

Analytisch-technische Untersuchungen.

Neue Apparate für die Bestimmung der Gasdichte nach dem Bunsenschen Ausströmungsprinzip.

Von H. KAHLE, Höllriegelskreuth.

Laboratorium der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth b. München.

(Eingeg. 28. April 1928.)

Die Bunsensche Methode zur Bestimmung von Gasdichten beruht bekanntlich darauf, daß die Geschwindigkeiten, mit welcher zwei Gase unter dem Einfluß eines Überdrucks eine enge Öffnung in sehr dünner Wand durchströmen, sich umgekehrt verhalten wie die Wurzeln aus den Dichten der Gase.

Für die Ausführung der Methode werden meist zwei Typen von Apparaten verwendet, der Originalapparat von Bunsen und dessen Variationen sowie der technische Apparat von Schilling. Beiden gemeinsam ist die Ausströmung eines unter dem Überdruck

apparat¹⁾, ähnlich dem von Schilling, erwähnt, bei welchem ein Teil der erwähnten Fehler vermieden wird. (Abb. 1.) Die Ablesemarken a und b befinden sich dabei auf zylindrischen Glasrohren, deren Durchmesser so gewählt ist, daß die lineare Strömungsgeschwindigkeit von gleicher Größenordnung ist, was eine bessere Ablesemöglichkeit gewährt als die vielfach angewendeten unvermittelten Einschnürungen der Gefäßwände; zudem bietet die Anordnung den Vorteil eines kleinen schädlichen Volums. Die Düse ist aufgeschmolzen oder aufgekittet und mit Quecksilber abgedichtet. Statt der nicht immer zuverlässigen Metallhähne wurden hier Glashähne verwendet.

Für die Messung kleinerer Gasmengen ist die in Abb. 2 dargestellte Modifikation des Bunsenschen

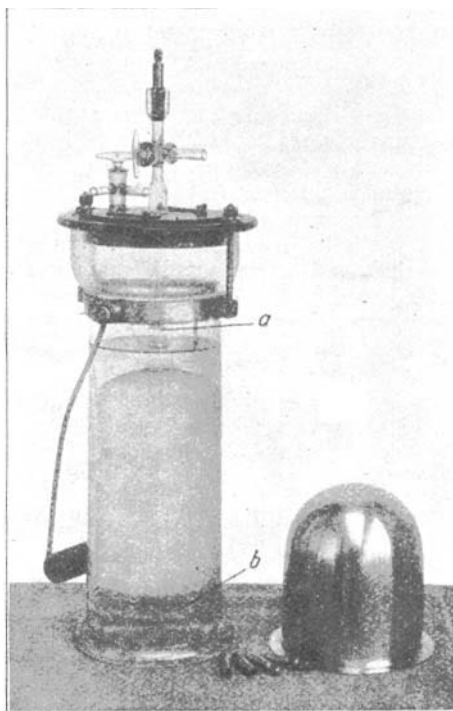


Abb. 1.

einer Sperrflüssigkeitssäule stehenden Gasvolums in die Atmosphäre, wobei das Fortschreiten der Sperrflüssigkeit zwischen zwei Marken beobachtet wird. Die für den Weg von einer Marke zur anderen benötigte Zeit wird gemessen.

An ersterem Apparat, der etwa 50 ccm Gas faßt, ist die Quecksilberstandsanzeige durch einen Schwimmer unbequem. In der Technik wird fast ausschließlich der zweite Apparat benutzt, trotzdem er in der Art, wie er gewöhnlich ausgeführt wird, verschiedene wesentliche Mängel aufweist. Hierzu gehört neben dem großen Gasverbrauch von etwa 1 Liter für eine Messung die Löslichkeit der untersuchten Gase in der Sperrflüssigkeit (gewöhnlich Wasser) sowie die Sättigung des zu messenden Gases mit dem Dampf derselben, wozu noch häufig Ausführungsfehler bezüglich der Anbringung der Ablesemarken, der Hähne usw. kommen.

Nachstehend sollen einige verbesserte Apparate beschrieben werden. Zunächst sei ein Betriebs-

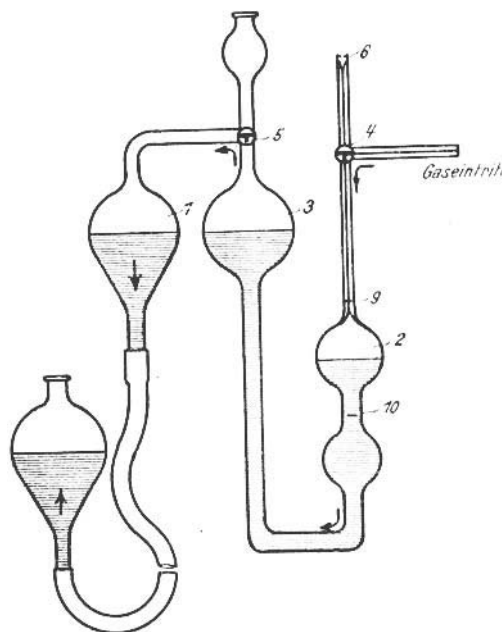


Abb. 2.

Apparates seit längerer Zeit im Laboratorium der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen im Gebrauch. Zur Aufnahme der Sperrflüssigkeit dient ein im wesentlichen U-förmiges Gefäß, dessen beide Schenkel je eine Erweiterung 2 und 3 in verschiedener Höhe aufweisen. Die Düse — ein aufgeschmolzenes oder aufgekittetes Stück Platinblech mit enger Öffnung — befindet sich bei 6, Dreiwegehähne sind bei 4 und 5 angeordnet. Durch Senken der linken Niveaueugel wird das zu untersuchende Gas in das Gefäß 2 über Hahn 4 eingeführt, während die Sperrflüssigkeit aus 2 nach 3, die Luft aus 3 nach 1 gesaugt wird. Zur Ausführung der Bestimmung stellt man die Verbindung der Kugel 3 über Hahn 5 mit der Atmosphäre her. Sobald Hahn 4 gegen die Düse geöffnet wird, strömt das eingefüllte Gas über die Düse

¹⁾ Der Apparat ist ähnlich bereits im Jahre 1913 nach Angabe von Herrn Dr. F. Pollitzer von der Firma Heinrich Göckel, Berlin, hergestellt und in deren Katalog abgebildet worden.

frei aus. Dabei wird die zum Fortschreiten des Quecksilbers von Marke 10 bis Marke 9 benötigte Zeit mittels einer Stoppuhr gemessen.

Das Volum der Kugel 2 ließ sich bei diesem Apparat nicht kleiner als etwa 30 ccm wählen, ohne eine zu große Einbuße an Genauigkeit zu bekommen. Für die Ausführung von zwei bis drei Einzelbestimmungen brauchte man daher noch immer etwa 100 ccm Gas.

Eine Bestimmung wesentlich kleinerer Gasmengen erscheint in vielen Fällen wünschenswert. Abgesehen von der Bestimmung seltener Edelgase gilt dieses hauptsächlich bei der Analyse von komplizierten Gasgemischen. Hier kann die Dichtebestimmung von nicht absorbierbaren Gasresten oft wertvolle Aufschlüsse geben.

Man kann nun ohne jeglichen Gasverlust arbeiten, wenn man die Ausströmung nicht gegen die Atmosphäre erfolgen läßt, sondern die Dichtebestimmung in einem geschlossenen Kreissystem ausführt, wobei das eingefüllte Gas den Apparaten nach der Bestimmung wieder entnommen werden kann. Auf diesem Prinzip beruhen die nachstehend beschriebenen Apparate²⁾).

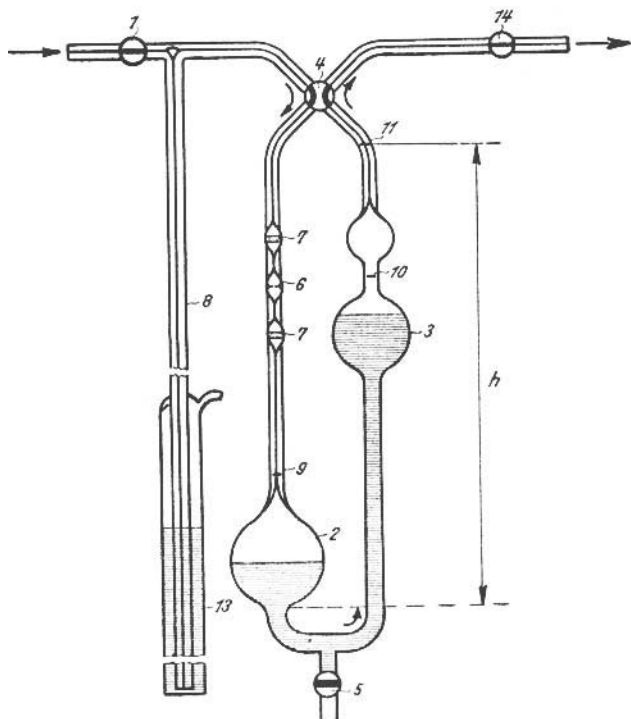


Abb. 3.

Abb. 3 stellt einen Apparat während der Einfüllung des zu messenden Gases dar. Die Düse 6 liegt geschützt zwischen zwei Filterplatten 7 aus gesintertem Glas, deren Strömungswiderstand in Vergleich zu dem der Düse sehr gering ist und die den Zweck haben, Quecksilber- und Schmutzteilchen von der Düse fernzuhalten. Hahn 1 dient zur Regelung des Gaszustroms, der Vierwegehahn 4 verbindet in der Füllstellung (s. Abb. 3) Gefäß 2 mit der Gaseintrittsleitung, Gefäß 3 mit der Gasaustrittsleitung. Bei der Drehung um 90 Grad schließt er Gas-Ein- und -Austrittsleitung kurz und verbindet durch die zweite Bohrung die beiden Gefäße 2 und 3 miteinander. Bei 8 ist ein Manometerrohr von

etwa 80 cm Länge gekennzeichnet, das außer zur Anzeige eines Unterdruckes zur evtl. Regelung eines Überdruckes in der Zustromleitung dienen soll und etwa 25 cm tief in eine Quecksilbervorlage 13 eintaucht, wo Überschußgas entweichen kann. Hahn 5 dient zur Einfüllung der Sperrflüssigkeit. Die Füllmarke 11 kennzeichnet den höchsten Stand (h) der Sperrflüssigkeit. Bei 9 und 10 sind die „Stopp“marken angebracht.

Der beschriebene Apparat kann sowohl bei starkem Unterdruck als auch bei Überdruck verwendet werden. Es ändert sich dabei nur die Überströmdauer, die dem mittleren Druck des eingefüllten Gases proportional ist.

Die Handhabung des Apparates sei für eine bei geringem Druck (250 mm Hg) vorzunehmende Messung beschrieben. Um den Apparat (über Hahn 14) evakuieren zu können, wird der Vierwegehahn 4 in die Füllstellung gedreht (s. Abb. 3) und somit vorerst die höher angeordnete Kugel 3 evakuiert. Die geringe im Düsenraum und zwischen dem geschlossenen Hahn 1 und Hahn 4 befindliche Gasmenge wird dabei durch das sinkende Quecksilberniveau im Gefäß 2 auf ein Vielfaches ihres Volumens verdünnt und durch eine Drehung des Vierwegehahnes um 90 Grad in die Kugel 3 gedrückt, wo sie nach entsprechender Rückdrehung des Hahnes 4 wieder abgesaugt werden kann. Nach einigen Wiederholungen dieser Manipulationen ist der gesamte Raum praktisch leer, und die Einfüllung des zu untersuchenden Gases über den in Füllstellung befindlichen Vierwegehahn kann vor sich gehen. Die Regelung der Gaszufuhr erfolgt hierbei durch Hahn 1, während auf der rechten Seite das volle Vakuum aufrechterhalten wird. Der Druck im linken Gefäß, angezeigt durch die zunehmende Differenz der Quecksilberniveaus im Apparat sowie durch das Manometer 8, steigt allmählich an. Bei der Erreichung der Füllmarke 11 durch das Quecksilber werden die Hähne 1 und 14 geschlossen und der Hahn 4 um 90 Grad in die Meßstellung gedreht. Sofort beginnt jetzt die Kreisströmung des Gases und der Sperrflüssigkeit, deren Fortschreiten zwischen den Marken 9 und 10 durch die Stoppuhr gemessen wird. Um Störungen der Messung durch Schwankungen der Außentemperatur zu vermeiden, kann es zweckmäßig sein, den Apparat mit einem Luft- oder Wassermantel zu versehen. Der beschriebene Apparat, der wenig Platz einnimmt, eignet sich sehr gut für den Einbau in feste Apparaturen, in denen Gase Reinigungs-, Zerlegungs- oder anderen Prozessen unterworfen werden.

Der Umstand, daß die Messungen bis zu Drucken von 250 mm herab stattfinden können, ermöglicht auch die Verwendung des Apparates zur Bestimmung der Dichte von Dämpfen solcher Substanzen, welche bei der Meßtemperatur einen Dampfdruck von mehr als etwa 250 mm Hg besitzen. Erforderlichenfalls ist die Badtemperatur etwas zu erhöhen. Apparativ ist nur die Aenderung notwendig, in dem Leitungsteil zwischen Hahn 1 und 4 ein Substanzkölbchen mit der die Dämpfe entwickelnden Flüssigkeit anzubringen und alle vom Dampf erfüllten Teile in dem Gebiet etwa erhöhter Temperatur anzuordnen.

Bei einem Rauminhalt von etwa 30 ccm beträgt der Gas- bzw. Dampfbedarf des beschriebenen Apparates nur etwa 10 ccm. Ein Gasverlust tritt nicht ein, da eine Wiedergewinnung des Gases möglich ist. Das kann in einfacher Weise etwa durch Absaugen in ein Niveau-kugelpaar oder eine Bürette bzw. durch Einpressen eines beliebigen Gases über Hahn 1 und 4 nach Gefäß 2 geschehen. Die im Gefäß 3 befindliche Gasfüllung wird

²⁾ D. R. P. 417 349 vom 3. 7. 1924, Ges. f. Linde's Eismaschinen; Erfinder: H. Kahle. Die Apparate sind auch in „Euken-Suhrmann“, Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben, Leipzig 1928, S. 7 u. 8, kurz beschrieben und schematisch abgebildet worden, wo allerdings bei der Autorenbezeichnung ein Irrtum unterlaufen ist.

verdrängt und kann für eine etwaige zweite Messung aufgefangen werden.

Noch bequemer auszuführen sind die Dichtemessungen, wenn die Gase mit geringem Überdruck zur Verfügung stehen. Der gewünschte Anfangsdruck im Apparat von etwa 1,3 at abs. kann, wie schon erwähnt, in der Zuführungsleitung durch die Quecksilbertauchvorlage 13 zwangsläufig eingestellt werden. Ist dieser Druck erreicht, entweicht dort alles zuströmende Gas; es erübrigt sich also die Beaufsichtigung der Einfüllung.

Ein auf dem gleichen Prinzip beruhender transportabler Apparat, der besonders geeignet ist, wenn mit der gleichen Gasmenge mehrere Messungen auszuführen sind, und eine bequeme Einführung des Gases gestattet, ist in Abb. 4 dargestellt. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem in Abb. 3 dargestellten Apparat besteht lediglich in der symmetrischen Anordnung aller Apparateile, von den Hähnen abgesehen. Über dem Schwerpunkt des in wagerechter Lage befindlichen Apparates liegt die Drehachse. Ein über dem als Drehachse fungierenden Rundstab D bewegliches Rohr hält die um D schwenkbare Metalltragplatte P, auf die der Apparat montiert ist. Die Platte besitzt an ihren unteren Ecken Aussparungen, in die eine am Träger T befestigte Blattfeder F genau passend eingreift.

In Abb. 4 ist die Stellung des Vierwegehahns während der Einfüllung des zu messenden Gases ge-

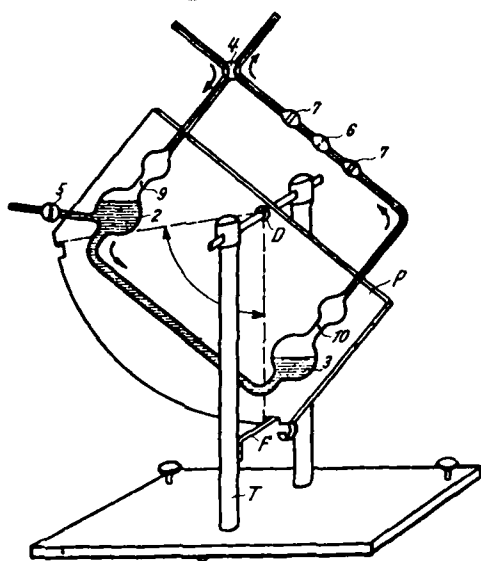


Abb. 4.

kennzeichnet. Die Platte P ist derart geneigt worden, daß die Blattfeder F in die rechte Aussparung der Tragplatte eingreift. Gas und Sperrflüssigkeit strömen in der Richtung der eingezeichneten Pfeile. Diese Einfüllungsart ist für kleine Gas Mengen die geeignete.

Um sofort mit der Messung beginnen zu können, ist es, wenn genügend Gas vorhanden ist, unter Umständen zweckmäßig, den Apparat ständig mit dem zu messenden Gas zu durchspülen. Dieses geschieht über den Quecksilbereinfüllhahn 5 und den in der Füllstellung befindlichen Hahn 4, sobald das Quecksilber in 2 seinen tiefsten Stand erreicht hat.

Nach vollzogener Einfüllung und Herstellung eines konstanten Druckes auf beiden Seiten (am bequemsten geschieht dieses durch Verbindung beider Gefäße mit der Außenatmosphäre) wird der Hahn 4 um 90 Grad in die Meßstellung gedreht und darauf die Platte bis zum Einschnappen der Feder in die linke Aussparung geschwenkt. Gas und Sperrflüssigkeit strömen jetzt in Kreislauf, und zwar im umgekehrten Sinn wie für die

Füllung gekennzeichnet. Durch einfaches Schwenken des Apparates kann man die einmal gefüllte Gasmenge beliebig oft hin und her gehen lassen, um die Messungen zu wiederholen.

Die auszuführenden Handgriffe sind auf ein Minimum beschränkt, so daß der Zeitaufwand für eine Messung fast nur durch die Dauer der Überströmung des Gases bestimmt wird.

Der Vorteil des Apparates liegt in der leichten Reproduzierbarkeit der Messungen sowie in der Möglichkeit, das einzufüllende Gas durch den Apparat selbst ansaugen zu lassen oder es unter Überdruck zu einem anderen Behälter zu leiten. Im übrigen können hierin — wie im Apparat nach Abb. 3 — sowohl Messungen bei Minder- als auch bei Überdruck stattfinden.

Vorbedingung für das einwandfreie Funktionieren der Apparate ist eine gute Düse, deren Herstellung mit besonderer Sorgfalt geschehen muß. Folgende Gesichtspunkte sind für die Herstellung der Düsen maßgebend: Das Verhältnis Düsendurchmesser : Randtiefe der Öffnung soll sehr groß, der Düsenrand frei von beweglichen Unebenheiten sein. Um diesen Anforderungen zu genügen, ist man also gezwungen, entweder mit großem Düsendurchmesser und dadurch bedingten großen Gas Mengen zu arbeiten, oder man muß bei Beschränkung auf kleine Gas Mengen enge Düsen anwenden, deren Wandstärke soweit als möglich zu verringern ist.

Bunsen empfiehlt, dünne Platinbleche zu durchbohren und zwischen polierten Flächen auszuhämmern. Nach den hier gemachten Erfahrungen ist das Aushämmern besonders wirksam, wenn die unmittelbare Umgebung der feinen Öffnung auf polierter Unterlage mit einem Rundkopfhämmer bearbeitet wird. Die Randdicke wird hierdurch außerordentlich vermindert, jedoch kann andererseits das Auftreten beweglicher Unebenheiten an den Rändern, welche die Messungen stören, nicht immer verhindert werden.

Sehr glatte, kreisrunde Öffnungen waren in dünnen Kupferfolien zu erzielen, die zunächst in derselben Weise wie die Platinfolien behandelt, zum Schluß jedoch noch in unmittelbarer Umgebung der Öffnung mit mäßig konzentrierter Salpetersäure geätzt wurden.

Die Wahrscheinlichkeit der Erzielung einer guten Düse wurde durch die beschriebene Herstellungsweise bedeutend vergrößert, jedoch war eine absolute Gewähr für das vollkommen einwandfreie Funktionieren der Düse auch hierdurch nicht gegeben. Es mußte unter diesen noch eine Auswahl getroffen werden, die durch folgende Beobachtungen bedeutend erleichtert wurde.

Es war auffallend, daß bei einzelnen Düsen die Überströmungszeiten in beiden Strömungsrichtungen nur wenig differierten, während bei anderen größere Differenzen beobachtet wurden. Ob in letzterem Falle ein kanalartiger und konischer Verlauf des Randes der Düsenöffnung etwa in einer Richtung eine schnellere Gasdurchströmung bewirkte, soll dahingestellt bleiben. Von praktischem Wert war die weitere Beobachtung, daß mit zunehmender Übereinstimmung der beiderseitigen Durchströmungszeiten auch bessere Meßresultate erzielt wurden (s. auch Tab. 1, wo die Meßgenauigkeit von Meßreihe 1 bis 3 zunimmt). Bei der Auswahl der geeigneten Düsen wurde also in der Weise verfahren, daß man jede Düse mit einem Standardglas auf Gleichheit der Überströmungszeiten in den beiden Strömungsrichtungen prüfte. Düsen mit größeren Abweichungen als zwei Sekunden zwischen den Durchströmungszeiten der beiden Richtungen wurden verworfen. Mit der ausge-

wählten Düse wurde eine Dichtebestimmung der Kohlensäure ausgeführt. Eine bei dieser strengen Prüfung richtige Werte liefernde Düse erwies sich auch für alle späteren Bestimmungen als brauchbar³⁾.

Um die Düse zu eichen, muß nach ihrem Einbau in den Apparat zunächst die Zeit (t) der Durchströmung eines Standardgases (O_2 oder Luft) durch die Düse bestimmt werden. Ist M die Dichte des Standardgases, M_x die Dichte des zu messenden Gases, so folgt aus der Bunsenschen Gleichung:

$$M_x : M = t_x^2 : t^2$$

$$M_x = \frac{M}{t^2} \cdot t_x^2 = k \cdot t_x^2.$$

Den Wert der Überströmungszeit t_x des unbekannten Gases liefert die Messung. Die Größe des Eichfaktors k ergibt sich aus der Eichung und ist für den gleichen Apparat und die gleiche Düse eine Konstante. Die Rechnung kann durch die bequemere graphische Auswertung der Messungen ersetzt werden, da die logarithmierte Bunsensche Gleichung in einem doppelt logarithmischen Koordinatensystem durch eine Gerade mit dem Richtungsfaktor 2 dargestellt wird. Werden z. B. die Zeiten in dem System auf der Abszisse, die Dichten auf der Ordinate abgetragen und ist für eine Düse die Überströmungszeit für Luft⁴⁾ bestimmt worden, so können aus der durch diesen Punkt gelegten Geraden mit dem Richtungsfaktor 2 alle zu den beobachteten Überströmungszeiten gehörigen Molekulargewichtswerte abgelesen werden.

Die folgende Tab. 1 enthält als Beleg drei Meßreihen, deren jede mit einer anderen Düse ausgeführt wurde. Die Eichung erfolgte hier mit einem Sauerstoff bekannter Zusammensetzung (99,65% Sauerstoff, 0,3% Argon, 0,05% N_2) vor Beginn und nach Beendigung der Meßreihe. Die Messungen jeder Reihe wurden mit der gleichen Düse aufeinanderfolgend ausgeführt. Die unter M in der Tabelle angegebenen wahren Dichten der trocken gemessenen Gase wurden durch genaue

Tabelle 1.

Gas	O_2	N_2	Luft	H_2	CH_4	CO_2	He	Ne	Ar	O_2
Meßreihe 1 (Cu-Düse)	M	32,02	28,06	28,95	2,14	16,36	44,26	4,08	20,18	39,90
	t_1	83,4	77,8	79,3	21,3	59,7	98,2		65,2	92,4
	t_r	83,4	77,9	79,3	21,1	59,8	98,0		65,2	92,4
	t_m	76,8	71,8	73,0	19,7	54,8	89,6		61,3	85,1
	t_1	77,0	71,9	73,1	19,8	54,8	89,6		61,5	85,1
	M_1		27,90	28,95	2,07	16,43	44,30		19,57	39,21
	M_r		28,95	28,89	2,11	16,26	43,47		20,35	39,30
	M_m		27,93	28,92	2,09	16,35	43,89		19,96	39,26
	t_1	60,7	56,8		15,6	43,6	71,2		47,8	67,2
	t_r	60,8	56,8		15,7	43,5	71,2		47,8	67,1
Meßreihe 2 (Pt-Düse)	M	32,02	28,06	28,95	2,14	16,36	44,26	4,08	20,18	39,90
	t_1	60,7	56,8		15,6	43,6	71,2		47,8	67,2
	t_r	60,8	56,8		15,7	43,5	71,2		47,8	67,1
	t_m	60,2	56,1		15,4	42,9	70,5		47,6	66,5
	t_1	60,1	56,2		15,4	42,9	70,5		47,7	66,7
	M_1		27,99		2,13	16,46	44,08		19,82	39,12
	M_r		27,90		2,10	16,29	43,98		20,09	39,25
	M_m		27,95		2,115	16,38	44,03		19,98	39,19
	t_1	201,5	188,6	194,0	52,3	143,6	236,8	73,7	159,8	223,4
	t_r	201,6	188,7	194,0	52,3	143,6	236,9	73,8	159,7	223,5
Meßreihe 3 (Cu-Düse)	M	32,02	28,06	28,95	2,14	16,36	44,26	4,08	20,18	39,90
	t_1	201,4	188,7	194,1	52,1	144,1	237,0	73,3	159,0	223,5
	t_r	201,5	188,8	194,3	52,3	144,1	237,0	73,3	159,0	223,4
	t_m		28,06	29,0	2,157	16,28	44,23	4,24	20,12	39,36
	M_1		28,11	29,09	2,151	16,35	44,33	4,23	19,95	39,41
	M_r		28,09	29,05	2,154	16,32	44,28	4,26	20,04	39,39
	M_m									
	t_1									
	t_r									
	t_m									

³⁾ Die nähere Begründung hierfür bringen die Ausführungen weiter unten.

⁴⁾ Statt mit Luft kann die Eichung selbstverständlich auch mit jedem anderen Gas bekannten Molekulargewichts erfolgen.

chemische Analysen und durch physikalische Meßmethoden bestimmt, diejenigen der Edelgase lediglich auf physikalischem Wege (Methode von Regnault, Gas-säulenwägemethode, interferometrische Messung) ermittelt. Bei der Berechnung des Molekulargewichtes aus der chemischen Analyse wurden die Abweichungen vom idealen Gaszustand berücksichtigt. Die für links- bzw. rechtsgerichtete Gasströmung beobachteten Zeiten sind in der Tabelle mit t_l bzw. t_r bezeichnet, die daraus berechneten Dichtewerte dementsprechend mit M_l bzw. M_r , das Mittel aus beiden mit M_m .

Während die Dichten von Stickstoff, Luft, Wasserstoff und Methan auch in Meßr. 1 und 2 mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können, zeigen die Werte für Kohlensäure und die Edelgase hier Abweichungen, wie sie in ähnlicher Weise Donnan⁵⁾ und Edwards⁶⁾ beobachtet haben (s. Tab. 2).

Tabelle 2.

Gas	O_2	N_2	L	H_2	CH_4	CO_2	He	Ne	Ar
Bunsen ⁷⁾	+ 0,3			+ 0,29		+ 0,15			
Christ ⁸⁾	+ 0,2					- 0,15			
Donnan ⁵⁾				+ 0,05		- 1,7	+ 0,25		- 0,90
Buckingham u. Edwards ⁶⁾				- 0,14		- 2,9			
Kahle Meßr. 1		- 0,13	- 0,03	- 0,05	- 0,01	- 0,37		- 0,22	- 0,64
(Tab. 1)		- 0,11		- 0,02	+ 0,02	- 0,23		- 0,20	- 0,71
		+ 0,03	+ 0,10	+ 0,014	- 0,04	+ 0,02	+ 0,18	- 0,14	- 0,51

Beim Vergleich der von Bunsen⁷⁾ sowie von Christ⁸⁾ mitgeteilten Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß die Genauigkeit der Bunsenschen Zeitmessung mit dem Sekundenpendel nur eine geringe sein konnte und auch Christ mit dem „Möldeschen“ Apparat unter erschwerenden Umständen insofern gearbeitet hat, als er das in einer Capillare befindliche Gasvolum von einem absinkenden Quecksilberfaden durch ein abschließendes Platinblättchen mit sehr kleiner Öffnung drücken ließ.

Die bei Edelgasen auftretenden Abweichungen hat man bisher noch nicht in befriedigender Weise erklären können. Nach der Theorie von Reynolds und Hugoniot, die voraussetzt, daß der Ausfluß der Gase adiabatisch erfolgt, tritt als beeinflussender Faktor zu den übrigen Daten noch das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v . Messungen von Gasen mit verschiedenen Verhältnissen der spezifischen Wärmen erfordern nach Hugoniot und Reynolds bei der Auswertung demnach eine Korrektur, der für den Vergleich von Edelgasen mit zweiatomigen Gasen durch die vereinfachte

Gleichung $\frac{t_2}{t_1} \cdot 1,06 = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ Rechnung getragen werden soll.

Die Ausströmung eines Edelgases müßte also mit einer um 6% größeren Geschwindigkeit erfolgen, als sich nach der einfachen Bunsenschen Gleichung ergibt. Selbst bei dem am meisten abweichenden Argon beträgt die Differenz nur etwa 1% (s. Tab. 1), während bei He die Abweichung sogar in der entgegengesetzten Richtung liegt.

Donnan, der ebenfalls für Ar, CO und CO_2 einen zu niedrigen Wert fand, führte die Abweichungen auf Einflüsse der verschiedenen Viscosität der gemessenen Gase zurück. Er konnte vermittle einer von ihm aufgestellten Korrektionsformel für die gemessenen Gase — außer für He — zu annähernd richtigen Werten gelangen.

⁵⁾ Donnan, Philos. Magazine 1900, Bd. 49, S. 423.

⁶⁾ Buckingham u. Edwards, Bull. Bur. Stand. 13, 573 [1920].

⁷⁾ Bunsen, Gasometrische Methoden, Braunschweig 1857, S. 128.

⁸⁾ Christ, Inauguraldissertation, Kassel 1890.

Eine von Viscositätseffekten freie Düse scheint in Meßreihe 3 der Tab. 1 vorgelegen zu haben, da für Kohlensäure direkt der richtige Wert ermittelt wurde. Noch deutlicher zeigt dies die Tab. 3, die Dichtebestimmung.

Tabelle 3.

Gas	He	Ne	Ar	Kr	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₄ H ₈
M	4,16	20,18	39,9	83,4	44,26	16,43	26,40	28,42	46,0	57,4
M _b	4,40	21,43	39,44	82,9	44,20	16,45	26,55	28,43	46,13	57,65
ΔM (M _b - M)	+ 0,24	+ 0,25	- 0,46	- 0,5	- 0,06	+ 0,02	+ 0,15	+ 0,01	+ 0,13	+ 0,25
C _p C _v (O ₂ = 1)	1,18	1,17	1,19	1,2	0,93	0,93	0,93	0,89	—	0,8
K (O ₂ = 1)	0,95	1,5	1,05	—	0,73	0,57	0,47	0,47	—	0,4

gen von solchen Gasen enthält, deren Viscositätskoeffizienten (K) sich von denen des Standardgases (O₂) erheblich unterscheiden. Aus Gründen der besseren Übersicht wurde in der Horizontalspalte 4 (unter C) das Verhältnis der spezifischen Wärmen für alle Gase auf den Wert für O₂ = 1 bezogen. Als Bezugsgrößen in gleichem Sinne sind die in der Spalte darunter mit K bezeichneten Werte der relativen Reibungskoeffizienten aufzufassen. Weiter bedeutet M das wahre Molekulargewicht der gemessenen Gase, M_b das beobachtete, ΔM die Abweichung des beobachteten vom wahren Molekulargewicht.

Während bei der Messung der Kohlensäure und der Kohlenwasserstoffe die Düse sich „ideal“ zu verhalten scheint, trifft dieses für die Edelgase nicht zu. Die hier beobachteten Abweichungen sind zwar nicht erheblich, liegen jedoch außerhalb der Fehlergrenzen und — von Ne abgesehen*) — in bestimmter Richtung. Eine teilweise Kompensation des Einflusses von C durch K ist bei Ne und Ar nicht ausgeschlossen; bei He müßten beide Einflüsse eine zur beobachteten entgegengesetzte Abweichung hervorrufen.

*) Siehe Tabelle 2.

Es muß zugegeben werden, daß eine befriedigende Erklärung für das vom Bunsenschen Gesetz abweichende Verhalten der Edelgase auch nach den vorliegenden Ergebnissen nicht gegeben werden kann. Sieht man jedoch von den Edelgasen ab, so kann aus den übrigen Messungen gefolgert werden, daß die Bestimmung fast aller in der Praxis vorkommenden Gase mit genügender Genauigkeit nach der Bunsenschen Methode geschehen kann. Da die Güte der Düsen die Meßgenauigkeit weitgehend beeinflusst, ist die Verwendung einer geeigneten Düse, deren Herstellung und Auswahl nach den obigen Gesichtspunkten geschah, hierbei Voraussetzung.

Zusammenfassung.

Es werden einige verbesserte Apparate zur Bestimmung der Gasdichte nach dem Ausströmungsprinzip beschrieben. Durch Ausbildung einer geschlossenen Apparatur, innerhalb welcher das Gas durch die Düse von einer Seite zur anderen und wieder zurückgeführt werden kann, läßt sich einerseits die Dichtebestimmung ohne jeden Gasverlust ausführen, andererseits ermöglicht die Umkehrung der Strömungsrichtung, die durch Unregelmäßigkeiten der Düse auftretenden Fehler auszumerzen. Es wurde gefunden, daß Düsen, bei denen die Durchströmzeiten in beiden Richtungen gleich sind, auch die geringsten Abweichungen der Dichten vom theoretischen Wert ergeben.

Die Apparate sind für Drucke von 250 mm Hg an bis zu beliebigen Überdrucken verwendbar und können auch zur Bestimmung der Dampfdichte ebenso wie zur Untersuchung der Abhängigkeit der Dichte vom Druck benutzt werden.

Herrn Dr. Pollitzer sei auch an dieser Stelle gedankt für seine wertvollen Ratschläge und für die Förderung, die er der Arbeit zuteil werden ließ.

[A. 67.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

33. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

München, 17. bis 20. Mai 1928.

Vorsitzender:

Direktor Dr., Dr.-Ing. E. h. A. Mittasch, Ludwigshafen.

Der Vorsitzende begrüßt die überaus zahlreich Versammelten, unter denen sich Mitglieder aus England, Holland, der Schweiz, Schweden, Dänemark, der Tschechoslowakei, Rußland und Polen befinden, und führt dann aus:

Seit dem Jahre 1897, da die Vorläuferin der Bunsengesellschaft, die Deutsche elektrochemische Gesellschaft, ihre Hauptversammlung in München abgehalten hatte, hat die Welt, und im besonderen die physikalische Chemie, große Wandlungen durchgemacht. Bei aller Verschiedenheit und bei allem Fortschritt besteht aber eine Ähnlichkeit für einst und jetzt. Die physikalische Chemie hat dauernd die Aufgabe, die Fortschritte der Schwesterwissenschaft, oder richtiger vielleicht der Mutterwissenschaft Physik, der Chemie dienstbar zu machen, also das Gold neuer grundlegender Ideen und Ergebnisse auf dem Gebiete der Physik in Gebrauchsmünze für die chemische Wissenschaft und die chemische Technik umzuwechseln. Vor 30 Jahren war es die Elektrizitätslehre, heute sind es die Quantentheorien und Atomphysik, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturforschung, Einsteins photochemisches Äquivalentgesetz und Elektronenstoß, die die physikalische Chemie im Innersten erregen und beschäftigen, Ideen, Theorien und Methoden, die an die Kernfrage der Chemie, das Wesen der chemischen Bindung und der chemischen Verwandtschaft rühren.

So wurde als Hauptthema der diesjährigen Versammlung „Die Arten chemischer Bindung und der Bau der Atome“ gewählt. Wie bei der rein elektrochemischen Tagung vor 31 Jahren spielt auch heute das Wort „elektrisch“ in den Vorträgen eine große Rolle, nur mit dem Unterschied, daß aus der Elektrochemie gewissermaßen eine Elektronenchemie geworden ist. Haben sich ja die Atome selbst, die einst als letzte materielle Bausteine der Welt betrachtet wurden, in unserer Auffassung in Systeme elektrischer Energie verwandelt, so daß man in der Elektrizität oder genauer in den Elementarladungen dieser die langgesuchte Urmaterie sieht, aus der alle Elemente und damit die ganze materielle Welt aufgebaut ist, und die geheimnisvollen Kräfte der Affinität als elektrische Kräfte erscheinen, über deren Art und Wesen wir uns immer genauere Vorstellungen zu machen suchen.

Staatsminister F. Goldenberger heißt dann die Versammlung namens der bayerischen Unterrichtsverwaltung, der Universität und der Technischen Hochschule, der Akademie der Wissenschaften und der staatlichen wissenschaftlichen Institute herzlich willkommen. Als Unterrichtsminister bedauert es der Redner, daß an den bayerischen Hochschulen für das Gebiet der physikalischen Chemie nicht schon überall Institute und Ordinate bestehen.

Oberbaudirektor Bosch, in Vertretung des Oberbürgermeisters der Stadt München, entbietet den Willkommensgruß der Stadt, Prof. Dr. K. Fajans begrüßt die Teilnehmer im Namen des Ortsausschusses. Prof. Dr. O. Hahn, Berlin, übermittelt im Namen der befreundeten Vereine die besten Grüße und Wünsche für den Verlauf der Tagung. Die große Zahl der von ihm vertretenen Vereine und Körperschaften — so Reichsgesundheitsamt, physikalisch-technische Reichsanstalt, Staatliches Materialprüfungsamt Dahlem, Verein deutscher