

Nachtrag. Nach Beendigung dieser Arbeit erschien Compt. rend. 103. 1886 eine Arbeit von Raoult: Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther. Danach werden auch die Dampfspannungen der Aetherlösungen durch die nämlichen Gesetze geregelt, wie die Dampfspannungen der wässerigen Salzlösungen. Das Babo'sche Gesetz besitzt auch für Aetherlösungen unbedingte Gültigkeit, während das Wüllner'sche Gesetz nur angenähert gilt.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg. Februar 1887.

II. Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie; von *Max Planck*.

Zweite Abhandlung.

Gesetze der Dissociation gasförmiger Verbindungen.

Einleitung.

Wie ich in der ersten Abhandlung¹⁾ dargelegt habe, gibt es eine gewisse, leicht zu definirende Classe von chemischen Processen, welche die Eigenschaft haben, dass sie, wenn Temperatur und Druck beliebig gegeben sind, immer bis zur vollständigen Beendigung in einer bestimmten Richtung verlaufen, dass jedoch für jede Temperatur ein bestimmter (neutraler) Druck (und für jeden Druck eine bestimmte neutrale Temperatur) existirt, für welche überhaupt keine Reaction eintritt, sondern stabiles Gleichgewicht besteht für jedes Mengenverhältniss der aufeinander wirkenden Stoffe. Solche Prozesse — ich habe sie als „nackte“ chemische Reactionen bezeichnet — sind dadurch definirt, dass in ihnen nur Zusammensetzungen nach constanten Gewichtsverhältnissen vorkommen, wodurch also z. B. alle Lösungs-, Absorptions-, Diffusionserscheinungen ausgeschlossen sind, insofern eine Lösung, ein Gasgemisch als Körper von variabler

1) M. Planck, Wied. Ann. 30. p. 562. 1887. Leider ist dort p. 570 in der letzten Gleichung, und p. 578 in der letzten Gleichung ein Fehler stehen geblieben, indem das ϑ jedesmal in den Nenner gehört. Das Uebrige bleibt ungeändert.

Zusammensetzung auftritt; dagegen sind zugelassen alle Verbindungen nach festen Verhältnissen, einerlei, ob es Atom- oder Molecülverbindungen sind. Die beschriebene Bedingung kommt darauf hinaus, dass der innere Zustand eines jeden der an der Reaction beteiligten Körper nur von zwei Variabeln (etwa Temperatur und Druck) abhängig sein darf. — Wir wollen nun aber zu dem allgemeineren Fall übergehen, dass der innere Zustand der reagirenden Körper ausserdem noch von ihrer Zusammensetzung abhängt, und zwar wollen wir vor der Aufstellung der allgemeinen Formel für das chemische Gleichgewicht, welche der nächsten Abhandlung vorbehalten bleibt, einen besonders einfachen Fall behandeln: den der Dissociation gasförmiger Verbindungen.

Wenn sich ein fester Körper zersetzt, etwa in mehrere gasförmige Producte, so haben wir immer einen „nackten“ chemischen Process; denn die Zusammensetzung des festen Körpers sowohl als auch die des Gemisches seiner Zersetzungsproducte ist constant; durch die fortschreitende Zersetzung werden ja nur die Quantitäten, nicht aber die innere Zusammensetzung des festen Körpers und des Gasgemisches geändert. Daher gibt es für jede Temperatur eine bestimmte Dissociationstension, bei der immer stabiles Gleichgewicht herrscht.

Wesentlich anders ist es aber in dem Fall, den wir im Folgenden betrachten wollen, dem der Dissociation eines gasförmigen Körpers in mehrere gasförmige Bestandtheile; denn in diesem Falle bildet der unzersetzte Körper mit den Zersetzungsproducten zusammen Einen Körper, dessen Zusammensetzung mit fortschreitender Reaction veränderlich ist.¹⁾ Der innere Zustand dieses Körpers hängt also nicht mehr von Druck und Temperatur allein ab, sondern ausserdem noch von seiner Zusammensetzung, und die Reaction darf nicht mehr als „nackt“ chemisch bezeichnet werden. In der That gibt es für diesen Fall keinen bestimmten, nur von der Temperatur abhängigen Dissociationsdruck, sondern das stabile Gleichgewicht ist wesentlich mit abhängig von

1) Vgl. M. Planck, l. c. p. 572.

dem Mengenverhältniss der zersetzten und der unzersetzten Substanz. Wir wollen nun auch für diesen Fall das Princip zur Anwendung bringen, dass jedè in der Natur etwa eintretende Veränderung nothwendig mit einer Vermehrung der Gesamtentropie verbunden ist.

I. Abschnitt.

Dissociation beliebiger Gase.

Bezeichne M die (unveränderliche) Masse des Gesamtkörpers (gleichmässiges Gemisch der unzersetzten Verbindung und ihrer Dissociationsproducte), s die Entropie der Masseneinheit (specifische Entropie), so haben wir für die Gesamtentropie des Systems:

$$S = M \cdot s.$$

Hierbei hängt s nicht nur von der Temperatur ϑ und dem Druck p ab, sondern ausserdem auch noch von dem Zersetzungsgrad μ , d. h. der in der Masseneinheit des Gesamtkörpers enthaltenen Masse der Zersetzungsproducte; μ ist also ein positiver echter Bruch. Wir denken uns den Variabeln ϑ , p , μ ganz beliebige Werthe ertheilt, wodurch der Zustand des Systems bestimmt ist, und fragen, ob und nach welcher Richtung eine Veränderung in der Natur eintritt, vorausgesetzt, dass das System ganz sich selbst überlassen bleibt. Zu diesem Zwecke müssen wir untersuchen, ob sich eine Zustandsänderung auffinden lässt, für welche S zunimmt, also $\delta S > 0$.

Nun ist bei irgend einer Zustandsänderung:

$$\delta S = M \cdot \delta s$$

oder, wenn man die vollständige Variation von δs einsetzt:

$$\delta S = M \cdot \left[\frac{\delta u + p \delta v}{\vartheta} + \left(\frac{\partial s}{\partial \mu} \right)_{u, v} \cdot \delta \mu \right],$$

wobei v das specifische Volumen, u die specifische Energie der Mischung bezeichnet. Die dem Differentialquotienten beigefügten Indices u, v bedeuten, dass bei der Differenziation nach μ u und v constant bleiben müssen.

Da aber keine Energie von aussen zugeführt wird, so

haben wir für die Gesamtenergie U und das Gesamtvolumen V .

$$\delta U + p \cdot \delta V = 0,$$

und durch Division mit M :

$$\delta u + p \cdot \delta v = 0. \quad \text{Daher:} \quad \delta S = M \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial \mu} \right)_{u,v} \cdot \delta \mu.$$

Wenn man der Variation $\delta \mu$ das Vorzeichen von $(\partial s / \partial \mu)_{u,v}$ gibt, so wird δS positiv, also ist die betreffende Zustandsänderung in der Natur möglich. Daher entscheidet der Werth von $(\partial s / \partial \mu)_{u,v}$ (der natürlich für einen gegebenen Zustand ein ganz bestimmter ist) darüber, ob und nach welcher Richtung eine Reaction eintritt: ist er positiv, so wird $\delta \mu$ positiv, die Zersetzung schreitet also fort; ist er negativ, so wird $\delta \mu$ negativ, und die Zersetzung geht zurück; ist er endlich = 0, so besteht stabiles Gleichgewicht. .

In der weiteren Verfolgung dieses Satzes wollen wir eine Annahme machen, die zwar nicht unter allen Umständen, wohl aber in vielen Fällen erfüllt sein wird, nämlich die, dass die Dissociationsproducte einerseits mit dem unzersetzten Gas andererseits ein rein mechanisches Gemenge bilden, d. h. dass ihre Mischung an sich von keinerlei Arbeitsleistung begleitet ist. (Ob die Mischung der Dissociationsproducte untereinander dieser Bedingung genügt, bleibt vollständig offen und wird ganz unberücksichtigt gelassen.) Unter dieser Voraussetzung lässt sich der Zustand des Gemisches unmittelbar dadurch auf den Zustand der beiden Bestandtheile desselben zurückführen, dass man sich jeden derselben bei der nämlichen Temperatur allein in dem ganzen Volumen befindlich vorstellt. Es ist nämlich dann Entropie, Energie und Druck des Gesamtkörpers einfach gleich der Summe der entsprechenden (Partial-) Grössen, bezogen auf jeden einzelnen Bestandtheil.¹⁾ Beziehen wir im Folgenden den Index 1 auf die Dissociationsproducte, den Index 2 auf das unzersetzte Gas, so ist, da in der Masseneinheit des Gemenges die Massen μ und $1 - \mu$ der beiden Bestandtheile enthalten sind:

1) Siehe z. B. M. Planck, Wied. Ann. 19. p. 367 f. 1883.

$$(1) \quad s = \mu \cdot s_1 + (1 - \mu) \cdot s_2, \quad (2) \quad u = \mu \cdot u_1 + (1 - \mu) \cdot u_2,$$

$$(3) \quad p = p_1 + p_2, \quad (4) \quad v = \mu \cdot v_1 + (1 - \mu) \cdot v_2.$$

Hierbei sind alle mit einem Index behafteten Grössen nur von zwei Variablen (etwa Temperatur ϑ und Partialdruck p_1 , resp. p_2) abhängig.

Schreiten wir nun zur Bildung des oben gefundenen Ausdruckes $(\partial s / \partial \mu)_{u,v}$, so ergibt sich aus den letzten Gleichungen unter Beachtung des Umstandes, dass das vollständige Differenzial von s_1 und s_2 durch den Ausdruck $(du_1 + p_1 dv_1) / \vartheta$ und $(du_2 + p_2 dv_2) / \vartheta$ angegeben wird:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{u,v} = \left(s_1 - \frac{u_1 + p_1 v_1}{\vartheta}\right) - \left(s_2 - \frac{u_2 + p_2 v_2}{\vartheta}\right)$$

oder, wenn wir allgemein zur Abkürzung setzen:

$$\vartheta s - u - p v = w, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{u,v} = \frac{w_1 - w_2}{\vartheta}.$$

Wird also der gesammte Körper in einen beliebigen Zustand gebracht, der durch die Temperatur ϑ , den (Gesamt-) Druck p und den Zersetzungsgrad μ bestimmt ist, (wodurch natürlich auch w_1 und w_2 bestimmt sind), so wird, je nachdem w_1 grösser, kleiner oder gleich w_2 ist, die Zersetzung fortschreiten, abnehmen oder unverändert bleiben.

Betrachten wir von nun an lediglich den Fall des stabilen Gleichgewichtes:

$$(5) \quad w_1 = w_2.$$

Da die Grössen w_1 und w_2 nicht durch ϑ und $p = p_1 + p_2$ allein, sondern auch noch durch μ bestimmt werden, so liefert diese Gleichgewichtsbedingung nicht für jeden Werth von ϑ einen bestimmten Druck p (wie bei allen „nackten“ chemischen Reactionen), sondern das Gleichgewicht kann im allgemeinen für jedes Werthenpaar von ϑ und p bestehen, da sich, wenn ϑ und p willkürlich gegeben sind, der dem Gleichgewichtszustand entsprechende Werth des Zersetzungsgrades μ aus der Gleichung $w_1 = w_2$ ergibt. Der Begriff eines bestimmten Dissociationsdruckes oder einer bestimmten Zersetzungstemperatur kommt also hier ganz in Wegfall. (Vgl. unten p. 200.)

Da mithin jeder Gleichgewichtszustand hier von zwei

Variablen abhängt, so ergibt sich Folgendes: Lässt man ein Gas sich in der Weise (unendlich langsam) dissociiren, dass in jedem Augenblick des Processes thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, so ist, damit der Verlauf des Processes ein ganz bestimmter wird, noch eine Bedingung nach Belieben einföhrbar, man kann z. B. die Dissociation bei constantem Druck p oder bei constanter Temperatur ϑ oder bei constantem Volumen V vornehmen, man kann auch die Veränderungen bei constantem Zersetzungsgrad μ untersuchen u. s. w. Für jeden Fall gelten besondere Gesetze, die alle in den abgeleiteten Gleichungen enthalten sind. Wir stellen die wesentlichen derselben hier noch einmal zusammen. Zunächst:

$$w_1 = w_2,$$

oder vollständig differenziirt:

$$\frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial w_1}{\partial p_1} dp_1 = \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial w_2}{\partial p_2} dp_2.$$

Da aber nach den allgemeinen thermodynamischen Gleichungen¹⁾:

$$\frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} = s_1, \quad \frac{\partial w_1}{\partial p_1} = -v_1; \quad \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} = s_2, \quad \frac{\partial w_2}{\partial p_2} = -v_2,$$

so haben wir:

$$(6) \quad (s_1 - s_2) d\vartheta = v_1 dp_1 - v_2 dp_2.$$

Nehmen wir dazu:

$$p = p_1 + p_2, \quad dp = dp_1 + dp_2,$$

so sehen wir, dass durch die Aenderungen von ϑ und p die von p_1 und p_2 bestimmt sind. Daraus ergeben sich dann sogleich auch die Werthe der Differentiale von v_1 und v_2 , die ja immer in bestimmter Weise von ϑ und p_1 , resp. p_2 abhängen, und ebenso die von u_1, u_2, s_1, s_2 . Endlich folgt noch der Zersetzungsgrad μ aus der Gl. (4):

$$(7) \quad \mu = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

und alle übrigen Functionen des Zustandes: v, u, s u. s. w.

Bemerkenswerth ist hier namentlich noch folgender Satz:

Für $d\vartheta = 0$ ergibt sich aus (6):

1) Vgl. mit Rücksicht auf die oben gegebene Definition von w R. Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl. p. 215. Gl. (30) 1876.

$$v_1 \cdot dp_1 - v_2 \cdot dp_2 = 0, \quad dp_1 : dp_2 = \frac{1}{v_1} : \frac{1}{v_2},$$

d. h. für die Dissociation bei constanter Temperatur gilt das Gesetz, dass die gleichzeitigen Aenderungen der Partialdrucke sich verhalten wie die Partialdichten.

Auch der Betrag der Wärmemenge, die man von aussen zuführen muss, um eine bestimmte Zustandsänderung hervorzubringen, ist durch diese Gleichungen vollständig bestimmt. Wir wollen aber auf die Berechnung derselben hier nicht näher eingehen, sondern ziehen es vor, die gefundenen Gesetze auf einen speciellen Fall anzuwenden, für welchen eine Prüfung ihrer Uebereinstimmung mit der Erfahrung möglich ist.

II. Abschnitt.

Dissociation vollkommener Gase.

Nehmen wir an, die unzersetzte Verbindung sowohl, als auch jedes ~~einzelne~~ ihrer Dissociationsproducte verhalte sich wie ein ~~vollkommenes~~ Gas — eine Voraussetzung, in der übrigens durchaus kein innerer Widerspruch liegt — so gilt zunächst für das specifische Volumen v_2 des unzersetzten Gases eine Gleichung von der Form:

$$v_2 = \frac{R\theta}{p_2}, \quad \text{wobei } R \text{ constant.}$$

Wenn nun durch die Zersetzung die Zahl der Moleküle ver- n -facht wird, wobei n auch eine gebrochene Zahl sein kann (z. B. $n = 3/2$ für die Dissociation von Wasserdampf: $2\text{H}_2\text{O}$ in $2\text{H}_2 + \text{O}_2$), so haben wir für das specifische Volumen v_1 der gemischten Dissociationsproducte:

$$v_1 = \frac{nR\theta}{p_1}.$$

Durch die Werthe von v_1 und v_2 ist auch der Zersetzungsgrad μ bestimmt vermöge der Gl. (7), welche für diesen Fall ergibt:

$$(8) \quad \mu = \frac{p_1}{p_1 + np_2}.$$

Führen wir das specifische Volumen v des Gesamtkörpers und den Gesamtdruck p aus den Gleichungen (3) und (4) ein, so ergibt sich noch folgende Relation:

$$(9) \quad v = \frac{R\vartheta}{p} \cdot [1 + (n-1)\mu].$$

Des weiteren erhalten wir für die specifische Energie der unzersetzten Verbindung, wenn mit c_v ihre Wärmecapacität bei constantem Volumen bezeichnet wird:

$$u_2 = c_v \cdot \vartheta + \text{Const.}$$

Was ferner die Wärmecapacität der Dissociationsproducte betrifft, so wollen wir uns hier mit der sehr einfachen, aber vielleicht nicht genau richtigen Annahme begnügen, dass die Atomwärme unveränderlich ist.¹⁾ Bedenkt man, dass die Masseneinheit der zersetzten, wie der unzersetzten Verbindung jedenfalls aus den nämlichen Atomen besteht, mögen dieselben in grösseren oder in kleineren Gruppen zu Moleculen vereinigt sein, so folgt, dass die Wärmecapacität in beiden Fällen die nämliche ist; mithin ergibt sich für die specifische Energie der Dissociationsproducte ebenfalls:

$u_1 = c_v \cdot \vartheta + \text{Const.}$ Also die Differenz: $u_1 - u_2 = u_0$,
wobei u_0 constant.

Die specifische Entropie s_1 endlich folgt aus der Differenzialgleichung:

$$ds_1 = \frac{du_1 + p_1 \cdot dv_1}{\vartheta}$$

oder:
$$ds_1 = \frac{c_v \cdot d\vartheta}{\vartheta} + \frac{p_1}{\vartheta} \cdot nR \cdot \left(\frac{d\vartheta}{p_1} - \vartheta \cdot \frac{dp_1}{p_1^2} \right)$$

zu:
$$s_1 = (c_v + nR) \cdot \log \vartheta - nR \log p_1 + \text{Const.}$$

Ganz ähnlich:

$$s_2 = (c_v + R) \cdot \log \vartheta - R \log p_2 + \text{Const}$$

Also die Differenz:

$$s_1 - s_2 = (n-1) \cdot R \log \vartheta - R \cdot (n \log p_1 - \log p_2) + s_0.$$

In dem Werthe der Constanten s_0 hängt eine additive Grösse von den gewählten Maasseinheiten ab.

1) Nach Al. Naumann, Thermochemie. p. 76. 1882, wäre diese Annahme in bestimmter Weise zu modifiziren.

Nun sind wir im Stande, die allgemeine Gleichgewichtsgleichung (5) zu bilden:

$$w_1 - w_2 = \vartheta \cdot (s_1 - s_2) - (u_1 - u_2) - p_1 v_1 + p_2 v_2 = 0.$$

Dieselbe ergibt hier:

$$(n - 1) \cdot R \vartheta \log \vartheta - R \vartheta \cdot (n \log p_1 - \log p_2) \\ + \vartheta s_0 - u_0 - (n - 1) R \vartheta = 0.$$

Führen wir statt der Partialdrucke p_1 und p_2 ihre Summe: den Gesamtdruck p und ausserdem den Zersetzungsgrad μ aus der Gl. (8) ein, dividiren dann die Gleichung durch R und ϑ und setzen noch zur Abkürzung die Constanten:

$$n \log n + (n - 1) - \frac{s_0}{R} = \log a, \\ \frac{u_0}{R} = \log b,$$

so ergibt sich schliesslich, wenn man statt der Logarithmen die Zahlen schreibt:

$$(10) \quad \frac{(1 - \mu) \cdot [1 + (n - 1) \mu]^{n-1}}{\mu^n} = a \cdot \frac{b^{\frac{1}{\vartheta}}}{p^{n-1}} \cdot p^{n-1}.$$

Durch diese Gleichung ist der Zersetzungsgrad μ im Zustand des Gleichgewichtes allgemein als Function von Temperatur und Druck gegeben. Da u_0 und s_0 nicht unmittelbar bekannt sind, so müssen die Constanten a und b durch den Versuch bestimmt werden.

Die Einführung von v aus (9) statt p ergibt:

$$(11) \quad \frac{1 - \mu}{\mu^n} = a \cdot b^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot \left(\frac{R}{v}\right)^{n-1},$$

welche Gleichung zur Bestimmung der Dissociation bei constantem Volumen von Nutzen ist.

Wenden wir uns nun noch zur Betrachtung zweier specieller Fälle.

Erster Fall: $n = 1$, d. h. durch die Dissociation wird die Zahl der Molecüle gar nicht vermehrt; wir haben es also dann gar nicht mit einer Zersetzung im engeren Sinne, sondern nur mit einer Umsetzung der Molecüle zu thun. Das

bekannteste Beispiel hierfür dürfte sein die Zersetzung von Jodwasserstoff, die nach der Formel $2\text{HJ} = \text{H}_2 + \text{J}_2$ vor sich geht. Dann ergibt jede der beiden letzten Gleichungen:

$$\frac{1 - \mu}{\mu} = a \cdot b^{\vartheta} \quad \text{oder:} \quad \mu = \frac{1}{1 + a b^{\vartheta}},$$

d. h. der Zersetzungsgrad ist nur von der Temperatur abhängig, er bleibt also ungeändert, wenn man das Gemisch bei constanter Temperatur beliebig comprimirt oder ausdehnt. Von einer Dissociation bei constanter Temperatur kann natürlich in diesem Falle nicht die Rede sein.

Der Zersetzungsgrad wächst mit der Temperatur, er ist = 0 für $\vartheta = 0$. Merkwürdiger Weise erreicht aber μ niemals, auch nicht für die höchsten Temperaturen, den Werth 1, sondern bleibt stets unter dem Grenzwert $1/(1 + a)$, die Zersetzung ist also niemals eine vollständige, sondern nähert sich mit steigender Temperatur einer angebbaren Grenze.

Bei der Prüfung der Gültigkeit dieser Gesetze für die Erscheinungen, welche die Dissociation von Jodwasserstoff darbietet, ist vor allem zu berücksichtigen, dass fremde Einflüsse, wie die chemische Wirkung von Glas, von Platinschwamm oder die Anwesenheit von überschüssigem Jod oder Wasserstoff, ferner die bei höheren Temperaturen eintretende Zersetzung des Joddampfes, hier nicht in Frage kommen dürfen, ferner dass die abgeleiteten Gesetze nur für den Gleichgewichtszustand gelten, der oft erst nach sehr langer Zeit eintritt. Die Erfüllung dieser Bedingung wird am besten dadurch gesichert, dass man die Beobachtung doppelt macht, einmal ausgehend vom Jodwasserstoff, und einmal von einem Gemisch von Joddampf und Wasserstoff. Der Gleichgewichtszustand muss dann in beiden Fällen der nämliche sein.

Nach der Theorie ist nun der Zersetzungsgrad bei constanter Temperatur unabhängig vom Druck. Hautefeuille¹⁾ beobachtete eine ziemlich beträchtliche Zunahme der Zer-

1) P. Hautefeuille, Compt. rend. 64. p. 608. 704. 1867.

setzung mit zunehmendem Druck bei der constanten Temperatur 440° C., indess hat Lemoine¹⁾ dazu bemerkt, dass dieses Resultat durchaus ungenau sei, wahrscheinlich weil der Eintritt des Gleichgewichtszustandes nicht abgewartet worden wäre. Nach seinen eigenen Versuchen bei 440° spricht sich Lemoine²⁾ sehr zweifelhaft über die Möglichkeit der Constatirung einer Veränderlichkeit des Zersetzungsgrades mit dem Druck aus (der von 0,2 bis 4,5 Atmosphären variirt wurde), wenn er auch schliesslich eine geringe Abnahme der Zersetzung mit wachsendem Drucke für wahrscheinlicher hält. Jedenfalls kann man hieraus keinen Einwand gegen die Theorie herleiten, um so weniger, als die doppelte Beobachtung (ausgehend einmal von HJ, einmal von H + J) Differenzen ergab³⁾, die noch über die hier in Frage stehenden hinausgehen. Bei 350° , wo diese Uebereinstimmung besser war, konnte überhaupt keine Veränderlichkeit des Zersetzungsgrades mit dem Drucke wahrgenommen werden, ebensowenig für tiefere Temperaturen, für welche wegen der Langsamkeit des Verlaufes der Reaction der Gleichgewichtszustand nicht mehr mit Sicherheit constatirt werden konnte.

Nehmen wir nach den Versuchen von Lemoine für 350° $\mu = 0,19$, für 440° $\mu = 0,24$ an, — Werthe, die übrigens noch einigermaßen unsicher sind, — so ergeben sich unter Zugrundelegung der Temperatur von -273° als absolutem Nullpunkt aus der letzten Gleichung die Werthe der Constanten:

$$\log a = 0,6075 - 1, \quad \log b = 636,8.$$

Daraus kann man für jede beliebige Temperatur den entsprechenden Zersetzungsgrad berechnen und findet, dass für $\vartheta = \infty$, $\mu = 0,71$, d. h. die Zersetzung des Jodwasserstoffes im Gleichgewichtszustand überschreitet nie-

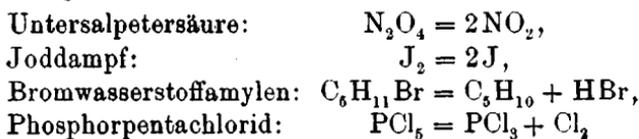
1) G. Lemoine, Ann. de chim. et de phys. (5) 12. p. 183. Ann. p. 198. 1877.

2) G. Lemoine, l. c. p. 194 ff.

3) G. Lemoine, l. c. p. 190.

mals den oberen Grenzwert von ca. 71 Proc.; natürlich vorbehaltlich der oben (p. 198) angeführten Bedingungen.

Zweiter Fall: $n = 2$, d. h. durch die Zersetzung wird die Zahl der Moleküle verdoppelt. Beispiele hierfür sind die Zersetzung von



u. a. m.¹⁾

Die Formel (10) liefert dann:

$$\frac{(1-\mu) \cdot (1+\mu)}{\mu^2} = a \cdot \frac{b^{\frac{1}{g}}}{g} \cdot p \quad \text{oder:} \quad (12) \quad \mu = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{ab^{\frac{1}{g}}}{g} \cdot p}}$$

Der Zersetzungsgrad μ ist also hier abhängig vom Druck (bei constanter Temperatur), er nimmt zu, wenn der Druck abnimmt, für $p = \infty$ ist $\mu = 0$, für $p = 0$ ist $\mu = 1$, d. h. man kann die Verbindung bei constanter Temperatur durch Abnahme des Druckes zur vollständigen Zersetzung bringen²⁾, oder, correcter gesprochen: Der stabile Gleichgewichtszustand, in welchem ohne äussere Einwirkungen keine Veränderung in der Natur eintreten kann, ist für verschwindenden Druck durch vollständige Zersetzung bedingt. Es scheint deshalb nicht unwichtig, die präzisere Ausdrucksweise besonders zu betonen, weil die Zersetzung bei niedrigen Drucken oft äusserst langsam fortschreitet und der Zustand des Gleichgewichtes daher praktisch manchmal gar nicht genau erreichbar sein wird.

Bei constantem Druck wächst μ mit der Temperatur, und zwar von 0 bis 1. Es gibt keine bestimmte Temperatur, die man mit grösserem Recht als „Zersetzungstemperatur“ im besonderen charakterisiren könnte, als irgend eine andere;

1) Naumann, Thermochemie. p. 115 ff. 1882.

2) Bestätigt durch Versuche von L. Troost, Compt. rend. 86. p. 332 u. 1395. 1878, an Untersalpetersäure.

auch die, für welche $\mu = \frac{1}{2}$ ist, wird sonst durch keine besondere Eigenschaft ausgezeichnet.

Für die Dissociation bei constantem Volumen kann man sich der Gleichung (11) bedienen, welche für $n=2$ liefert:

$$\frac{1-\mu}{\mu^2} = ab^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot \frac{R}{v},$$

oder:

$$\mu = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4ab^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot R}{v}}}$$

Der Zersetzungsgrad wächst mit steigender Temperatur von $\mu = 0$ bis $\mu = 1$, er wächst auch bei constanter Temperatur mit zunehmendem Volumen von 0 bis 1. — Endlich kann man auch die Veränderungen von Temperatur, Druck und Volumen bei constantem Zersetzungsgrad μ aus diesen Gleichungen ableiten.

Wir wollen von ihnen noch eine kurze Anwendung zunächst auf die Dissociation der Untersalpetersäure machen und bedienen uns dazu der obigen Gleichung (12):

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{ab^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot p}{\vartheta}}}$$

Zur Bestimmung der Constanten a und b wollen wir aus der Zahlenreihe, welche H. Deville und Troost¹⁾ nach ihren Versuchen über die Dissociation der Untersalpetersäure bei dem Druck von ungefähr einer Atmosphäre (747—764 mm) mitgetheilt haben, zwei beliebige herausgreifen, indem wir etwa für die Temperatur 26,7° den Zersetzungsgrad $\mu = 0,1996$ und für die Temperatur 100,1° $\mu = 0,8923$ annehmen. Hieraus ergibt sich, ϑ vom absoluten Nullpunkt an gezählt und $p =$ dem mittleren Druck 755,5 mm gesetzt:

1) H. Saint-Claire Deville et L. Troost, Compt. rend. 64. p. 240. 1867. Aus den beobachteten Dampfdichten hat Naumann, l. c. p. 117, den Zersetzungsgrad in Procenten, also 100 μ , berechnet.

$$\log a = 0,4210 - 9 \quad \log b = 2869.$$

Mit diesen Werthen habe ich aus der letzten Gleichung für $p = 755,5$ die Zersetzungsgrade der verschiedenen Temperaturen berechnet und mit den aus den Versuchen von H. Deville und Troost hervorgehenden Werthen zusammengestellt.

Temperatur $\vartheta = 273,4 +$	Zersetzungsgrad		Differenz beob. — ber.
	μ berechnet	μ beobachtet	
26,7	0,1996	0,1996	0
35,4	0,2711	0,2565	-0,0146
39,8	0,3131	0,2923	-0,0208
49,6	0,4187	0,4004	-0,0183
60,2	0,5441	0,5284	-0,0157
70,0	0,6575	0,6557	-0,0018
80,6	0,7633	0,7661	+0,0028
90,0	0,8361	0,8488	+0,0122
100,1	0,8922	0,8922	0
111,3	0,9331	0,9267	-0,0064
121,5	0,9566	0,9623	+0,0057
135,0	0,9751	0,9869	+0,0118

Selbstverständlich liesse sich durch eine zweckmässiger Bestimmung der Constanten a und b eine bessere Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen erzielen. Die Brauchbarkeit unserer Formel muss sich aber nun weiter dadurch bewähren, dass die nämlichen Werthe von a und b auch für andere Drucke gelten. Ich habe hierbei die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie immer so gut gefunden, wie man es erwarten kann, nur für tiefere Temperaturen zeigen sich erheblichere Abweichungen. So ergibt z. B. die Formel für einen Druck $p = 101$ mm (also etwas über $\frac{1}{8}$ Atmosphäre) und die Temperatur $22,5^\circ$, welche ganz ausserhalb des oben betrachteten Temperaturintervalls liegt, die Zersetzung $\mu = 0,428$; während von Al. Naumann¹⁾ $\mu = 0,390$ beobachtet wurde. In der Nähe des Condensationspunktes wird die Formel unbrauchbar, wohl deshalb, weil dann die Be-

1) Naumann, l. c. p. 128. Chem. Ber. 11. p. 2045. 1878.

dingung des vollkommenen Gaszustandes nicht mehr genügend erfüllt ist.

Ebenso lassen sich für den Zersetzungsgang der übrigen oben (p. 200) beispielsweise angeführten Verbindungen aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial Anwendungen der theoretischen Formeln herleiten; wir führen hier z. B. noch die Zahlen an, die sich für die Zersetzung des Joddampfes ergeben, verglichen mit den Resultaten von Fr. Meier und Crafts.¹⁾ Man erhält aus unserer letzten Dissociationsformel für:

$$\log^{10} a = 0,6306 - 4 \quad \log^{10} b = 6380$$

(berechnet aus zwei Beobachtungen) und den constanten Werth $p = 727,7$ mm folgende Zersetzungsgrade:

Temperatur $\vartheta = 273 +$	Zersetzungsgrad		Differenz beob. — ber.
	μ berechnet	μ beobachtet	
855	0,089	0,086	-0,003
940	0,145	0,145	0
1043	0,238	0,250	+0,012
1275	0,523	0,505	-0,018
1390	0,662	0,662	0
1468	0,740	0,731	-0,009
1600	0,838	—	—
2000	0,959	—	—

Die Uebereinstimmung ist befriedigend; für andere Drucke liegen noch keine Beobachtungen vor.

Höhere Werthe von n liefern aus der allgemein Dissociationsformel (10) etwas complicirtere Gesetze.

Kiel, Februar 1887.

1) Meier u. Crafts, Chem. Ber. 13. p. 851—873. 1880. Naumann, Thermochemie. p. 120.