

# Über die Dichte der Kohlensäure bei 2000° C.

## (II. 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 19. Jänner 1905.)

Vor einiger Zeit ist gezeigt worden,<sup>1</sup> daß man das Bunsen'sche Verfahren, bei welchem Gasdichten bekanntlich vermittels Messung von Ausströmungszeiten bestimmt werden, für hohe Temperaturen benützen kann, wenn es in entsprechender Weise abgeändert wird. Hiebei sollte vor allem eine Methode ausfindig gemacht werden, welche — durch grundsätzliche Einfachheit ausgezeichnet — sich für die höchsten Hitzegrade verwenden ließe. Bei der Fortsetzung der Arbeit, welche infolge äußerer Hindernisse mehrfach unterbrochen werden mußte, habe ich mir zunächst die Bestimmung der Dichte der Kohlensäure bei 2000° C. zur Aufgabe gemacht, wobei einerseits die Wichtigkeit des Gegenstandes,<sup>2</sup> andererseits der Umstand maßgebend war, daß sich die seinerzeit beschriebene Versuchsanordnung gerade für dieses Gas gut eignet.

In geschichtlicher Beziehung sei hiebei zuerst auf die betreffende Zusammenstellung in der Abhandlung von Le

<sup>1</sup> Sitzungsberichte der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXII, Abt. II a, Juli 1903 oder Monatshefte für Chemie, 24, 747.

<sup>2</sup> Vergl. z. B. Hoitsema, Zeitschr. für phys. Chemie, 25, 686 (1898).

Chatelier, »Über die Dissoziation der Kohlensäure«<sup>1</sup> verwiesen, ferner auf einen Versuch von O. Hahn,<sup>2</sup> welcher zeigte, daß die Kohlensäure bei 1400° C. Kohlenoxyd abspaltet. Weiters haben einen ähnlichen, jedoch rein qualitativen Versuch Viktor Meyer und Langer<sup>3</sup> ausgeführt, wobei die Temperatur 1690° C. betrug. Hiedurch erscheint zur Genüge bestätigt, daß — wie Deville zuerst beobachtete — die Kohlensäure oberhalb 1300° partiell in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfällt.

Trotzdem ist es bisher noch nicht gelungen, bei irgend einer Temperatur eine Abnahme ihrer Gasdichte zu beobachten, namentlich haben Viktor Meyer und Langer<sup>4</sup> dieselbe noch bei 1690° normal gefunden. Neuestens hat Nernst<sup>5</sup> in seinem Iridiumofen die Dichte der Kohlensäure bei 2000° C. bestimmt, doch sind die Versuche hauptsächlich angestellt worden, um die Tauglichkeit der Apparate zu prüfen. Nernst hat deshalb Bedingungen angewendet (Gegenwart von Luft), unter welchen eine erhebliche Dissoziation nicht eintreten kann; dementsprechend findet er ein Molekulargewicht von 42·1 bis 44·3 ( $O_2 = 32$ ).

Unter normalen Verhältnissen soll indes die Spaltung der Kohlensäure bei der zuletzt angegebenen Temperatur und bei Atmosphärendruck schon eine ziemlich merkliche sein, denn Le Chatelier<sup>6</sup> hat berechnet, daß sie sich auf vier Prozent der Gesamtmasse erstrecken dürfte und eine noch größere Zahl, nämlich neun Prozent, finden Trevor und Kortright.<sup>7</sup> Diese Berechnungen gehen von der experimentell nicht direkt kontrollierbaren Annahme aus, daß bei 3000° C. und Normaldruck 40% der Kohlensäure dissoziiert sind.<sup>8</sup>

<sup>1</sup> Z. f. physikal. Chemie, 2, 782, (1888).

<sup>2</sup> Dasselbst, 44, 546 (1903).

<sup>3</sup> Pyrochemische Untersuchungen, p. 62.

<sup>4</sup> Dasselbst, p. 63 und 64.

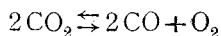
<sup>5</sup> Zeitschr. für Elektrochemie (1903), 622.

<sup>6</sup> L. c.

<sup>7</sup> American Chem. Journ., XVI (1894), 623.

<sup>8</sup> Vergl. z. B. v. Jüptner, Zeitschrift für anorganische Chemie, 39 (1904), 49.

Nehmen wir im Mittel eine Dissoziation im Betrage von 6% an und machen wir die Voraussetzung, daß sie nur im Sinne des Schemas



vor sich geht, so ergibt sich eine Abnahme der Dichte im Verhältnis von

$$\begin{aligned} &100 : 97 \cdot 1 \\ &\text{oder von } 44 : 42 \cdot 7 \qquad \text{für O}_2 = 32 \\ &\text{oder von } 1 \cdot 529 : 1 \cdot 484 \qquad \text{für Luft} = 1 \\ &\text{oder von } 1 \cdot 573 : 1 \cdot 527 \text{ für Stickstoff} = 1. \end{aligned}$$

Eine derartige Verminderung der Dichte müßte mit Rücksicht auf die Volumsvermehrung<sup>1</sup> eine Zunahme der Ausströmungszeit im Verhältnis von

$$100 : 101 \cdot 5$$

zur Folge haben und durch das seinerzeit beschriebene Verfahren nachweisbar sein, bei welchem die Versuchsfehler im Durchschnitt entschieden kleiner ausfallen.

Über die in diesem Sinne durchgeführten Versuche berichtet die vorliegende Mitteilung und es kann hier hervorgehoben werden, daß es nicht gelungen ist, eine derartige Abnahme der Dichte der Kohlensäure bei 2000° C. nachzuweisen.

Ob die Kohlensäure bei dieser Temperatur wirklich nur in so geringem Grade dissoziiert, daß der Versuch darauf nicht antwortet oder ob nur die Geschwindigkeit der Spaltung eine sehr kleine ist, die Kohlensäure sich also bei der Ausströmung in einem labilen, überhitzten Zustande befindet, soll noch nicht mit Sicherheit behauptet werden (die Entscheidung wird sich hoffentlich bei Anwendung noch höherer Temperaturen ergeben); ich halte das erstere für wahrscheinlicher, vor allem, weil ich sowohl bei Anwendung feuchter, wie bei Anwendung sorgfältig getrockneter Kohlensäure übereinstimmende Zahlen erhalten habe, während es nach den bekannten Erfahrungen über die Verbrennlichkeit des getrock-

<sup>1</sup> Vergl. p. 748 der »I. Mitteilung« in den Monatsheften für Chemie.

neten Kohlenoxyds etc. doch sehr wahrscheinlich ist, daß auch der Zerfall der Kohlensäure bei Mangel an Wasserdampf sehr langsam vor sich geht.<sup>1</sup> Auch der Umstand, daß die Resultate bei Anwendung verschieden enger Ausströmungsdiaphragmen identisch ausfielen, spricht für die Richtigkeit der geäußerten Ansicht.

Wegen der seinerzeit schon erwähnten Zerstäubung des Iridiums,<sup>2</sup> welche zur Folge hat, daß sich die Ausströmungsöffnung während eines einzigen Versuches merklich erweitert, wenn man Luft bei 2000° ausblasen läßt, habe ich zunächst *Stickstoff* als Vergleichsgas benützt. Daß dieser bei der angegebenen Temperatur noch keine nennenswerte Dissoziation erleidet, ist an sich schon sehr wahrscheinlich, wird übrigens durch eine besondere Versuchsreihe (Tabelle III) noch wahrscheinlicher gemacht.

Das unmittelbare Resultat der Versuche ist also, daß das Verhältnis zwischen der Ausströmungsgeschwindigkeit der Kohlensäure und der des Stickstoffs innerhalb der Versuchsfehler dasselbe bleibt, ob die Gase bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 2000° C. aus einer engen Öffnung ausströmen und wir können daher behaupten, daß die Kohlensäure unter den angewandten Bedingungen, d. h. bei kurz dauerndem Erhitzen auf zirka 2000° C., entweder keine oder nur eine geringfügige Dissoziation erleidet; daß sie sich auf 6% der Gesamtmasse erstreckt, halte ich für ausgeschlossen.

Der besseren Übersicht halber sind die Resultate der unten angegebenen Versuche in der folgenden Tabelle zusammengezogen.

---

<sup>1</sup> Mit anderen Katalysatoren habe ich vorläufig keine Versuche gemacht; Iridium ist aus einem unten anzugebenden Grunde nicht verwendbar. — Die Geschwindigkeiten zum Vergleich heranzuziehen, mit welchen die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes in der Bunsenflamme nach Haber und Richardt (Zeitschr. für anorgan. Chemie, 38, 5) erfolgt, scheint nicht geraten, da die Flammen vorläufig doch wohl als eine Erscheinungsgruppe für sich betrachtet werden müssen.

<sup>2</sup> p. 762 der »I. Mitteilung«.

G a s e	Verhältnis der Quadrate der Ausströmungs- zeiten bei		Ver- suchs- reihe (Tabelle)	Iridium- rohr
	gew. Temp.	2000° C.		
Feuchte Kohlensäure : Stickstoff	1·53	1·53	II, III	} A
	1·53	1·51, 1·50	V	
	1·505	1·49, 1·51	VI, VII	} B
Trockene Kohlensäure : Stick- stoff .....	1·56	1·56, 1·55	VIII, IX	} C
Feuchte Kohlensäure .....	0·994	0·996, 0·997	X, XI	
Trockene Kohlensäure				

## Experimenteller Teil.

### I. Einiges über die Behandlung und über das Verhalten des Iridiums bei hohen Temperaturen.

Um die Zerstäubung des Iridiums möglichst zu beschränken, habe ich es auf Anraten von Herrn Prof. W. Nernst »glasiert«, d. h. mit einer dünnen Schichte von Zirkon- und Yttriumoxyd überzogen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Nernst, welcher über diesen Gegenstand erst demnächst berichten wird,<sup>1</sup> auch an dieser Stelle für seine Mitteilungen verbindlichst zu danken.

Die Glasur bereitete ich, indem ich 2 g käufliches Zirkonoxychlorid und 0·5 g Yttriumcarbonat in etwa 10 cm<sup>3</sup> verdünnter Salzsäure auflöste und diese Lösung nach Prof. Nernst auf das Iridiumrohr auftrug, welches hienach in gelinder Wärme getrocknet und allmählich zum Rotglühen erhitzt wurde. Wird dieses Verfahren vier- bis sechsmal wiederholt, so erscheint das Metall zunächst wie mit Kreide bestrichen, in den höchsten Temperaturen verwandelt sich der Überzug aber in eine eisblumenartige Masse. Werden die Röhren lange und hoch erhitzt, so überziehen sie sich außerdem mit diamantglänzenden,

<sup>1</sup> Die Abhandlung soll in der Zeitschrift für Elektrochemie erscheinen.

metallischen Kristallen. Nach oftmaligem Gebrauch wird das Rohr mechanisch gereinigt und die Glasur erneuert. Die Röhren müssen auch innen glasiert werden, da sich sonst die erwähnten Kristalle in der Ausströmungsöffnung ansiedeln und die Resultate unbrauchbar machen. Die Öffnung selbst wurde meist nicht glasiert, da es sich herausstellte, daß dies keinen besonderen Vorteil bietet, indem ein vollkommenes Konstanthalten ihres Querschnittes trotzdem nicht erreichbar war. Sie wurde auf mechanischem Wege (zuerst mittels Diamantreibahle, dann mit einem feinen Platindraht) gereinigt, wobei man gleichzeitig einen kräftigen Luftstrom hindurchsog, endlich erhitze ich das Rohr vor der eigentlichen Verwendung einige Male auf  $2000^{\circ}$ , leitete zugleich Luft hindurch, um die Kanten der Ausströmungsöffnung abzurunden und überzeugte mich mittels des Mikroskops von deren tadelloser Beschaffenheit.

Strahlung des »glasierten« Iridiums. Da die Temperatur der Iridiumröhre auf optischem Wege ermittelt werden mußte, war es notwendig, über die Strahlung der glasierten Iridiumfläche eine beiläufige Vorstellung zu gewinnen. Hiezu habe ich zwei verschiedene Wege eingeschlagen, welche übereinstimmend das Resultat ergeben haben, daß die »schwarze« Temperatur der glasierten Fläche in der Nähe von  $2000^{\circ}$  C. rund um **hundert** Grade tiefer liegt als die eines mit dem Metall gleich heißen schwarzen Körpers.

a) Das eine Verfahren bestand darin, daß ich ein glasiertes Iridiumrohr abwechselnd von außen und von innen (d. h. achsial) mit dem optischen Pyrometer von Hofbörn und Kurlbaum<sup>1</sup> anvisierte. Hiebei enthielt der mittlere Teil des Rohres ein wenig grob zerkleinerte Nernst'sche Glühstiftmasse; sie erschien im Gesichtsfelde völlig homogen und hob sich auch von der Rohrwand nicht ab.

Bei den Versuchen wurden folgende Stromstärken (Ampère) am Pyrometergalvanometer abgelesen:

1. Innen . . . . .	0·556	0·558	559	} Mittel {	0·5576.
Außen . . . . .	0·530	0·531			0·5305.
2. Innen . . . . .	0·662			} Mittel {	0·662.
Außen . . . . .	0·629	0·628			0·6285.
3. Innen . . . . .	0·649			} Mittel {	0·649.
Außen . . . . .	0·615	0·619			0·617.

Daraus ergibt sich nach dem Prüfschein der Physikalisch-technischen Reichsanstalt folgendes, wobei angenommen ist, daß das Innere des Rohres wie ein schwarzer Körper strahlt:

<sup>1</sup> Annalen der Physik (4), 10 (1903), 225.

Wahre Temperatur (innen) . . . . .	1616	1970	2020° C.
Schwarze Temperatur der glasierten Außenfläche . . . . .	1506	1846	1888°

b) Bei einer anderen Reihe von Versuchen habe ich Streifen aus Iridiumblech von 0·2 mm Dicke, 6 mm Breite und 5 bis 7 cm Länge teilweise mit Glasur überzogen, und zwar so, daß z. B. die rechte vordere und die linke rückwärtige Hälfte des horizontal gespannten Streifens glasiert waren, während die rechte rückwärtige und linke vordere Hälfte blank blieben. Die Bleche wurden in der Art, wie Holborn und Kurlbaum<sup>1</sup> angegeben haben, mittels Messingbacken gefaßt, durch Schirme vor Luftströmungen geschützt, elektrisch erhitzt und im mittleren Teile, wo die glasierte und die unglasierte Fläche zusammenstießen, photometriert.

Von mehreren Versuchsreihen sei die folgende reproduziert.

Tabelle I.

Stromstärke des Pyrometers in Ampère		Schwarze Temperatur	
Glasiertes Iridium	Blankes Iridium	Glasiertes Iridium	Blankes Iridium
0·526	0·499	952	901
0·521	0·499		
0·740	0·694	1307	1242
0·738	0·696		
2 { 0·548	0·522	1581	1476
	0·546		
2 { 0·639	0·602	1887	1778
	0·629		
0·624	0·601		
0·620	0·594		
Streifen gewendet			
0·524	0·506	940	919
0·510			
2 { 0·622	0·602	1861	1778
	0·620		
2 { 0·624	0·599	1600	1541
	0·619		
0·552	0·538	1319	1234
0·552	0·538		
0·749	0·722		
0·745	0·722		

<sup>1</sup> L. c. p. 237.

<sup>2</sup> Prismensatz behufs Schwächung der Strahlung angewendet.

Verwendet man die schwarzen Temperaturen des glasierten und die des blanken Iridiums zur Konstruktion einer Kurve, so zeigt sich, daß diese annähernd geradlinig verläuft und daß etwa

$$S_{\text{glasiert}} = 1 \cdot 08 S_{\text{blank}} - 40. \quad \dots 1)$$

Hiebei sind nicht nur die angegebenen, sondern auch die Zahlen aus zwei anderen Versuchsreihen berücksichtigt.

Zu bemerken ist noch, daß die Versuche in der Nähe von  $S_{\text{gl}} = 950^\circ$  unsicher werden; dies ist anscheinend die Temperatur, bei welcher das Iridium anläuft.<sup>1</sup>

Wird nach Holborn, Henning und Austin<sup>2</sup> angenommen, daß die Strahlung des blanken Iridiums nicht wesentlich verschieden von der des blanken Platins sei, und ferner, daß sich die wahre Temperatur des glühenden Metalls auch oberhalb  $1600^\circ \text{ C.}$  nach der Formel

$$t = 1 \cdot 157 S - 67 \cdot 2$$

aus der schwarzen berechnen lasse, so ergibt sich für die wahre Temperatur des glasierten Iridiums in der Nähe von  $2000^\circ \text{ C.}$  die Gleichung

$$t = 1 \cdot 07 S_{\text{gl}} - 24,$$

was z. B. für

$$\begin{aligned} S_{\text{gl}} &= 1900^\circ \\ t &= 2011^\circ \text{ C.} \end{aligned}$$

liefert.

Zur Kontrolle wurde unter anderem der Schmelzpunkt eines glasierten Iridiumblechstreifens bestimmt und zu

$$S_{\text{gl}} = 2208^\circ$$

gefunden, während die Formel 1)

$$S_{\text{gl}} = 2174^\circ$$

verlangt. Eine genauere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten und für den vorliegenden Zweck auch nicht notwendig.

Das glasierte Iridium verändert sein Strahlungsvermögen gegenüber dem blanken nicht wesentlich, wenn es eine Stunde lang auf zirka  $2000^\circ \text{ C.}$  erhitzt wird.

Hier kann noch eingeschaltet werden, daß das optische Pyrometer am Anfang und am Ende der Versuche kontrolliert wurde, indem ich den Schmelzpunkt des reinen Platins<sup>3</sup> in der

<sup>1</sup> Vergl. Holborn und Kurlbaum, Annalen der Physik (IV), 10, p. 241, wo dieselbe Erscheinung für Palladium beschrieben wird.

<sup>2</sup> Wissenschaftl. Abhandl. der Physikal.-techn. R.-A., Bd. IV, Heft 1, p. 88.

<sup>3</sup> Technisches Platin von Heraeus schmilzt um zirka  $60^\circ$  höher, was vielleicht nicht allgemein bekannt sein dürfte.



von Holborn und Henning<sup>1</sup> angegebenen Weise bestimmte. Er wurde (für das blanke Metall) zu 1542° beziehungsweise 1543° gefunden, die Pyrometerlampe (»M 6«) hatte sich also nicht verändert.

## II. Bestimmungen der Dichte der Kohlensäure.

Indem bezüglich der Einzelheiten des Apparates auf die I. Mitteilung verwiesen wird, darf ich vielleicht wiederholen, daß er aus zwei Teilen besteht, von welchen der eine einen Quecksilbergasometer bildet, während der andere — die armierte Iridiumröhre — zur Erhitzung des ausströmenden Gases dient. Die Messung der Ausströmungszeit geschieht automatisch.<sup>2</sup> Mittels schwach gespannten Wechselstromes von einigen Hundert Ampère Stärke wird das Iridiumrohr erhitzt, dessen jetzige Montierung sich von der seinerzeit beschriebenen in einigen Einzelheiten unterscheidet.

Die mit »Cu« in Fig. 3<sup>3</sup> bezeichneten Röhren sind jetzt mit kurzen, dicken Stiften aus demselben Metall versehen; diese tauchen in kleine Näpfe, die am oberen Ende von Kupfersäulen befestigt sind, welche nun die Stelle der Federn »F« einnehmen; die Näpfe sind mit Weichlot gefüllt und vermitteln dadurch einen sicheren Kontakt. Statt der schwimmenden Eisenplatten besitzt der neue Apparat Kupferschalen von parallelepipedischer Gestalt, in deren Mitte sich die erwähnten Säulen erheben.

Der (chemisch dargestellte) Stickstoff wurde in einem kupfernen Glockengasometer, der mit einem Minimum von Wasser arbeitet, gesammelt, aus welchem austretend er der Reihe nach einen Blasenähler, ein Chlorcalciumrohr, ein Rohr mit glühendem Kupfer und ein Kalirohr passierte, bevor er in den Apparat gelangte.

Die Kohlensäure besaß den im Kipp'schen Apparat erreichbaren Reinheitsgrad und wurde vor dem Eintreten in den Quecksilbergasometer durch Absorptionsröhren geleitet, welche unten angegeben werden.

<sup>1</sup> Sitzungsber. der k. Preußischen Akad. der Wiss., 1902, XL, 31./7.

<sup>2</sup> Der Papierstreifen des Morsé-Apparates bewegte sich mit einer Geschwindigkeit von zirka 10 *cm* in der Sekunde.

<sup>3</sup> p. 759 der I. Mitteilung.

Ein System von Röhren und Hähnen ermöglichte es, daß abwechselnd das eine und das andere Gas zur Anwendung kommen konnte, ohne daß irgend eine weitere Veränderung am Apparate nötig gewesen wäre.

Bei den Versuchen selbst handelt es sich, wie bekannt, um die Ermittlung des Verhältnisses der Ausströmungszeiten; sind diese z. B.

$z_N$  für Stickstoff und  
 $z_{CO_2}$  für Kohlensäure,

so ist der Quotient

$$D_N = \frac{z_{CO_2}^2}{z_N^2}$$

annähernd gleich der Dichte der Kohlensäure, bezogen auf Stickstoff = 1. Genau genommen stellt der Quotient aber nur eine Konstante dar, welche durch die Form des Apparates, zumal die der Ausströmungsöffnung gegeben erscheint, also immer wieder bestimmt werden muß. In dem Umstande, daß sie für die verschiedenen Temperaturen identisch gefunden wird, liegt der Hinweis, daß wir bis zu 2000° ein konstantes Dichteverhältnis annehmen müssen. Die Bestimmungen im Bereich bis zu 1700° C. bilden hiebei eine Art Kontrolle.

Da die Temperatur des Iridiumrohres nicht völlig konstant zu erhalten war, wurde die Stromstärke des darauf gerichteten Pyrometers in regelmäßigen Zwischenräumen (z. B. von 7 zu 7 Sekunden) abgelesen und aus dem Mittel die mittlere Temperatur des Rohres berechnet. Die erwähnten Schwankungen waren übrigens gering; zu ihrer Kennzeichnung ist in den Tabellen die abgelesene größte und kleinste Stromstärke angegeben.

Es wurden im ganzen drei Versuchsgruppen ausgeführt:

Erstens habe ich bei steigenden Temperaturen die Ausströmungszeiten für Stickstoff und Kohlensäure bestimmt, die Resultate graphisch dargestellt und die bei 2000° C. erhaltenen

Daten mit den bei tieferen Temperaturen gewonnenen verglichen. Diese Methode gibt die wenigst zuverlässigen Dichtezahlen, da die unvermeidlichen Veränderungen der Ausströmungsöffnung die Resultate unkontrollierbar beeinflussen. Auch sind hier die meisten Temperaturbestimmungen nötig.

Zweitens wurden abwechselnd Stickstoff und Kohlensäure bei möglichst gleichbleibender Hitze ausströmen gelassen und damit die Dichte der (feuchten oder getrockneten) Kohlensäure auf Stickstoff bezogen gefunden. Der Einfluß der Veränderung der Ausströmungsöffnung kann hiebei dadurch ausgeglichen werden, daß man die Kohlensäureversuche zwischen die Stickstoffversuche einschließt oder umgekehrt.

Drittens wurde derselbe Versuch abwechselnd mit getrockneter und mit feuchter Kohlensäure ausgeführt, wodurch sich die Dichte der feuchten Kohlensäure bezogen auf getrocknete ergab.

Da es nicht möglich war, die Temperatur im Wassermantel (*M*, Fig. 2, p. 751 der I. Mitteilung) des Quecksilbergasometers völlig konstant zu erhalten, wurde bei den Ausströmungszeiten eine Korrektion »auf 0° C.« in der Art durchgeführt, daß die beobachteten Zeiten durch  $1 + \alpha t$  (wobei  $t$  die Temperatur des Wassermantels bedeutet) dividiert wurden. Dadurch ist dem Umstande Rechnung getragen, daß die Gasmengen bei den einzelnen Versuchen nicht vollkommen identisch waren.

### Erste Versuchsgruppe.

Zur Anwendung gelangte feuchte Kohlensäure, welche nach dem Austreten aus dem Kipp'schen Apparate ein mit Natriumhydrocarbonat gefülltes Rohr passierte. Die gewonnenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt; in denselben bedeuten:

- $t$  die Temperatur im Wassermantel des Quecksilbergasometers,
- $z$  die beobachtete Ausströmungszeit in Sekunden,
- $i$  die mittlere Stromstärke des Pyrometergalvanometers in Ampère.
- $z_1$  die »auf 0° C. reduzierte« Ausströmungszeit,

$S$  die aus  $i$  abgeleitete »schwarze« Temperatur des Iridiumrohres und

$T_s$  die um 273 vermehrte schwarze Temperatur.

Der Ausdruck  $z_1^2/T_s$  ist natürlich nicht mit der in der ersten Mitteilung erwähnten »Konstanten«  $z^2/T$  identisch, da jetzt an Stelle der wahren Temperatur die schwarze gesetzt ist; da die beiden aber, wie oben erwähnt, in linearem Zusammenhang stehen, beim glasierten Iridium überdies nicht sehr bedeutend von einander verschieden sind, kann der neue Quotient wie der frühere zur Kontrolle für den gleichmäßigen Verlauf des Ausströmungsphänomens dienen.

Das Iridiumrohr befand sich bei diesen Versuchen in einem etwa 3 *cm* weiten zylindrischen Kanal, welcher aus zwei entsprechend ausgehöhlten, »feuerfesten« Ziegeln hergestellt worden war. Die angegebenen Temperaturen liegen daher der wahren noch etwas näher als bei denjenigen späteren Versuchen, bei welchen das Rohr frei strahlte (was sich als vorteilhafter erwies).

### a) Ausströmung bei höherer Temperatur.

#### 1. Versuch mit Kohlensäure.

Tabelle II.

$t$	$z$	$i$	$i_{\min}$	$i_{\max}$	$z_1$	$S$	$T_s$	$z_1^2/T_s$
18·9	48·42	0·5081	0·508	—9	45·29	921	1194	1·718
18·9	53·76	0·6227	0·621	—6	50·30	1128	1401	1·806
19·1	58·16	0·7323	0·731	—8	54·36	1299	1572	1·879
19·2	62·97	0·5400 <sup>1</sup>	0·540	—1	58·85	1546	1819	1·904
19·4	68·38	0·5993 <sup>1</sup>	0·599	—601	63·85	1777	2050	1·989
19·7	76·40	0·6667 <sup>1</sup>	0·665	—8	71·27	2039	2312	2·197

<sup>1</sup> Prismensatz angewendet.

## 2. Versuch mit Stickstoff.

Tabelle III.

$l$	$z$	$i$	$i_{\min}$ $i_{\max}$	$z_1$	$S$	$T_s$	$z_1^2/T_s$
18·9	39·29	0·5003	0·500—1	36·75	906	1179	1·146
19·2	44·18	0·6256	0·620—7	41·30	1132	1405	1·214
19·1	47·21	0·7206	0·720—1	44·12	1282	1555	1·252
19·2	52·26	0·5512 <sup>1</sup>	0·551—2	48·84	1591	1864	1·279
19·6	51·55	0·5398 <sup>1</sup>	0·539—41	48·08	1545	1818	1·272
19·8	60·66	0·6525 <sup>1</sup>	0·651—4	56·55	1985	2258	1·416
19·8	55·66	0·5941 <sup>1</sup>	0·593—5	51·91	1756	2029	1·328

## b) Ausströmung bei gewöhnlicher Temperatur.

$$z_N = 19·07, 19·06 \text{ Sekunden,}$$

$$z_{CO_2} = 23·57, 23·59 \text{ Sekunden,}$$

$$D_N^{20} = 1·530.$$

Durch Zusammenziehung der Tabellen ergeben sich die folgenden Werte für  $D_N$ .

Tabelle IV.

Schwarze Temperatur	$z_1^2/T_s$		$D_N$
	für Kohlen- säure	für Stickstoff	
1000°	1·745	1·176	1·485
1250°	1·860	1·241	1·499
1500°	1·901	1·270	1·497
1750°	1·981	1·322	1·491
2000°	2·168	1·420	1·527
(gewöhnliche Temperatur)	—	—	1·530)

Zwei weitere Versuchsreihen ergaben ähnliche Resultate.

<sup>1</sup> Prismensatz angewendet.

## Zweite Versuchsgruppe.

1. Die Kohlensäure gelangte mit demselben Feuchtigkeitsgrade wie bei der früheren Versuchsgruppe zur Anwendung.

a) Das Iridiumrohr war ebenfalls dasselbe und befand sich im erwähnten Kanal. Die Buchstaben haben die frühere Bedeutung,  $z_2$  wurde nach der Formel

$$z_2 = z_1 \sqrt{\frac{T'_s}{T_s}}$$

berechnet, um der bei den einzelnen Versuchen etwas verschiedenen Temperatur des ausströmenden Gases Rechnung zu tragen; hiebei ist  $T'_s$  das Mittel aus den Werten für  $T_s$ .

Tabelle V.

Gas	$l$	$z$	$i^1$	$i_{\min}$	$i_{\max}$	$z_1$	$S$	$T_s$	$z_2$
N <sub>2</sub>	19·8	58·66	0·6177	615—9		54·70	1850	2123	54·70
	19·5	58·06	6155	615—9		54·18	1839	2112	54·31
CO <sub>2</sub>	19·6	70·96	6130	610—6		66·22	1830	2103	66·50
CO <sub>2</sub>	19·6	72·50	6258	622—8		67·65	1880	2153	67·23
N <sub>2</sub>	18·5	57·80	6109	610—2		54·13	1820	2093	54·33
N <sub>2</sub>	18·7	58·33	6173	616—8		54·60	1847	2120	54·44
CO <sub>2</sub>	18·7	70·55	6099	609—11		66·04	1816	2089	66·37
CO <sub>2</sub>	18·7	72·03	6214	617—25		67·42	1861	2134	67·02

Aus den ersten vier Versuchen ergibt sich:

$$D_N^{1850} = 1·505,$$

aus den folgenden

$$D_N^{1886} = 1·503.$$

b) Es wird ein neues Iridiumrohr benützt, welches frei strahlt; alles übrige wie früher.

<sup>1</sup> Beobachtung von nun an stets mit Prismensatz.

Tabelle VI.

Gas	$t$	$z$	$i$	$i_{\min}$	$i_{\max}$	$z_1$	$S$	$T_s$	$z_2$
CO <sub>2</sub>	21·1	93·37	0·623		0·623	86·67	1868	2141	86·59
N <sub>2</sub>	21·3	76·85	6211		620—2	71·28	1861	2134	71·31
N <sub>2</sub>	21·3	75·70	6187		617—20	70·17	1853	2126	70·30
CO <sub>2</sub>	21·7	93·28	6215		620—2	86·42	1862	2135	86·42

$$D_N^{1863} = 1·493.$$

Tabelle VII.

Gas	$t$	$z$	$i$	$i_{\min}$	$i_{\max}$	$z_1$	$S$	$T_s$	$z_2$
N <sub>2</sub>	21·5	76·29	0·6210		0·621	70·72	1860	2133	70·84
N <sub>2</sub>	21·7	77·79	6245		622—8	72·06	1874	2147	71·96
CO <sub>2</sub>	21·7	95·84	6224		621—3	88·78	1866	2139	88·82
CO <sub>2</sub>	21·7	95·66	6230		0·623	88·62	1868	2141	88·62
N <sub>2</sub>	21·6	78·91	6229		622—3	73·21	1868	2141	73·21
N <sub>2</sub>	21·6	78·77	6244		624—5	73·00	1874	2147	72·90

$$D_N^{1869} = 1·509.$$

Versuch bei gewöhnlicher Temperatur:

$$z_N = 24·80, 24·75;$$

$$z_{CO_2} = 30·43, 30·41, 30·41;$$

$$z_N = 24·78, 24·80.$$

$$D_N^{21} = 1·505.$$

2. Versuche mit schwefelsäuretrockner Kohlensäure. Das Iridiumrohr besitzt eine etwas weitere Bohrung als das frühere und strahlt frei.

## a) Versuche bei höherer Temperatur.

Tabelle VIII.

Gas	$t$	$z$	$i$	$i_{\min}$	$i_{\max}$	$z_1$	$S$	$T_s$	$z_2$
N <sub>2</sub>	18·3	45·05	0·6299	629—30	42·23	1894	2167	42·04	
N <sub>2</sub>	18·5	44·67	6281	627—9	41·83	1887	2160	41·71	
CO <sub>2</sub>	18·7	55·40	6241	622—7	51·87	1872	2145	51·91	
CO <sub>2</sub>	18·9	54·51	6230	621—4	50·90	1868	2141	50·98	
N <sub>2</sub>	19·1	43·24	6227	622—3	40·41	1867	2140	40·49	
N <sub>2</sub>	19·0	43·17	6221	621—3	40·34	1864	2137	40·44	

$$D_N^{1875} = 1·555.$$

Tabelle IX.

Gas	$t$	$z$	$i$	$i_{\min}$	$i_{\max}$	$z_1$	$S$	$T_s$	$z_2$
N <sub>2</sub>	19·0	42·21	0·6220	0·622	39·45	1864	2137	39·49	
N <sub>2</sub>	19·2	43·13	6209	620—1	40·31	1860	2133	40·39	
CO <sub>2</sub>	19·1	52·48	6220	0·622	49·05	1864	2137	49·10	
CO <sub>2</sub>	19·0	52·22	6240	622—7	48·80	1872	2145	48·75	
N <sub>2</sub>	19·2	41·36	6203	620—1	38·66	1858	2131	38·76	
N <sub>2</sub>	19·3	41·43	6283	628—9	38·68	1888	2161	38·47	

$$D_N^{1868} = 1·552.$$

## b) Versuch bei gewöhnlicher Temperatur.

$$z_N = 13·46, 13·45;$$

$$z_{CO_2} = 16·80, 16·78.$$

$$D_N^{19} = 1·557.$$



## Dritte Versuchsgruppe.

Der Apparat wurde derart abgeändert, daß man abwechselnd Kohlensäure ausströmen lassen konnte, welche durch Leiten über nasses Porzellanschrot feucht gemacht worden war und solche, welche eine lange Schichte konzentrierter Schwefelsäure passiert hatte.

## a) Versuch bei hoher Temperatur.

Tabelle X.

Kohlen- säure	<i>t</i>	<i>z</i>	<i>i</i>	<i>i</i> <sub>min</sub>	<i>i</i> <sub>max</sub>	<i>z</i> <sub>1</sub>	<i>S</i>	<i>T</i> <sub>s</sub>	<i>z</i> <sub>2</sub>
trocken	20·2	66·26	0·6309	630—2	61·70	1897	2170	61·64	
feucht	20·4	64·87	6267	625—8	60·35	1882	2155	60·50	
feucht	20·6	63·86	6298	629—31	59·40	1894	2167	59·38	
trocken	20·7	62·93	6302	630—1	58·49	1895	2168	58·46	

Daraus ergibt sich im Mittel:  $\left(\frac{z_2^{\text{feucht}}}{z_2^{\text{trocken}}}\right)^2 = 0·996$ .

## b) Versuch bei gewöhnlicher Temperatur.

$$z^{\text{trocken}} = 19·33, 19·35, 19·36;$$

$$z^{\text{feucht}} = 19·31, 19·29, 19·27, 19·25.$$

Der entsprechende Quotient ist 0·994.

## c) Versuch bei hoher Temperatur.

Tabelle XI.

Kohlen- säure	<i>t</i>	<i>z</i>	<i>i</i>	<i>i</i> <sub>min</sub>	<i>i</i> <sub>max</sub>	<i>z</i> <sub>1</sub>	<i>S</i>	<i>T</i> <sub>s</sub>	<i>z</i> <sub>2</sub>
feucht	19·5	60·73	0·6294	628—30	56·70	1892	2165	56·64	
trocken	19·4	60·25	6283	627—9	56·26	1889	2162	56·23	
trocken	19·6	58·52	6272	626—8	54·60	1885	2158	54·63	
feucht	19·6	57·93	6279	627—9	54·04	1888	2161	54·03	

Der Quotient ist  $\approx 0.997$  und man erkennt, daß das Verhältnis der Dichte der feuchten Kohlensäure zu der der trockenen bei  $2000^\circ$  kaum verschieden gefunden wird von dem bei gewöhnlicher Temperatur ermittelten. Die Zahlen dürften auch für die Zuverlässigkeit der Methode sprechen.

Es wäre noch der Einwand möglich, daß die Gase beim Passieren des weißglühenden Rohres nicht dessen Temperatur angenommen haben könnten. Da dieses etwas über  $12\text{ cm}$  lang war und da die Zuleitung von beiden Seiten erfolgte, wurde der Gasstrom beiderseits von der Ausströmungsöffnung auf einer Strecke von zirka  $5\text{ cm}$  der Hitze von  $2000^\circ\text{ C.}$  ausgesetzt. Hierbei befand sich jedes Gasteilchen während mindestens einer Drittelsekunde innerhalb des weißglühenden Rohrabschnittes.

Um gedachtem Einwande zu begegnen, habe ich den Versuch wiederholt, welcher seinerzeit mit dem Platinrohr<sup>1</sup> zu demselben Zwecke ausgeführt wurde, d. h. das Gas abwechselnd von beiden Seiten und nur von einer Seite in das Iridiumrohr geschickt. Um möglichst ungünstige Verhältnisse zu wählen, wurde das Rohr mit der größten Ausströmungsöffnung benützt und Stickstoff ausblasen gelassen.

Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle XII.

Zuleitung	$t$	$z$	$i$	$i_{\min}$ $i_{\max}$	$z_1$	$S$	$T_s$	$z_2$	$\Delta$
Beiderseitig .	19.6	45.42	0.6204	620—1	42.38	1858	2131	42.37	0.21
Einseitig ...	19.7	45.23	6213	621—2	42.20	1861	2134	42.16	0.11
Beiderseitig .	19.8	45.10	6201	620—1	42.05	1857	2130	42.05	0.34
Einseitig ...	19.8	44.69	6191	619—20	41.67	1853	2126	41.71	

Es ist ersichtlich, daß das Passieren des halben Rohres innerhalb der Versuchsfehler etwa denselben Erfolg hat wie

<sup>1</sup> p. 761 der I. Mitteilung.

das des ganzen. Da bei den meisten Versuchen zudem die Ausströmungszeiten bedeutend größere waren als bei den eben erwähnten, kann mit Sicherheit vorausgesetzt werden, daß die Erhitzung eine völlig ausreichende gewesen ist; mit Rücksicht auf das oben Gesagte wird man nicht fehlgehen, wenn man die Zeitdauer, während welcher jedes Gasteilchen die Temperatur von 2000° angenommen hatte, auf mindestens eine Sechstelsekunde schätzt.

Die Versuche werden fortgesetzt werden.

---

Schließlich danke ich der Firma W. C. Heraeus, Platinschmelze und chemisches Laboratorium in Hanau, verbindlichst für das mir auch bei diesem Teile der Arbeit bewiesene weitgehende Entgegenkommen und ebenso danke ich Herrn Richard Hermann für die geleisteten Assistentendienste.

---