

Über die Zerstäubung des Iridiums im Wasserdampf und Kohlendioxyd; Bemerkungen über die Fortsetzung der Versuche, die Dichte der Kohlensäure nach dem Ausströmungsverfahren zu bestimmen

von

F. Emich.

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

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Vor gerade drei Jahren ist zuletzt über Versuche berichtet worden,¹ die ich unternommen habe, um die Dissoziation der Kohlensäure bei sehr hoher Temperatur zu bestimmen. Es hat sich damals als wünschenswert herausgestellt, diese Versuche in größerem Maßstabe, d. h. mittels größerer Iridiumröhren, zu wiederholen, denn ich habe die bestimmte Hoffnung gehabt, daß es dadurch und durch sonstige Verfeinerung des Verfahrens hätte möglich sein sollen, seine Genauigkeit derart zu erhöhen, daß die Zahlen für die Dichten auf $\frac{1}{2}$ bis 1% oder die für die Dissoziation auf 1 bis 2% sicher gewesen wären.

Diese Versuche sind dadurch ermöglicht worden, daß mir die hohe kaiserl. Akademie der Wissenschaften einen namhaften Beitrag aus dem Treitl-Fonds bewilligt hat, und ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich hierfür auch an dieser Stelle den tiefgefühltesten Dank ausspreche.

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1011, oder Sitzungsber. der Wiener Akad. der Wissensch., 1905, math.-naturw. Kl., CXIV, Abt. IIb, Juni.

Leider haben sich die Erwartungen nicht erfüllt, mit welchen die Arbeit in der angedeuteten Richtung fortgesetzt worden ist. Trotz vieler Variationen, mit welchen ich mich in mehreren hundert Versuchsreihen durch $2\frac{1}{2}$ Jahre bemüht habe, ist es nicht gelungen, so konstante Resultate zu erzielen, daß sich ihre Aufzählung lohnen würde. Es scheint, daß vor allem die Veränderlichkeit der Ausströmungsöffnung des Iridiumrohres, welche Veränderlichkeit offenbar mit der Zerstäubung des Metalles, die man nie ganz verhindern kann, zusammenhängt, die Schuld an diesen Mißerfolgen trägt.

Vielleicht ist es trotzdem gestattet, jenen Apparat kurz zu beschreiben, mit welchem die relativ besten Resultate erzielt worden sind. Bei demselben ließ ich die zu vergleichenden Gase, Kohlensäure und Stickstoff, bei konstanter Temperatur und annähernd konstantem Volumen expandieren.

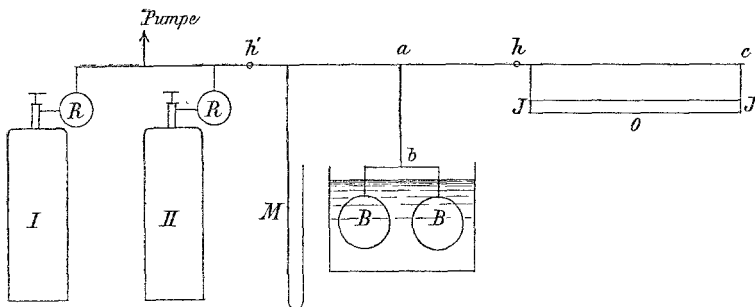


Fig. 1.

Die Gase wurden in Bomben I und II (vgl. die schematische Fig. 1) vorrätig gehalten, aus welchen sie durch die Reduzierventile *R* auf dem Wege *h'ab* in zwei Ballons *BB* von je zirka $\frac{1}{2}$ *l* Inhalt treten konnten, die sich in einem Thermostaten befanden. Das Ende des Systems bildete wie bisher die elektrisch heizbare Iridiumröhre *II* mit der Ausströmungsöffnung *O*, welche erstere bei den ausschlaggebenden Versuchen 1 *cm* weit und (ohne die Platinarmaturen) 13 *cm* lang war. Selbstverständlich war das System mit entsprechenden Hähnen versehen. Die Leitung *h'ahc* wurde durch Wassermäntel auf konstanter Temperatur gehalten.

Die automatische Registrierung der Ausströmungszeiten wurde wesentlich durch das (möglichst erschütterungsfrei aufgestellte) Manometer *M* besorgt, welches in Fig. 2 besonders abgebildet ist. $\alpha, \beta, \gamma \dots$ sind zehn Platinkontakte, welche beim Steigen des Quecksilbers der Reihe nach in Funktion treten, wenn man durch Drehen des Hebels *H* dafür sorgt, daß immer derjenige Kontakt eingeschaltet ist, welcher zunächst an die Reihe kommt. Der

Strom der Batterie *A* setzt dann im gegebenen Augenblick den Elektromagnet *x* des Chronographen in Tätigkeit.

Zu Beginn des Versuches wird bei geschlossenem Hahn *h* das System abwechselnd evakuiert und mit dem betreffenden Gas gefüllt. Dann wird *h* geöffnet und das Gas eine Weile durch *O* austreten gelassen. Unterdessen beruhigt sich das Quecksilber im Manometer; wenn nun ein bei *h'* angebrachter Hahn allmählich geschlossen wird, so beginnt jenes ohne alle Schwankungen zu steigen und man hat jetzt nur mehr den Chronographen in Gang zu versetzen und *H* im gegebenen Moment zu verschieben, d. h. immer dann, wenn der Strom die Marke hervorgebracht hat, welche dem Moment der Berührung von Platinspitze und Quecksilberkuppe entspricht.

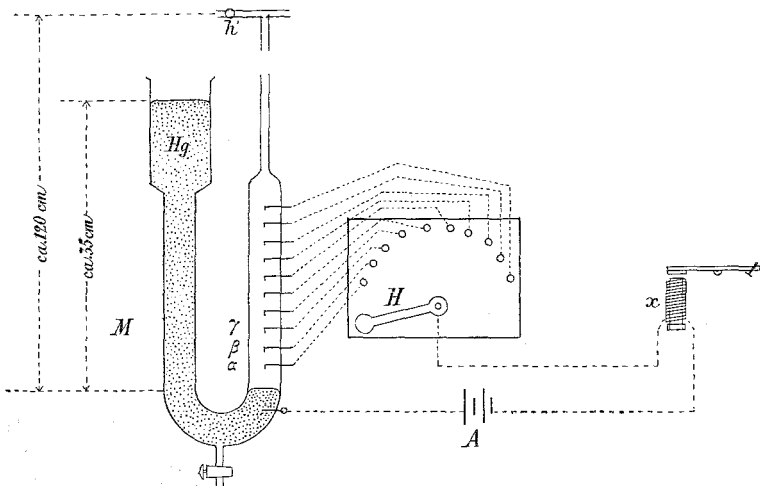


Fig. 2.

Daß zugleich ein anderer Beobachter das Iridiumrohr mittels des optischen Pyrometers anvisierte und durch Veränderung der Ballastwiderstände dessen Temperatur konstant hielt, braucht wohl kaum besonders bemerkt zu werden.

Die Resultate der Apparatur waren so lange vorzügliche, so lange das Iridiumrohr nicht allzu hoch erhitzt worden war. In der Regel stimmten dann die korrespondierenden Zeitintervalle bei mehreren aufeinanderfolgenden Versuchen auf etwa $\frac{1}{50}$ der Zeiteinheit des Chronographen, welche $1\frac{1}{2}$ Sekunden betrug, überein. Sowie aber das Rohr einmal oder gar öfter Temperaturen von 1500 bis 2000° C. ausgesetzt worden war, hörte die Konstanz auf und alle Bemühungen, aus den Abweichungen ein Gesetz abzuleiten, schlugen fehl.

So bleibt denn vorläufig nichts übrig, als den definitiven Abschluß der Versuche so lange zu verschieben, bis ein in der Hitze genügend beständiges Material aufgefunden sein wird.

Parallel mit diesen sehr mühsamen und zeitraubenden Versuchen, bei welchen mir die Herren J. Donau, E. Geinsperger, G. Grasser, R. Haid und F. Schmutz unverdrossen assistiert haben, wurde die Zerstäubung des Iridiums weiterstudiert und hierbei zunächst der Einfluß von Kohlensäure und Wasserdampf festgestellt, wenn diese Gase unter verschiedenem Druck angewandt werden. Es hat sich unter diesen Umständen gezeigt, daß, wie zu erwarten, Kohlensäure und Wasserdampf verschieden starke Zerstäubung hervorrufen, daß aber im großen und ganzen der Druck in dem untersuchten Gebiete von ca. $\frac{1}{10}$ bis 1 Atmosphäre keinen nennenswerten Einfluß auf den quantitativen Verlauf des Phänomens ausübt. Wenn man dem gegenüberhält, daß nach Holborn und Austin¹ Luft bei vermindertem Druck eine bedeutend geringere Zerstäubung hervorbringt, so wird zu schließen sein, daß bei zusammengesetzten Gasen die im Falle der Druckverminderung erhöhte Dissoziation das wettmacht, was jene für sich allein zustande brächte; es ist naheliegend, das im großen und ganzen identische Verhalten von Kohlensäure und Wasserdampf damit in Zusammenhang zu bringen, daß diese beiden Gase nach übereinstimmenden Volumverhältnissen dissoziieren.

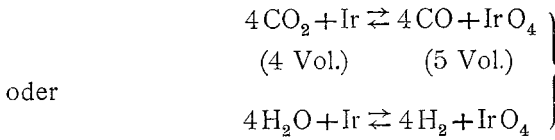
Die genauere Betrachtung des Zahlenmaterials deutet darauf hin, daß die beiläufige Konstanz der Zerstäubung durch den entgegengesetzten Einfluß zweier Faktoren bedingt wird:

Eine mäßige Verminderung des Kohlensäuredruckes (z. B. auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Atmosphäre) bringt ziemlich konstant eine Vermehrung der Zerstäubung hervor, während sich bei weiterer Druckabnahme eine Verminderung einstellt (vgl. Tabelle I); ähnlich zeigt sich eine Vergrößerung der Zerstäubung (Tabelle II) bei Verminderung des Wasserdampfdruckes von 1 auf $\frac{1}{10}$ Atmosphäre. Nehmen wir an — worüber heute kaum mehr Zweifel bestehen dürften² —, daß die Zerstäubung durch die Bildung eines nur in der Hitze beständigen,

¹ Sitzungsber. der königl. preuß. Akad. der Wissensch., 1903, XII, physik.-math. Kl., 26/2.

² Vgl. z. B. Wöhler und Witzmann, Z. f. Elektrochemie, 1908, 97, wo auch die Literatur zusammengestellt ist.

sauerstoffreichen Iridiumoxyds vermittelt wird, so kämen hierbei Reaktionen in Betracht, wie **z. B.** die folgenden:



d. h. Reaktion, welche, als unter Volumsvermehrung verlaufend, durch Druckverminderung begünstigt werden müssen.

Dem entgegen wirkt der Umstand, daß mit zunehmender Verdünnung immer kleinere Mengen des Gases in derselben

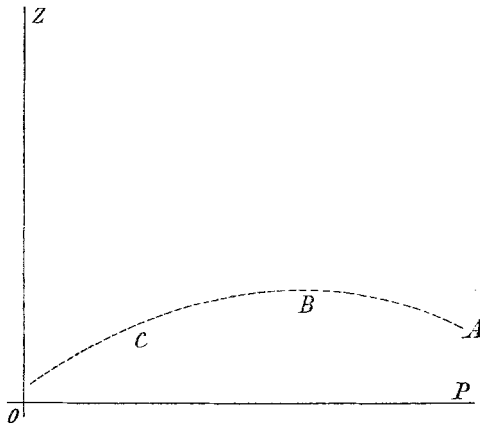


Fig. 3.

Zeit auf das Iridium einwirken, so daß bei sehr weitgehender Verdünnung die Zerstäubung sehr klein werden muß. So kann mit abnehmendem Druck OP (vgl. Fig. 3) die Zerstäubung OZ zunächst wachsen, dann durch ein Maximum gehen, um schließlich wieder gegen einen sehr kleinen Betrag abzufallen. Man kann sich vorstellen, daß dieses Maximum infolge des Ausgleiches, den die Diffusion herbeiführt, bei der Kohlensäure bei einem höheren Druck erreicht wird wie beim Wasser. Darnach hätten wir bei jener das Kurvenstück ABC kennen gelernt, bei diesem aber nur (einen Teil?) von AB .

Experimenteller Teil.

Die Iridiumbleche, deren Zerstäubung untersucht werden sollte, wurden wesentlich in der Weise erhitzt, wie dies schon seinerzeit¹ angegeben worden ist. Sie befanden sich in einem Ballon (Fig. 4) von etwa 1 l Größe, dessen Adjustierung aus der Skizze ersichtlich ist. Während des Erhitzens ging der

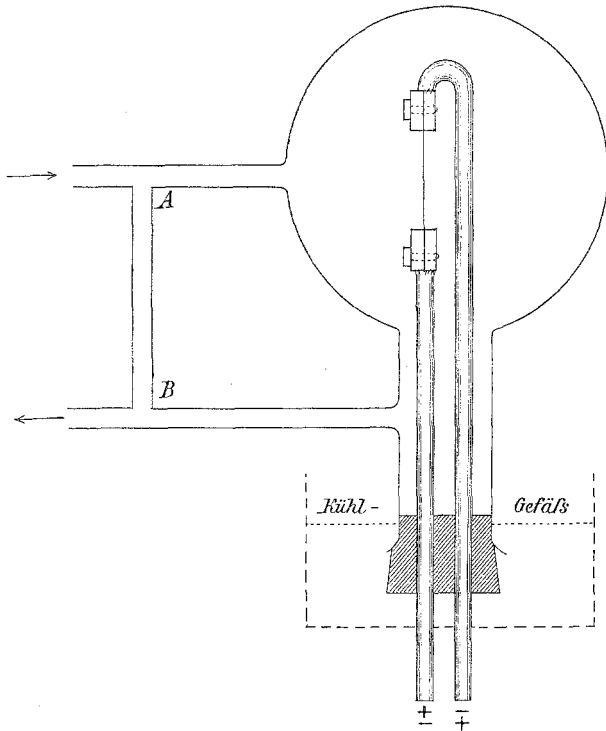


Fig. 4.

Gasstrom den Weg *AB*, da sich herausgestellt hatte, daß die Resultate weniger regelmäßig ausfielen, wenn man das Gas durch den Kolben streichen läßt. Die Wägung der Bleche geschah nach vorherigem Ausglühen in einer indifferenten Atmosphäre² auf einer Probierwaage von Kuhlmann in Hamburg, welche 0·01 mg sicher angab.

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1011.

² Beim Ausglühen im Bunsenbrenner findet Zerstäubung statt (R. Haid).

A. Zerstäubung des Iridiums in Kohlensäure von verschiedenem Druck (Versuche von R. Haid und E. Dittler).

Die Resultate sind in die folgende Tabelle I zusammengezogen. Hierbei bedeuten: i den Ausschlag des Pyrogalvanometers¹ in Milliampères, S die daraus berechnete »schwarze Temperatur« des Iridiumstreifens, t die Temperatur in Celsiusgraden, ermittelt nach der Formel $t = 1.157S - 67.2$,² p den Druck in Millimetern Quecksilber, ζ die beobachtete Zerstäubung in Milligrammen während der Versuchszeit von z Minuten, ζ' die auf eine halbe Stunde umgerechnete Zerstäubung.

Tabelle I.

Nr. ³	i	S	t	p	ζ	z	ζ'	Anmerkung
1	524	1475	1640	415	0.30	30	0.30	Neuer Streifen,
2	»	1475	1640	740	0.29	»	0.29	7 cm lang
3	528	1490	1655	160	0.43	»	0.43	
4	»	1490	1655	200	0.35	»	0.35	
5	524	1475	1640	740	0.34	»	0.34	
6	524	1475	1640	30	0.53	»	0.53	
7	582	1680	1875	740	1.38	10	4.14	Neuer Streifen,
8	»	1680	»	30	1.16	»	3.48	7 cm lang
9	»	1680	»	740	1.51	»	4.53	
10	»	1680	»	190	1.62	»	4.86	
11	»	1680	»	740	1.73	»	5.19	
12	586	1700	1900	35	1.58	»	4.74	Neuer Streifen,
13	572	1640	1830	745	1.41	»	4.23	7 cm lang
14	575	1654	1845	380	1.55	»	4.65	
15	586	1700	1900	745	1.30	»	3.90	
16	630	1870	2095	30	5.77	6	28.85	Neuer Streifen,
17	»	1870	»	745	6.56	5	38.36	7 cm lang
18	620	1830	2050	730	2.51	10	7.53	Neuer Streifen,
19	»	1830	»	55	2.45	»	7.35	3 1/2 cm lang
20	»	»	»	730	2.23	»	6.69	
21	»	»	»	55	2.12	»	6.36	
22	»	»	»	730	2.50	»	7.50	Neuer Streifen,
23	»	»	»	55	1.79	»	5.37	3 1/2 cm lang
24	»	»	»	730	2.83	»	8.49	Neuer Streifen,
25	»	»	»	55	2.21	»	6.63	3 1/2 cm lang
26	»	»	»	730	1.59	»	4.77	
27	»	»	»	55	1.74	»	5.22	

¹ Ich glaube, daß diese Abkürzung für »Galvanometer des Pyrometers« (nach Holborn und Kurlbaum) statthaft ist.

² Holborn und Henning, Sitzungsber. der königl. preuß. Akad. der Wissensch., math.-physik. Kl., 9/3 1905.

³ Versuche Nr. 1 bis 17 von R. Haid, Nr. 18 bis 27 von E. Dittler.

B. Zerstäubung des Iridiums in Wasserdampf von verschiedenem Druck (Versuche von J. Donau).

Die Resultate sind aus folgender Übersicht (Tabelle II) zu entnehmen, welche sich auf Streifen von 7 mm Breite und 3 bis 7 cm Länge beziehen.

Tabelle II.

Nr.	i	S	t	p	ζ	z	ζ'	Anmerkung
1	557	1580	1760	730	2·76	20	4·14	Neuer Streifen
2	»	»	»	70	3·00	»	4·50	
3	»	»	»	730	4·00	30	4·00	
4	»	»	»	70	3·82	»	3·82	
5	»	»	»	730	4·20	»	4·20	Neuer Streifen
6	»	»	»	70	4·00	»	4·00	
7	»	»	»	730	3·52	»	3·52	
8	»	»	»	70	4·10	»	4·10	Neuer Streifen
9	612	1800	2020	730	18·43	15	36·86	
10	»	»	»	70	21·34	»	42·68	
11	»	»	»	730	17·00	»	34·00	
12	»	»	»	70	20·12	»	40·24	
13	600	1750	1960	730	4·60	10	13·80	Neuer Streifen
14	»	»	»	70	4·70	»	14·10	
15	»	»	»	730	5·20	»	15·60	Neuer Streifen
16	»	»	»	70	5·61	»	16·83	
17	»	»	»	730	5·43	»	16·29	
18	»	»	»	70	5·21	»	15·63	
19	»	»	»	730	4·82	»	14·46	
20	»	»	»	70	5·00	»	15·00	
21	735	1300	1435	730	0·27	60	0·13	Neuer Streifen,
22	»	»	»	70	0·25	»	0·12	Pyrometer
23	»	»	»	730	0·23	»	0·11	ohne
24	»	»	»	70	0·28	»	0·14	Prismensatz
25	»	»	»	730	0·20	»	0·10	
26	»	»	»	70	0·26	»	0·13	

C. Vergleichende Versuche über die Zerstäubung in Kohlendioxyd und Wasserdampf (R. Haid).

Die Versuche wurden unter möglichst gleichen Bedingungen, d. h. abwechselnd mit dem einen und dem anderen Gase vorgenommen. Die Streifen waren teils $3\frac{1}{2}$, teils 7 cm lang und wie immer 7 mm breit. Die Tabelle III enthält die (bei Atmosphärendruck) gewonnenen Resultate.

Tabelle III.

Nr.	Gas	i	S	l	ζ	z	ζ'	Anmerkung
1	CO ₂	590	1720	1920	9·15	30	9·15	Neuer Streifen
2	H ₂ O	585	1695	1890	5·34	»	5·34	
3	CO ₂	592	1730	1930	8·85	15	35·40	Neuer Streifen
4	H ₂ O	592	1730	1930	4·85	»	19·40	
5	CO ₂	632	1875	2100	8·65	5	103·80	Neuer Streifen
6	H ₂ O	634	1890	2120	6·50	»	78·00	
7	CO ₂	640	1910	2140	11·54	»	138·48	Neuer Streifen
8	H ₂ O	640	1910	2140	9·09	»	109·08	
9	CO ₂	641	1915	2145	9·68	»	116·16	Neuer Streifen
10	H ₂ O	641	1915	2145	8·12	»	97·44	

Während also in der Nähe von 1900° C . Kohlensäure beinahe doppelt so stark zerstäubend wirkt wie Wasser, ist der Unterschied in der Nähe von 2100° C . nicht mehr sehr erheblich; es braucht wohl kaum betont zu werden, daß dieser Befund qualitativ in Übereinstimmung mit den Dissoziationsverhältnissen steht.¹

¹ Vgl. z. B. Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl., p. 680.