

# Über die Zerstäubung des Iridiums im Kohlendioxyd und über die Dissoziation des letzteren

## (III. Mitteilung über die Bestimmung von Gasdichten bei hohen Temperaturen)

von

F. Emich.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

In dem Bericht über die Versuche zur Bestimmung der Dichte der Kohlensäure bei  $2000^{\circ}\text{C}$ .<sup>1</sup> ist die Möglichkeit des Einwandes besprochen worden, daß das Gas nicht genügend Zeit gehabt haben könnte, sich mit seinen Zerfallsprodukten ins Gleichgewicht zu setzen. Um die Stichtätigkeit dieses Einwandes näher zu prüfen, mußte man trachten, die Erhitzungsdauer zu vergrößern; zu diesem Zwecke standen bei der angewandten Versuchsanordnung die folgenden Wege offen: erstens konnte die Ausströmungsöffnung verkleinert, zweitens die Iridiumröhre vergrößert und drittens der Gasdruck vermindert werden. Der erste Weg scheiterte an technischen Schwierigkeiten, für den zweiten reichten die derzeit hier vorhandenen Behelfe nicht aus, es blieb also nur der letzte übrig, welcher allerdings mit Rücksicht auf die Zunahme, die die Zähigkeit der Gase bei höherer Temperatur erfährt, wenig versprach.

Um ihn zu verfolgen, wurden Versuche mit einem Apparat angestellt, welcher sich von dem seinerzeit beschriebenen haupt-

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1905, p. 505, oder diese Sitzungsberichte, Bd. CXIV, Abt. IIa, Jänner 1905.

sächlich dadurch unterschied, daß die verwendeten Gase (zunächst Kohlensäure und Luft) nicht über Quecksilber, sondern über Kochsalzlösung (die mit ihnen gesättigt war) gesammelt wurden, so daß der Druck im Mittel rund ein Zehntel von dem früher herrschenden betrug. Hierbei stellte es sich heraus, daß die Resultate völlig unbrauchbar ausfielen, obwohl der Apparat recht präzise arbeitete, und zwar erschienen sie um so schlechter, je höher die angewandte Temperatur war.

Beispielsweise wurde als Verhältnis der Quadrate der Ausströmungszeiten gefunden:

1. bei gewöhnlicher Temperatur . . . . . 1·452 statt 1·50
2. bei  $S$  (schwarze Temperatur) =  $1070^\circ$  . . . . 1·35    >    »
3. bei  $S = 1310^\circ$  . . . . . 1·22    >    »

Wurde der Apparat so abgeändert, daß der Druck ein etwas größerer war, so ergab sich bei  $S = 1310^\circ$  ein Verhältnis von 1·30. — Bei allen diesen Versuchen hatte ein Platinrohr Verwendung gefunden, welches in Verbindung mit dem seinerzeit beschriebenen Quecksilbergasometer bei einer Temperatur von über  $1400^\circ$  C. recht gute Zahlen<sup>1</sup> geliefert hatte.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß das Bunsensche Verfahren der Bestimmung von Gasdichten nur bei Anwendung relativ hoher Drucke brauchbare Resultate liefert. Über den jeweilig erforderlichen Minimaldruck sind noch Versuche notwendig; nach ihrem Abschlusse wird Gelegenheit gefunden werden, auf die jüngst mit Kohlensäure gewonnenen Daten zurückzukommen. Vielleicht wird man ihnen mit Rücksicht auf die etwas veränderte Sachlage teilweise eine andere Deutung geben müssen.

---

Um nun aber der so überaus wichtigen Frage nach der Dissoziation der Kohlensäure vorläufig von einer andern Seite beizukommen, habe ich die Zerstäubung des **Iridiums** in diesem Gase näher untersucht.

---

<sup>1</sup> Monatsh. für Chemie, 24, 761.

Wie Holborn, Henning und Austin<sup>1</sup> gefunden haben, zeigt das Iridium im weißglühenden Zustand eine intensive Zerstäubung, welche hauptsächlich von der Temperatur und dem Sauerstoffgehalte der Umgebung abhängig erscheint.

So ergaben z. B. bestimmte Iridiumstreifen bei 1670° C.

im Sauerstoff einen Gewichtsverlust von ...	134·5	mg
in Luft	»	»
in Stickstoff (mit 1·7 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> Sauerstoff)	.....	0·46

Den Einfluß der Temperatur beweist die Tatsache, daß die genannten Autoren für andere Iridiumstreifen beim Glühen an der Luft beziehungsweise fanden:

Temperatur (Celsius) ....	1210, 1550, 1670, 1740, 2130°
Zerstäubung (mg) .....	11·8, 59, 72, 121, 277

Vielleicht darf ich hier ergänzend hinzufügen, daß, wie schon Holborn, Henning und Austin vermutet haben, sauerstofffreier Stickstoff selbst bei zirka 2150° C. kaum eine nennenswerte Zerstäubung hervorbringt. Ebenso ist Kohlenoxyd so gut wie ohne Einfluß auf das weißglühende Iridium.

Nach dem Angeführten erscheint es möglich, sich über den Dissoziationsgrad der Kohlensäure dadurch eine Vorstellung zu verschaffen, daß man die Zerstäubung, welche das Iridium in ihr erleidet, mit der in sauerstoffhaltigen Gasgemischen beobachteten vergleicht. Am zweckmäßigsten wären natürlich Mischungen von Sauerstoff mit einem völlig inaktiven Gase, z. B. Argon. Da die Versuche aber, sofern sie sich nicht sehr kompliziert gestalten sollen, ziemlich große Gasmengen erfordern, mußte ich mich vorläufig auf Gemenge von Sauerstoff mit Stickstoff beschränken. Freilich ist dieser bei 2000° C. nicht mehr als ein ganz inaktives Gas zu betrachten, weil er ja, wie Nernst<sup>2</sup> ausführlich gezeigt hat, Stickoxyd bildet, wodurch sich die Verhältnisse komplizierter gestalten. Ich glaube aber nicht, daß dieser Umstand auf die zahlen-

<sup>1</sup> Wissenschaftl. Abhandlungen der Physikal.-Technischen Reichsanstalt, Bd. IV, Heft 1, p. 87; auch Sitzungsber. der königl. preußischen Akad. d. W., 1902, XL, 31./7.

<sup>2</sup> Nachrichten der k. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, math.-physikal. Kl., 1904, 9./7.

mäßigen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit einen nennenswerten Einfluß ausüben kann, da sich die Stickoxydbildung nur auf etwa ein Prozent der Gasmenge erstreckt, wenn Luft auf 2000° C. erhitzt wird.

Der Beweis dafür, daß die Zerstäubung des Iridiums mit der Dissoziation der Kohlensäure zusammenhängt, liegt in der Tatsache, daß die Zerstäubung mit steigender Temperatur für dieses Gas weit schneller zunimmt als für ein bestimmtes Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch. Vergleichen wir z. B. Kohlensäure mit Stickstoff, welcher etwa 2·2% Sauerstoff enthält, so erweist sich die Zerstäubung

bei zirka 1500° C. im Gemisch 30mal so groß wie in der Kohlensäure,

bei zirka 1970° in beiden Gasen gleich groß und

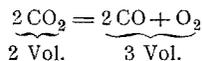
bei zirka 2150° in der Kohlensäure  $2\frac{1}{2}$  mal so groß wie im Gemisch.

Bei der letztgenannten Temperatur stimmen etwa Kohlensäure und 5prozentiges Gemisch überein.

Da einem Raumteil Sauerstoff bei diesen Verdünnungen etwa zwei Raumteile dissoziierter Kohlensäure entsprechen,<sup>1</sup> so ergeben sich aus diesen Daten die folgenden (Minimal-)Werte für die Dissoziation, wobei vergleichshalber die Zahlen beigefügt sind, welche Le Chatelier<sup>2</sup> einerseits und Trevor und Kortright<sup>3</sup> andererseits für denselben Vorgang berechnet haben.

	Gefunden	Ber. von Le Ch.	Ber. von T. u. K.
Dissoziation der Kohlensäure bei 1500° C. . . . .	unbedeutend <sup>4</sup>	0·80%	10%
» » » » 1970° C. . . . .	4·50%	4 »	8 »
» » » » 2150° C. . . . .	10-11 »	9 »	14 »

<sup>1</sup> Wegen der Volumänderung bei



entsprechen  $x$  Volumprozenten Sauerstoff genau  $\frac{200x}{100-x}$  Prozente dissoziierter Kohlensäure.

<sup>2</sup> Zeitschr. für physikal. Chemie, 2, 782 (1888).

<sup>3</sup> American Chem. Journ., XVI (1894), 623.

<sup>4</sup> Nimmt man die Zerstäubung proportional dem Sauerstoffgehalt an, was streng genommen nicht zulässig ist, vergl. Holborn, Henning und Austin l. c., so kann auf eine Dissoziation im Betrage von rühd 0·10% geschlossen werden.

Man erkennt, daß die Übereinstimmung der hier gefundenen Werte mit den von Le Chatelier berechneten eine so vollkommene ist, als unter den obwaltenden Umständen erwartet werden kann. Auch das rasche Ansteigen der Dissoziationskurve in der Nähe von  $2000^{\circ}$  kommt schon in diesen wenigen Zahlen zum Ausdruck.

---

In Bezug auf die experimentellen Einzelheiten der Arbeit ist verhältnismäßig wenig zu sagen, da ich mich im allgemeinen natürlich an das von Holborn, Henning und Austin ausgebildete Verfahren gehalten habe. Einige Abänderungen waren infolge des Zweckes der Untersuchung, andere durch äußere Umstände bedingt.

Die Iridiumstreifen, deren Zerstäubung (Gewichtsabnahme) bestimmt werden sollte, wurden von der Platinschmelze W. C. Heraeus in Hanau bezogen; sie hatten eine Dicke von  $0.06$  bis  $0.1$  *mm*, eine Breite von  $7$  und eine Länge von  $70$  *mm*<sup>1</sup> und wurden horizontal zwischen silbernen Klemmen<sup>2</sup> eingespannt, die mit starken Silberdrähten in Verbindung standen. Von diesen führte der eine zu einem kupfernen Teller von förmigem Querschnitte, der andere ging isoliert und gasdicht hindurch. Teller und isolierter Draht waren mit einer entsprechenden Stromquelle (Wechselstromtransformator) verbunden, welcher bei  $5$  bis  $10$  Volt Spannung  $50$  bis  $100$  Ampères entnommen werden konnten. In die mit Quecksilber gefüllte Rinne des Tellers tauchte eine Glasglocke, die mit einer Gaszuleitungsröhre versehen war, den Ausweg fand das Gas durch ein im Teller befindliches Rohr.

Die Kohlensäure wurde käuflichen Zylindern entnommen und zum Zwecke der Reinigung über konzentrierte Schwefelsäure und glühendes Kupfer geleitet; sie wurde als sauerstofffrei betrachtet, wenn die Gewichtszunahme eines

---

<sup>1</sup> Bei den Versuchen Stickstoff Nr. 3, Kohlenoxyd Nr. 1 und 2 und bei den vergleichenden Versuchen Nr. 7 bis 10 betrug die Länge  $60$  *mm*.

<sup>2</sup> Kupferne oxydieren sich bei den von mir gewählten Dimensionen und verändern damit den Sauerstoffgehalt der Umgebung.

zweiten, hinter dem Apparat angebrachten Rohres, in welchem ebenfalls Kupfer erhitzt werden konnte, innerhalb einer halben Stunde nicht mehr als ein Milligramm betrug.

Die Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen wurden aus (chemisch dargestelltem) Stickstoff, der über glühendes Kupfer geleitet worden war, und aus Luft bereitet, in Glockengasometern über wenig Wasser aufbewahrt und am Anfange sowie am Ende der Versuchsreihe analysiert. Vor dem Eintritt in die oben erwähnte Glocke wurde das Gas mittels Chlorcalcium und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Die Wägung der Iridiumstreifen geschah auf einer vorzüglichen Wage,<sup>1</sup> wobei die Fehler kleiner als 0·05 *mg* waren.

Die Temperatur der Blechstreifen wurde mittels des optischen Pyrometers von Holborn und Kurlbaum ermittelt; aus der schwarzen Temperatur *S* wurde die Celsiustemperatur nach der Holborn'schen Formel

$$t = 1\cdot157 S - 67\cdot2$$

berechnet.<sup>2</sup> Vorher mußte für das von der Glasglocke absorbierte Licht eine Korrektion angebracht werden. Sie betrug beziehungsweise 0·005 Ampère und 0·035 Ampère für die zwei Glocken, von welchen die eine (völlig klare) für die weniger hohen, die andere (leider etwas trübe) vorwiegend für die höchsten Temperaturen benützt wurde. Die Temperaturangaben (der dritten Tabelle) beziehen sich immer auf die erste Ablesung, welche unmittelbar nach der Regulierung der Ballastwiderstände erfolgte, da spätere in der Regel wegen des Iridiumbeschlages an der Glaswand weniger verläßlich waren. Daß die Temperatur der Streifen konstant blieb, ging aus den Versuchen mit Stickstoff und Kohlenoxyd hervor, bei welchen die Zerstäubung durch die Gegenwart indifferenten Gase verhindert wurde. Auch habe ich wiederholt die Spannung an den Enden des Iridiumstreifens gemessen und während der Dauer des

<sup>1</sup> Von dem leider schon verstorbenen Wiener Mechaniker J. Kusche.

<sup>2</sup> Vergl. Holborn und Henning, Über die Lichtemission u. s. w. Sitzungsberichte der Berliner Akad. d. W., math.-physikal. Kl., 9./3. 1905.

Versuches konstant gefunden.<sup>1</sup> Freilich mußte, um dies zu erreichen, die Versuchszeit bei stärkerer Zerstäubung auf 7 bis 8 Minuten verkürzt werden.

Es liegt in der Natur der Methode, daß eine genaue Übereinstimmung zwischen den Zerstäubungen nur zufällig erreicht werden kann, wie das etwa bei Kohlensäure und dem 4·9prozentigen Gemisch zutraf. Im andern Falle — beim 2·2prozentigen Gemisch — ist die Übereinstimmung nicht direkt erwiesen, sondern es ist gefunden worden, daß ein 2·5prozentiges die größere, ein 1·9prozentiges aber die kleinere Wirkung zu stande bringt als Kohlensäure unter denselben Bedingungen. Wo, wie z. B. bei den Versuchen Nr. 1 bis 6 und 17 bis 22, dargetan werden sollte, daß ein bestimmtes Gas die geringere Zerstäubung hervorbringt, habe ich bei diesem absichtlich die Temperatur mitunter etwas höher gewählt und umgekehrt. Natürlich sind immer nur die Zahlen einer Versuchsreihe miteinander vergleichbar.

Aus dem Bisherigen ist zu entnehmen, daß sich alle Versuche auf gewöhnlichen Druck beziehen.

Im folgenden sind die Resultate in Tabellen zusammengestellt; hiebei bedeuten  $i$  die Stromstärke des Pyrometergalvanometers in Milli-Ampères,  $S$  und  $t$  die daraus abgeleiteten Temperaturen,  $\zeta$  die beobachtete Zerstäubung während der Versuchszeit  $z$ ,  $\zeta'$  die auf halbstündiges Glühen umgerechnete Zerstäubung in Milligrammen. Die Prozentzahlen in der dritten Tabelle geben den Sauerstoffgehalt der Sauerstoff-Stickstoff-Mischung an. Ein \* zeigt an, daß ein\* anderer Iridiumstreifen genommen, und ein †, daß beim Pyrometer der Prismensatz behufs Schwächung der Strahlung angewendet wurde.

<sup>1</sup> Hiebei hat mir in Ermanglung eines eigentlichen Hitzdrahtvoltmeters ein Apparat gute Dienste geleistet, den man sich aus einem Ostwald'schen Kapillarelektrometer leicht konstruieren kann: In einem mit Luftlöchern versehenen, zirka  $\frac{1}{2}$  m langen Glasrohr ist ein Platindraht von passender Stärke mittels eines Eisengewichtchens gespannt, dessen unterster Teil in Quecksilber taucht. Am Gewichte befindet sich eine Marke, auf die man das Mikroskop einstellt. Aus der Verlängerung des Drahtes (bei Parallelschaltung mit dem Iridiumstreifen) ergibt sich die Spannung. Mittels Akkumulatoren kann das Apparaten geeicht werden.

## 1. Versuche mit Stickstoff.

Nr.	$i \dagger$	$i_{\text{corr.}}$	$S$	$t$	$\zeta$	$z$	$\zeta'$
1	592, 592, 592, 587, 589	595	1760	1970	0·2	60 <sup>m</sup>	0·10
2	591, 591, 588, 591, 590, 589	595	1760	1970	0·08	*	0·04
3	630, 629, 629, 630	635	1914	2147	0·80	30	0·80

## 2. Versuche mit Kohlenoxyd.

Nr.	$i \dagger$	$i_{\text{corr.}}$	$S$	$t$	$\zeta$	$z$	$\zeta'$
1	600, 600, 601	635	1914	2147	0·35	15 <sup>m</sup>	0·7
2	560, 560, 558, 564, 561, 560	595	1760	1970	0·00	30	0·00

Hiebei ist hinzuzufügen, daß das Iridium nicht den geringsten Beschlag von Kohlenstoff zeigte, auch erschien keine Spur von Ruß in der Glocke, welche zum Glühversuch gedient hatte. Diese Beobachtung steht anscheinend im Gegensatz zu der Angabe von Langer und Viktor Meyer,<sup>1</sup> nach welcher Kohlenoxyd bei 1690° C. eine teilweise Umsetzung in Kohlenstoff und Kohlensäure erfahren soll.

<sup>1</sup> Pyrochem. Untersuchungen, p. 61.

### 3. Vergleichende Versuche mit Kohlensäure und Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen.

Nr.	Gas	$i$	$i_{\text{corr.}}$	$S$	$t$	$\zeta$	$z$	$\zeta'$	$\zeta'$ Mittel	
									CO <sub>2</sub>	Gemisch
1*	CO <sub>2</sub>	757	762			0·03	30	0·03		
2	»	756	761			0·05	60	0·03		
3	2·20/0	753	758	1343	1486	1·52	30	1·52	0·03	1·09
4*	»	754	759			1·75	60	0·88		
5	CO <sub>2</sub>	770	775			0·05	60	0·03		
6	2·20/0	750	755			1·30	45	0·87		
7*	CO <sub>2</sub>	590†	595			4·78	30	4·78		
8	»	»	»	1760	1970	1·90	15	3·80	4·29	3·26
9	1·90/0	»	»			3·32	30	3·32		
10	»	»	»			1·60	15	3·20		
11*	CO <sub>2</sub>	589†	594			5·52	30	5·52		
12	2·50/0	589	594			5·87	»	5·87		
13	CO <sub>2</sub>	592	597	1760	1970	5·55	»	5·55	5·65	6·69
14	2·50/0	590	595			6·33	»	6·33		
15	CO <sub>2</sub>	»	»			5·87	»	5·87		
16	2·50/0	»	»			7·88	»	7·88		
17*	CO <sub>2</sub>	600†	635			14·98	7·5	59·9		
18	2·50/0	»	»			4·95	»	19·8		
19	CO <sub>2</sub>	594	629	1912	2145	11·93	»	47·7	51·2	20·4
20	2·50/0	603	638			4·90	»	19·6		
21	CO <sub>2</sub>	597	632			11·52	»	46·1		
22	2·50/0	601	636			5·46	»	21·8		
23*	CO <sub>2</sub>	601†	636			8·70	8	32·6		
24	4·90/0	600	635			8·13	»	30·5		
25	CO <sub>2</sub>	»	»	1914	2147	6·02	»	22·6	27·3	27·2
26	4·90/0	601	636			7·03	»	26·4		
27	CO <sub>2</sub>	600	635			7·13	»	26·7		
28	50/0	»	»			6·55	»	24·6		

Über den Mechanismus der Zerstäubung kann man sich die Vorstellung machen, daß das Iridium mit dem freien Sauerstoff bei hoher Temperatur eine gasförmige Verbindung bildet, welche sich, von dem glühenden Metall wegstreichend, bald auf eine Temperatur abkühlt, bei der sie, nicht mehr existenzfähig, wieder in Sauerstoff und Metall zerfällt, das sich natürlich in sehr fein verteiltem Zustand abscheidet.

---

Die weitere Verfolgung des Gegenstandes soll in verschiedener Richtung geschehen, z. B. ist die Ausdehnung der Versuche auf Wasserdampf und auf Kohlensäure, die unter vermindertem Drucke steht; geplant. Weiter wäre es sehr wichtig, wenn die auf dem neuen Wege gewonnenen Zahlen durch Dichtebestimmungen kontrolliert werden könnten. Es würde sich damit zweifellos der Gegensatz aufklären, der vorläufig noch zwischen den Resultaten dieser und den der vorigen Mitteilung besteht.

---