem Rohr »I«. Durchmesser desselben 10 mm, Länge des erhitzten Teiles 10 cm (kleiner Heraeus'scher Ofen). Glasiert. Beiderseits offen. Bohrungsdurchmesser zirka 0.12 mm.

¹ Die »Sekunden« sind Schwingungen des Pendels, in Wirklichkeit waren deren 58 = einer Minute, was ja ganz belanglos ist.

t_L	t	T	z	$\frac{z^2}{T}$
14·9	14·9	287·9	29·71	3·07
15·0	448	721	45·88	2·92
15·2	620	893	51·07	2·92
15·4	790	1063	55·68	2·92
16·0	1061	1334	62·55	2·93

Versuche mit Rohr »II«. Durchmesser 5 mm. Länge des erhitzten Teiles 10 cm. Glasiert. Beiderseits offen. Bohrung 0·11 mm.

t_L	t	T	z ¹	$\frac{z^2}{T}$
16·2°	16·2	289·2	32·97	3·76
16·3	16·3	289·3	32·89	3·74
16·5	338	611	48·39	3·83
16·7	441	714	52·36	3·84
17·1	585	858	57·60	3·87
17·2	666	939	60·75	3·93
17·4	771	1044	64·03	3·93
16·3	895	1168	68·91	4·06
16·6	988	1261	72·47	4·17
17·0	1038	1311	73·40	4·11
17·2	1094	1367	75·50	4·17
16·0	16·0	289	33·00	3·77

¹ Bei den Versuchen, bei welchen die Lufttemperatur (infolge einer weniger zweckmäßigen Versuchsanordnung noch) stark variierte, sind die Zeiten durch Multiplikation mit $\frac{1+\alpha t_L}{1+\alpha t'_L}$ auf konstante Lufttemperatur umgerechnet worden.

Weitere Versuche mit dem Rohre »III«. Länge des erhitzten Teiles 20 *cm*.

t_L	t	T	z	$\frac{z^2}{T}$
16·4	16·4	289·4	5·43, 5·36	0·1008
»	202	475	6·96, 6·95	0·1018
»	401	674	8·39, 8·36	0·1041
»	530	803	9·24, 9·23	0·1062
16·6	668	940·5	10·14	0·1094
»	667		10·15	
16·5	763	1037	10·74	0·1111
»	765		10·73	
»	933	1206	11·72	0·1139
»	940	1213	11·76	0·1140
16·3	1066	1339	12·59	0·1185
»	1239	1514	13·48	0·1205
»	1243		13·54	
16·5	1381	1654	14·27	0·1231
»	1390	1663	14·29	0·1228
16·6	16·6	289·6	5·44, 5·38	0·1011

Versuche mit dem Rohre »V«. Durchmesser 2 *mm*. Länge des erhitzten Teiles 35 *cm*. Unglasiert, porös. Beiderseits offen. Bohrung 0·3 *mm*.

t_L	t	T	z	$\frac{z^2}{T}$
16·8	16·8	289·8	4·63, 4·65 4·60, 4·60	0·0740
17·2	922	1195	9·03	
	931	1204	9·11	0·0682
	933	1206	9·12	0·0690
16·7	512	785	7·46	0·0709
	514	787	7·46	0·0707
16·6	1085	1358	9·80	0·0692
	1088	1361	9·78	0·0688
	1228	1501	10·21	0·0694
	1237	1510	10·24	0·0694
16·4	1348	1621	10·62	0·0696
	1360	1633	10·66	0·0696
	1428	1701	10·88	0·0696
16·2	16·2	289·2	4·50, 4·59 4·55, 4·57 4·55, 4·55 4·55	0·0716

Versuche mit Rohr »VI«. Durchmesser 2 mm. Länge des erhitzten Teiles 35 cm. Unglasiert, dicht. Bohrung 0.15 mm. Der Heraeus'sche Ofen wurde mittels Wechselstromes erhitzt, um einen Einfluß des Heizstromes auf das Pyrometergalvanometer möglichst auszuschließen.

t_L	t	T	z	$\frac{z^2}{T}$
15.2	15.2	288.2	16.54, 16.48, 16.48	0.945
15.2	528	801	28.89	1.04
15.3	781	1054	34.48	1.13
15.3	1046	1319	39.87	1.205
15.4	1160	1433	42.29	1.25
15.4	1353	1626	46.33	1.38
15.3	15.3	288.3	16.49, 16.48	0.944

Durch die in den Tabellen enthaltenen Zahlen ist die oben aufgestellte Behauptung erwiesen, daß der Wert der »Konstanten« $\frac{z^2}{T}$ sich mit der Temperatur nur wenig ändert und zwar ist leicht zu ersehen, daß er sich (wenn von der als Vorversuch gedachten Reihe [Rohr »I«] abgesehen wird) als lineare Funktion derselben darstellen läßt.

Besondere Erwähnung erfordern noch die mit dem Rohr »V« gewonnenen Zahlen. Dieses Rohr bestand nämlich aus einer zwar sehr feuerfesten, aber derart porösen Masse, daß die Ausströmung des Gases bei verschlossener Bohrung bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 35 Sekunden erfolgte. Trotzdem wurden brauchbare $\frac{z^2}{T}$ -Werte erhalten. Wir entnehmen daraus, daß bei unserer Versuchsanordnung ein Haupthindernis wegfällt, welches die Verwendung poröser Massen (Nernstmasse, eventuell vielleicht auch Kalk oder Magnesia) beim Viktor Meyer'schen Verfahren ausschließt.

B. Versuche mit Platin- und Iridiumröhren.

Die Verwendung eines Platin- oder Iridiumrohres an Stelle des Porzellanrohres erfordert nur eine geringe Abweichung von der bisherigen Versuchsanordnung.

Die Röhren (Fig. 3) waren gerade, von 5, beziehungsweise 6 mm Durchmesser, 0.2 mm Wandstärke und 12, beziehungsweise 13 cm Länge. An den Enden standen sie mit starkwandigeren Platin-, dann mit Kupfer- und Messingröhren in

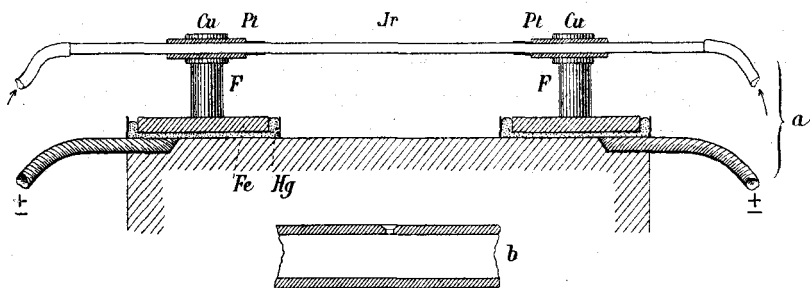


Fig. 3.

Verbindung. Die Kupferröhren befanden sich mit federnden Klemmen F in Berührung, welche auf eisernen Platten montiert waren, die auf Quecksilber schwammen. Letzteres befand sich in eisernen Schalen, die mit den Polen eines Wechselstromtransformators in Verbindung standen, welcher maximal 10 Volt \times 350 Ampère liefern konnte, jedoch niemals voll beansprucht wurde.¹ Durch diese Anordnung war den Röhren eine bequeme Stromzuleitung und (zumal dem fabelhaft empfindlichen Iridiumrohr) eine allseitige Beweglichkeit gesichert. Die Ausströmungsöffnung O befand sich stets in der Mitte des Rohres.

Die Temperaturbestimmung geschah beim Platinrohr genau wie bei den Porzellanröhren, d. h. indem ich das Le Chatelier'sche Thermoelement (tt' , Fig. 2) einführte, welches durch sehr dünnwandige Röhren aus Marquard'scher Masse isoliert

¹ Die betreffende elektrische Einrichtung wurde von der Firma Siemens & Halske A. G. Wien beigestellt und ich bin derselben sowie besonders Herrn Direktor Karl Pichelmayr für das mir bei dieser Gelegenheit bewiesene Entgegenkommen sehr zu Dank verpflichtet.

war. Das Iridiumrohr wurde mit dem optischen Pyrometer von Holborn und Kurlbaum¹ anvisiert. (Es ist mir eine angenehme Pflicht, bei diesem Anlasse Herrn Prof. Dr. L. Holborn für die freundlichen Ratschläge bestens zu danken, welche er mir in Bezug auf den Gebrauch des erwähnten trefflichen Instrumentes zu geben die Güte hatte.)

Zu bemerken ist noch, daß die Temperatur bei diesen Versuchen während der Gasausströmung im allgemeinen nicht jene Konstanz zeigte wie bei den früheren Versuchen. Es liegt dies in der Natur der Versuchsanordnung, bei welcher Luftströmungen auch durch die Anwendung von Schirmen u. dgl. nicht gänzlich vermieden werden können. Um trotzdem möglichst richtige Zahlen zu gewinnen, wurde eine Reihe von Galvanometerablesungen in regelmäßigen Zeitabschnitten (7 bis 10 Sekunden) gemacht und das arithmetische Mittel als der wahren Temperatur entsprechend angenommen.²

I. Versuche mit dem Platinrohr.

Es sind zehn Versuchsreihen ausgeführt worden, von welchen drei herausgegriffen werden sollen.

a) Versuche mit Luft (Gaszuführung von beiden Seiten).

t_L	t	T	z	$\frac{z^2}{T}$
15·0	15·0	288	27·85, 27·87	2·69
»	297	560	39·07	2·72
»	395	668	41·87	2·62
»	502	775	45·23	2·64
»	616	889	48·52	2·65
»	702	975	50·74	2·64
15·1	816	1089	53·64	2·64
»	995	1268	57·79	2·63
»	1099	1372	60·20	2·64
»	1163	1436	62·30	2·70
»	1297	1570	64·81	2·67
»	1410	1683	67·66	2·72
15·0	15·0	288	27·79, 27·70 27·75	} 2·67

¹ Annalen der Physik (IV), 10, 225.

² Über die Größe der Abweichungen gibt folgende willkürlich herausgegriffene Reihe von Ablesungen in Skalenteilen des Galvanometers (annähernd Millivolts entsprechend) Aufschluß: 12·31, 12·32, 12·31, 12·35, 12·37, 12·35.

b) Versuche mit Luft (Gaszuführung von einer Seite, der Apparat bleibt im übrigen ganz unverändert!)

t_L	t	T	z	$\frac{z^2}{T}$
14·9	14·9	287·9	28·19, 28·17	2·76
14·9	1195	1468	63·00	2·70
15·0	1287	1560	65·36	2·74
15·0	1438	1711	68·35	2·73
15·0	15·0	288	27·98, 28·04	2·72

Im Zusammenhange mit der vorigen zeigt diese Versuchsreihe, daß auch das halbe Röhrchen ausreichen würde, den Gasstrom auf die erforderliche Temperatur zu bringen. (Die Versuchsreihe wurde vor der vorigen ausgeführt, was nur mit Rücksicht auf die aus der z -Reihe ersichtliche Veränderung der Ausströmungsöffnung erwähnt sei.)

c) Versuche mit Luft und Kohlendioxyd.

Nr.	Gas	t_L	Galvanometerauschlag	t	z	z^2	Dichte der CO ₂ , Luft = 1
1	Luft	16·2	—	16·2	28·11	790·2	
2	CO ₂	16·4	—	16·4	34·47	1188·2	1·50
3	»	»	—	16·4	34·41	1184·0	1·50
4	»	16·5	9·71		72·63	5273·7	1·49
5	»	16·6	9·70		72·60		
6	»	16·8	14·46	1427	83·21	6923·9	1·48
7	»	»	14·50	1431	83·52	6973·9	1·49
8	Luft	16·9	9·71		59·55	3541·4	
9	»	17·0	9·71		59·47		
10	»	17·1	14·41	1424	68·46	4686·8	
11	»	17·1	14·32	1417	68·02	4626·7	
12	»	17·0	—	17·0	28·02		

Hiezu ist noch folgendes zu bemerken: Die Zahlen für die »Dichte der Kohlensäure« sind durch Division der Quadrate der Zeiten (ursprüngliche Bunsen'sche Methode) berechnet worden. Bei den zusammengehörigen Reihen 4, 5, 8 und 9 war dies ohne weiteres statthaft, da die Temperatur der ausströmenden Luft und die der ausströmenden Kohlensäure dieselbe war. Bei den Reihen 6, 7, 10 und 11 mußte aber eine Korrektion angebracht werden, welche den etwas verschiedenen Temperaturen von Luft und Kohlensäure entsprach. Darnach sind statt der in der Tabelle enthaltenen z^2 -Werte die Zahlen 4696·2 und 4672·9, welche sich in selbstverständlicher Weise berechnen, berücksichtigt worden.

Die Versuche zeigen, daß das Verfahren auch für die Kohlensäure (deren Dissoziation nach Langer und V. Meyer¹ erst in der Nähe von 1700° C. nachweisbar wird) annähernd richtige Werte liefert; die scheinbare Verminderung der Dichte um zirka 1% ist wohl nur auf die unvermeidliche Vergrößerung der Ausströmungsöffnung (s. u.) zurückzuführen.

II. Die Versuche mit dem Iridiumrohr²

können noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden, da erst zwei Versuchsreihen vorliegen. Außer der Gebrechlichkeit machen sich bei diesem Metall die Zerstäubungserscheinungen, auf welche wir noch kurz zurückkommen, sehr unangenehm geltend. Daß sich immerhin leidlich konstante Resultate erzielen lassen, geht aus der folgenden Versuchsreihe hervor:

Lufttemperatur	»Schwarze« Temperatur des Ir-Rohres	Ausströmungszeit
16·7	16·7	4·75, 4·73 4·76, 4·75
16·7	1026	10·80
16·7	1282	12·18
16·8	1491	12·85
17·0	1670	13·36
17·0	17·0	4·59, 4·59

¹ Pyrochem. Untersuchungen, S. 62, vergl. auch S. 64.

² Die Iridiumröhren wurden in der Werkstätte der Platinschmelze Heraeus in Hanau hergestellt und ich bin derselben für das mir auch bei dieser Gelegenheit bewiesene Entgegenkommen sehr zu Dank verpflichtet.

Wird die Strahlung des Iridiums als identisch mit der des Platins angenommen, so ergeben sich unter Berücksichtigung der von Holborn und Kurlbaum¹ ermittelten wahren Temperaturen beiläufig die folgenden Werte für unsere Konstante $\frac{z^2}{T}$:
0·00777, 0·00847, 0·00867, 0·00863, 0·00841, 0·00730.

Ganz ähnliche Resultate ergab eine Versuchsreihe, bei welcher die maximale schwarze Temperatur $S = 1738$, d. h. $t =$ zirka 1926° C. war.

In der Nähe des heißen Iridiumröhrchens macht sich der Geruch nach Stickstofftetroxyd sehr bemerkbar.

Überblickt man die mit Hilfe von Platin- und Iridiumröhren erhaltenen Resultate, so zeigt sich, daß der Ausströmungszeit nicht jene Unveränderlichkeit zukommt, die bei den Porzellanröhren beobachtet wurde. Der Grund hiefür liegt offenbar in den Zerstäubungserscheinungen, über welche in jüngster Zeit bekanntlich Holborn und Henning² und Holborn und Austin³ genauere Untersuchungen angestellt haben.

Schließlich soll noch bemerkt werden, daß die Form der Ausströmungsöffnung keineswegs gleichgiltig ist und daß sich die in Fig. 3b gezeichnete als zweckmäßig bewährt hat.

Versuche mit Röhrchen aus der Masse der Nernstlampenstifte sind ebenfalls schon angestellt worden und es scheint, daß die damit verbundenen Schwierigkeiten keine unüberwindlichen sind; darüber soll nächstens berichtet werden.⁴

Zusammenfassend ist zu sagen, daß durch vorliegende Untersuchung gezeigt wurde, daß sich das Bunsen'sche Verfahren, Gasdichten durch Beobachtung von Ausströmungs-

¹ L. c., S. 240.

² Sitzungsber. der königl. preuß. Akad. der Wissensch., 1902, 31./7.

³ Dasselbst, 1903, 26./2.

⁴ Ich muß hier des außerordentlichen Entgegenkommens der Firma Ganz & Co. in Budapest dankend erwähnen, welche mir Stifte und Röhrchen aus Nernstmasse in liberalster Weise zur Verfügung stellte.

zeiten zu bestimmen, für hohe Temperaturen verwenden läßt. Die bisherigen Versuche erstrecken sich bis zu etwa 1400° C., einige wenige auch bis zirka 1900° C., es ist aber geplant, sie so weit als nur irgend möglich auszudehnen. Vielleicht gelingt es dann, weitere Aufklärungen über die relative Beständigkeit der Moleküle gewisser einfacher Stoffe zu gewinnen, worüber wir (wie z. B. in der Untersuchung über explosive Gasgemische¹ angedeutet worden ist) vorläufig nur ganz unsichere Vermutungen besitzen. Wenn dies der Fall wäre, so würde sich der Wunsch erfüllen, welcher den Anlaß zur vorstehenden Arbeit gegeben hat.

¹ Monatshefte für Chemie, 1900, 1061.