Ueber das specifische Gewicht von Dämpfen bei sehr hohen Temperaturen ;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *L. Troost**).

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Dämpfen schwerflüchtiger Körper ist für die Hilfsmittel, welche die Physik bis jetzt bot, fast unmöglich; doch ist sie von großem Interesse für die Chemiker, welchen sie Beweise dafür abgeben könnte, daß gewisse allgemeine Gesetze für alle Temperaturen als geltend angesehen werden können. Die höchsten Temperaturen, für welche man das spec. Gewicht von Dämpfen bestimmt hat, übersteigen nicht viel 500°; solche Temperaturen wurden in den Untersuchungen von Dumas und Mitscherlich angewendet**). Es ist uns, nach sehr vielen Versuchen, gelungen, die drei großen Schwierigkeiten, welche unsere Vorgänger hinderten für höhere Temperaturen Bestimmungen auszuführen, zu überwinden; diese Schwierigkeiten liegen in der Wahl des Materials der Gefäße, in der Erzielung einer constanten Temperatur für die Dauer des Versuches, und endlich in der Bestimmung der Temperatur selbst.

*) Compt. rend. XLIX, 239.

**) In Malaguti's *Traité de chimie* findet sich die Angabe, daß Bineau das spec. Gewicht des Schwefeldampfes bei 1000° = 2,218 gefunden. Wir haben fast alle wissenschaftlichen Zeitschriften und das genannte Buch selbst durchsucht, um die Beschreibung der von Bineau angewendeten Apparate und Verfahrensweisen kennen zu lernen, doch ohne Erfolg. Wir müssen es somit aufrecht bedauern, weiter Nichts über eine Untersuchung sagen zu können, deren Genauigkeit durch den Namen des Urhebers verbürgt wird; wir sind selbst auf die Vermuthung gekommen, Bineau möge nur aus den für niedrigere Temperaturen gefundenen Resultaten die richtige Zahl 2,218 für 1000° gefolgert haben.

Die Gefäße, deren wir uns bedienen, bestehen aus Porcellan, und sie haben die Form eines Ballons von 280 CC. Inhalt und mit engem Hals; Herr Gosse, von Bayeux, hat sie uns mit großer Zuvorkommenheit in der sorgfältigsten Weise anfertigen lassen. Ein solcher Ballon läßt sich in unvollkommener Weise mittelst eines kleinen, aus Porcellan bestehenden Cylinders von 1 bis 2^{mm} Durchmesser verschließen, welcher sich in den engen Hals des Ballons fest einstecken läßt. Am Schluß des Versuches bringt man das hervorstehende Ende dieses Cylinders mittelst des Knallgasgebläses zum Schmelzen, wodurch er an das Ende des Halses anschmilzt und dieser vollständig und luftdicht abgeschlossen wird.

Der Porcellanballon wird in einem eisernen Destillationsgefäße erhitzt, dessen Einrichtung wir schon früher*) beschrieben haben und in welchem man mittelst Metaldämpfen eine constante Temperatur hervorbringt, gerade so wie wenn man einen abgeschlossenen Raum mittelst Wasserdämpfen auf 100° erhitzen wollte, oder wie wir früher**) mittelst der Dämpfe aus siedendem Quecksilber oder siedendem Schwefel die constanten Temperaturen 350° oder 440° erhielten. Bei den Versuchen, deren Resultate wir jetzt mittheilen, wendeten wir die Dämpfe aus siedendem Cadmium (860°) oder siedendem Zink (1040°) an. Wir haben in dieser Weise ganz constante Temperaturen erhalten, wie wir uns durch die empfindlichsten Hilfsmittel überzeugen konnten.

Wir haben uns davon, die Temperaturen ganz scharf zu bestimmen, in der Weise frei gemacht, daß wir immer mit Gefäßen aus derselben Substanz und von demselben Inhalt

*) Vgl. diese Annalen CV, 213.

**) Vgl. daselbst.

operirten, in welchen wir nacheinander Joddampf*) und dann den Dampf des zu untersuchenden Körpers enthalten sein liefsen. Wir erhalten auf diese Art mit grofser Schärfe das Verhältnifs der spec. Gewichte dieser beiden Dämpfe, für deren einen, den Joddampf, das spec. Gewicht von unseren Vorgängern und von uns selbst mit grofser Genauigkeit festgestellt ist. Durch diesen Kunstgriff wird es ganz unnöthig gemacht, die Temperatur zu bestimmen.

Wir können in dieser kurzen Mittheilung weder unsere Apparate noch unsere Operationsmethoden beschreiben; wir müssen uns mit der Bemerkung begnügen, dafs wir möglichst bei Dumas' Verfahrensweise stehen geblieben sind und nur da uns Abweichungen erlaubten, wo die besonderen Umstände, unter welchen unsere Versuche angestellt wurden, diese nothwendig machten.

Wir theilen hier einige der hauptsächlichsten Zahlenresultate unserer Versuche mit.

Schwefel. — Bei 860° **) ist das spec. Gewicht seines Dampfes schon = 2,2; aber damit diese Zahl definitiv angenommen werden könne, mufste nachgewiesen werden, dafs sie bei noch höherer Steigerung der Temperatur sich nicht mehr ändert***). Letzteres ist nun in der That der Fall;

*) Joddampf wendeten wir für diese Art von thermometrischen Bestimmungen an der Stelle von atmosphärischer Luft an, weil der erstere etwa 9 mal dichter als die letztere ist und die Wägungsfehler somit weniger einflufsreich sind.

**) Diese Zahlen sind berechnet aus der scheinbaren Ausdehnung, welche die Luft oder der Joddampf in dem Porcellangefäfse zeigt; das Volum des letzteren nimmt auch bei den höchsten Temperaturen kaum merklich zu.

***) Wir schlofsen aus den schönen Untersuchungen von Cahours, dafs man die Bestimmung des spec. Gewichtes eines Dampfes nur dann als eine definitiv gültige betrachten kann, wenn zwei für hinreichend weit unter einander abstehende Temperaturen

denn wir haben für 1040° dieselbe Zahl gefunden, welche durch mehr als 12 übereinstimmende Versuche festgestellt ist. Man kann somit mit aller Sicherheit sagen, daß 1 Aeq. Schwefel (16) denselben Raum im Dampfzustand erfüllt, wie 1 Aeq. Sauerstoff (8).

Selen. — Der Selendampf zeigt dieselben Anomalien wie der Schwefeldampf. Das spec. Gewicht des Selendampfes ist bei $860^{\circ} = 8,2$, bei 1040° nur $= 6,37$; erst über 1200 oder 1400° darf man hoffen es constant zu finden. Neue, auf andere Principien gegründete Apparate, die bis für die höchsten Temperaturen sich brauchen lassen und mit deren Construction wir eben beschäftigt sind, werden uns ohne Zweifel gestatten, zur Zahl 5,44 zu kommen, welche die Theorie und die Analogie des Selens mit dem Schwefel erwarten läßt.

Phosphor. — Das spec. Gewicht des Phosphordampfes ist bei $1040^{\circ} = 4,5$ (es berechnet sich zu 4,4), entsprechend 1 Volum für das allgemein angenommene Aequivalentgewicht dieses Körpers.

ausgeführte Versuche übereinstimmende Resultate geben. Somit ist ein einzelner Versuch unzureichend; d. h. man kann das spec. Gewicht eines Dampfes nur dann als festgestellt betrachten, wenn es oberhalb der Temperatur bestimmt wurde, von welcher an der Dampf sich wie ein Gas ausdehnt und den Ausdehnungscoëfficienten 0,00367 besitzt. Nur dann sind die Zahlen vergleichbar und können sie zur Prüfung des Gay-Lussac'schen Volumengesetzes angewendet werden. Wir müssen indessen hier zahlreicher Versuche erwähnen, wo sich allerdings ein constant störender Umstand geltend machte, der für das Quecksilber eine sonderbare Ausnahme von dieser Regel darthut. Veranlaßt, für den Augenblick unsere Versuche zu unterbrechen, wollen wir dieses, in der Folge sich vielleicht nicht bestätigende, Resultat hier anführen, um uns zu entschuldigen, daß wir für diesen so wichtigen Körper hier noch keine Zahlen gegeben haben. Wir behalten uns vor, diese Untersuchungen nächstens wieder aufzunehmen.

Cadmium. — Das spec. Gewicht des Dampfes wurde für $1040^{\circ} = 3,94$ gefunden; für eine Condensation auf 2 Volume berechnet es sich zu 3,87.

Chlorammonium. — Für 1040° wurde das spec. Gewicht des Dampfes $= 1,01$ gefunden; eine Condensation auf 8 Volume entspräche 0,92.

Bromaluminium: Beobachtetes spec. Gewicht des Dampfes: 18,62; für eine Condensation auf 2 Volume berechnetes: 18,51.

Jodaluminium: Beobachtetes spec. Gewicht des Dampfes: 27,0; für eine Condensation auf 2 Volume berechnetes: 27,8.

Die spec. Gewichte der Dämpfe der beiden letzteren Substanzen sind abgeleitet aus Versuchen, die im Dampf von siedendem Schwefel angestellt wurden. Das Jodaluminium besitzt eine sonderbare Eigenschaft, aus welcher hervorgeht, daß die zwei es zusammensetzenden Elemente nur durch sehr schwache Verwandtschaft zusammengehalten werden. Es schmilzt bei 125° und siedet bei 350° . Bei der letzteren Temperatur verhält sich sein Dampf so, wie wenn er freies Aluminium in einem besonderen Zustande enthielte; er entzündet sich an der Luft in Berührung mit einem brennenden Körper, und giebt dabei Jod und Thonerde. Mit Sauerstoff in einem starken Gefäße gemengt, detonirt dieser Dampf lebhaft, wenn man einen electrischen Funken durchschlagen läßt oder bei Annäherung einer Kerzenflamme, ähnlich wie es ein Gemenge eines brennbaren Gases mit Sauerstoff thut. Es ist klar, daß die Elemente des Jodaluminiums hier in diesen besonderen Zustand übergeführt sind, welcher für alle zusammengesetzten Körper bei der Einwirkung einer hinreichend hohen Temperatur eintritt und welchen der Eine von uns als das Zerfallen chemischer Verbindungen in der Wärme bezeichnet hat*).

*) Vgl. diese Annalen CV, 383.