

In Anbetracht dieser kleinen Zahl wird man wohl für alle Zeiten darauf verzichten müssen, je ein einzelnes Atom zu sehen oder gar zu wägen.

Winterthur, den 13. Juli 1876.

Laboratorium der Industrieschule.

307. L. Pfaundler: Ueber A. Horstmann's Dissociationstheorie und über die Dissociation fester Körper.

(Eingegangen am 15. Juli.)

A. Horstmann hat schon zuerst in Liebig's Annalen¹⁾ dann kürzlich neuerdings in diesen Berichten²⁾ darauf hingewiesen, dass die bei der Dissociation fester Körper auftretenden Erscheinungen mit meiner Theorie der Dissociation, wie ich sie 1867 zuerst publicirt habe³⁾ nicht im Einklange stehen; er hat deshalb seinerseits eine Theorie vorgeschlagen, welche diese Schwierigkeit beseitigen soll und welche er von der meinigen für wesentlich verschieden hält. Zweck dieser Zeilen soll sein:

- I. zu zeigen, dass Horstmann's Theorie keine von der meinigen wesentlich abweichende Theorie der Dissociation, sondern vielmehr eine sehr scharfsinnige und schätzenswerthe Ergänzung derselben sei.
- II. einige Gesichtspunkte zu entwickeln, welche zwar noch keine genügende Erklärung des Verlaufs der Dissociation fester Körper enthalten, aber doch einsehen lassen, dass der für die Dissociation der Gase nachgewiesene Einfluss der Mengenverhältnisse bei den festen Körpern wesentlich anders sich gestalten könne.

I.

Was den ersten Punkt betrifft, so wird er am deutlichsten hervorgehen, wenn wir ihn in zwei Fragen trennen:

A) Wie geht die Dissociation vor sich?

B) Warum findet sie eine Grenze und zwar gerade dort, wo man sie beobachtet?

Bezüglich des Wie erklärt Horstmann selbst, meiner ursprünglichen Erklärung zu folgen, d. h. auch er adoptirt die Annahme gleichzeitiger entgegengesetzter Reaction, welche den eigentlichen Kern meiner 1867 veröffentlichten Theorie bildet.

Bezüglich des Warum der Grenze hingegen äussert sich Horstmann: „Die Gleichheit der Zahl der Reactionen nach jeder Richtung

¹⁾ Theorie der Dissociation. Liebig's Ann. Bd. 170, p. 192.

²⁾ Zur Dissociationslehre. Diese Ber. IX, Heft 10, p. 749.

³⁾ Beiträge zur chem. Statik. Poggend. Ann. Bd. CXXXI, p. 55.

ist aber nicht mehr, wie Pfaundler annahm, die Ursache des stationären Zustandes“, diese Ursache ist vielmehr in der Erreichung des Maximums der Entropie zu suchen. Horstmann weist dann in scharfsinniger Weise nach, dass beim Gleichgewichte dieses Maximum erreicht wird. Damit ist eine wesentlich neue Idee ausgesprochen welche in meiner Abhandlung von 1867 noch nicht enthalten war; dennoch muss ich die unabhängige Gleichzeitigkeit dieser Idee für mich in Anspruch nehmen, da ich dieselbe, wenn auch nur im Vorbeigehen und deshalb weniger ausführlich und ohne mathematische Begründung, aber doch ganz deutlich und bestimmt in meiner Abhandlung „über den Kampf ums Dasein unter den Molekülen¹⁾“ ausgesprochen habe.

Diese Abhandlung wurde im September 1873 dem Redactionscomité des Poggend. Jubelbandes, Horstmann's Abhandlung im Oktober desselben Jahres an Liebigs Annalen eingeschickt. Letztere erschien aber früher, da sich die Publikation des Jubelbandes verzögert hatte. Beide Abhandlungen können also sicher als gleichzeitig und unabhängig anerkannt werden; beide bezeichnen als Bedingung des Eintritts des Gleichgewichtszustandes die durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie geforderte Erreichung des Maximums der Entropie.

Ich sprach dies (pag. 188) mit den Worten aus: „Da unter den Molekülen unter den angenommenen Verhältnissen ein vollkommener Kreisprozess herrscht, so müssen die positiven und negativen Verwandlungen in gleicher Grösse stattfinden.“

Horstmann sagt dasselbe (pag. 197) mit den Worten: „Es muss $dS = 0$ sein, wenn S die Entropie des Systems bedeutet.“

Diese beiden Sätze sind identisch.

Beide Abhandlungen stimmen auch darin überein, dass in beiden die einzelnen Vorgänge, welche zur Vermehrung oder Verminderung der Entropie führen resp. führen würden (Horstmann), oder welche als positive oder negative Verwandlungen zu betrachten sind (Pfaundler) aufgezählt werden. Ich habe dabei absichtlich das Wort Disgregation vermieden und umschrieben, weil es erfahrungsgemäss von den Chemikern oft missverstanden wird.

Horstmann sagt ferner: „Die Gleichung $dS = 0$ enthält die ganze Theorie der Dissociation.“ Wäre dies richtig, so hätte auch ich diese ganze Theorie mit den Worten ausgesprochen: „Beim Gleichgewichtszustand müssen die positiven und negativen Verwandlungen gleich gross sein.“

1) Poggend. Ann. Jubelband p. 182—198.

Ich möchte aber doch gegen die Behauptung, dass die Gleichung $dS = 0$ die ganze Theorie der Dissociation enthalte, folgenden Einwand erheben:

Würden sich einfach immer mehr Moleküle zersetzen, bis $dS = 0$ und dann ein Stillstand der Zersetzungen eintreten, dann wäre der Ausspruch zuzugeben. So aber gehört die Erklärung, wie das Gleichgewicht zu Stande kommt, nicht weniger zur Theorie, als die andere, warum es zu Stande kommt.

Die Bedingung $dS = 0$ enthält noch Nichts über die Art und Weise, wie die Moleküle sich dabei verhalten, ob sie nämlich nur zersetzt (oder nur verbunden) werden, oder ob beide Reactionen gleichzeitig stattfinden, sie enthält noch weniger eine Erklärung für die Möglichkeit gleichzeitiger entgegengesetzter Reactionen, wie ich sie durch die Annahme ungleicher Molekülzustände gegeben habe. Wenn ferner Horstmann sagt: „Die Gleichheit der Zahl der Reactionen nach jeder Richtung ist aber nicht, wie Pfaundler annahm, die Ursache des stationären Zustandes“ so erwidere ich: Diese Gleichheit ist auch jetzt noch als die unmittelbare Ursache des stationären Zustandes zu betrachten, wenn auch für den Umstand, dass diese Gleichheit eben bei diesem Grade der Dissociation eingetreten ist, die weitere Ursache in dem Eintritte des Maximums der Entropie zu suchen ist.

Ist demnach Horstmann's Theorie keine neue Dissociationstheorie, da sie den Vorgang der Dissociation nicht auf eine wesentlich andere Weise erklärt, so gebührt ihr doch das unbestrittene, bedeutsame Verdienst, die Beziehung zwischen der Dissociationsgrenze und dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie, welche ich nur andeutungsweise gegeben, in präziser mathematischer Form, sowohl allgemein als auch für die speciellen Fälle entwickelt, darzustellen. Ich stehe nicht an, dies als einen sehr wichtigen Fortschritt anzuerkennen.

II.

Ich komme nun zum zweiten Punkte. Horstmann hat mehrmals darauf aufmerksam gemacht, dass die bei der Dissociation fester Körper in Gas und festen Rückstand von mehreren Physikern (H. Debray, A. Lamy, F. Isambert, J. Wiedemann) erhaltenen Versuchsergebnisse mit den Folgerungen meiner Theorie nicht übereinstimmen. Ich habe dies selbst längst erkannt und mir auch eine Ansicht über den Grund dieses Widerspruches gebildet, wollte aber, so lange die Versuche anderer Experimentatoren (A. Naumann, K. Kraut, A. Weinhold) denen der früher genannten widersprechen, mit meinen diesbezüglichen Ansichten um so mehr zurückhalten, als diese heute noch nicht ganz geklärt sind. Nachdem nun aber A. Horstmann

durch die in diesen Berichten Heft 10, pag. 750 mitgetheilten sorgfältigen Versuche mit Chlorsilberammoniak die Isambert'schen Resultate bestätigt hat, will ich einige freilich noch lückenhafte Andeutungen hierüber veröffentlichen.

Dissociirt sich die feste Verbindung AB in das Gas A und den festen Körper B , so das als Rückstand der unvollendeten Zersetzung ein Gemisch von AB mit B zurückbleibt, so zeigen obenerwähnte Versuche, dass die Tension des Gases A nicht oder doch nicht merklich abhängt von den Mengenverhältnisse zwischen B und AB sondern nur von der Temperatur. Nimmt man von den frei gewordenen Molekülen A einen Theil weg, so ersetzt sich derselbe alsbald und der Druck auf die Flächeneinheit des Gefässes kommt auf den ursprünglichen Werth zurück. Ebenso wenn man Moleküle A zuführt, deren Ueberschuss wenn auch langsam, absorbirt wird, so lange dies noch möglich ist,

Dass der Druck constant bleibt, heisst in die Sprache der dynamischen Gastheorie übersetzt, dass die Anzahl der Molekülstösse auf die Einheit der Oberfläche der Gefässwände constant bleibt, was seinerseits mitbedingt, dass auch die Einheit der Oberfläche des festen Rückstandes dieselbe Anzahl Stösse erhält, und dieselbe Anzahl Moleküle zurücksendet. Diesen Fingerzeig auf die Oberfläche müssen wir beachten. Bei der Dissociation eines Gases sind stets alle Moleküle dem Verkehre d. h. dem Zusammenstosse mit allen anderen zugänglich, sie liegen gewissermassen alle an der Oberfläche. Nur unter dieser Bedingung ist ihre Menge massgebend für die Reaction. Beim festen Körper ist dies nicht der Fall, nur die an seiner Oberfläche liegenden Moleküle nehmen an den Stössen der gasförmigen Moleküle direkten Antheil und nur sie haben daher einen unmittelbaren Einfluss auf die Druckverhältnisse. Es kann daher bei den festen Körpern nicht die Menge, sondern nur die Oberfläche in Betracht kommen.

Unter Oberfläche verstehe ich hierbei die Gesamtheit der Moleküle des festen Körpers, welche durch den Stoss der geradlinig bewegten Gasmoleküle direkt betroffen werden können. Ihre Zahl ist immer sehr klein gegenüber der Gesamtzahl aller Moleküle des Körpers.

Nehmen wir also vorderhand an, die im Innern des festen Körpers vorhandenen Moleküle seien ohne allen Einfluss. Ist die Oberfläche durch theilweise Zersetzung mit den dadurch gasförmig gewordenen Molekülen in der Weise ins Gleichgewicht gekommen, dass von denselben gleichzeitig eben so viele Moleküle absorbirt als wieder abgegeben werden, so verhält sich diese Oberfläche dem Erfolge nach ebenso wie die Gefässwände. Eine Vergrösserung dieser Oberfläche, würde, vorausgesetzt, dass auf derselben das Verhältniss

von A B zu B dasselbe bliebe, an der Gasspannung gar Nichts ändern können; selbst eine vollständige Auskleidung des Gefässes mit dieser Oberfläche würde die Tension eben so wenig ändern, wie eine vollständige Wegnahme des ganzen festen Rückstandes.

Anders natürlich, wenn durch Blosslegung einer noch unzersetzten Bruchfläche, oder durch Einbringen einer bereits ganz zersetzten Oberfläche das Verhältniss zwischen B und A B geändert würde. Nimmt man aber in diesem Falle an (und man wird dies in den meisten Fällen thun können), dass die Anzahl der an der Oberfläche vorhandenen Moleküle sehr klein sei gegenüber der Anzahl der geradlinig bewegten, so genügt eine kleine Verminderung oder Vermehrung der letztern, um die neue Oberfläche in den nämlichen Zersetzungszustand zu versetzen, wie die frühere hatte und das Gleichgewicht bei nur wenig verändertem Drucke wieder herzustellen. Bringt man z. B. in den Raum, wo dissociirter kohlenaurer Kalk mit Kohlensäure im Gleichgewicht steht, etwas Aetzkalk, so überzieht sich derselbe sogleich mit einem Häutchen von dissociirtem kohlensaurem Kalke von demselben Zersetzungsgrade, wie der andere. Die Anzahl Kohlensäuremoleküle ist allerdings um ein Gewisses kleiner geworden, aber vielleicht nicht um so viel, dass die Druckabnahme bemerkt würde. Je grösser der Gasraum in Verhältniss zur neuen Oberfläche, desto weniger wird sie bemerkt werden können.

Nun aber haben wir die Einwendung zu erledigen, die jedenfalls berechtigt ist, dass eben auch die im Innern des festen Körpers befindlichen Moleküle, wenn auch nur allmähig und in unverhältnissmässig längerer Zeit, aber doch endlich an dem Verkehre theilnehmen. Es ist nämlich in vielen Fällen möglich, durch längeres Darüberleiten von Gas einen festen Körper durch und durch damit zu sättigen, so dass er die berechnete Menge davon aufgenommen hat; ebenso sicher gibt er in vielen Fällen beim Erhitzen auch aus dem Innern alle Gasmoleküle ab, wenn wir dieselben fortführen. Es schiene demnach, dass doch allmähig durch Eingreifen dieser im Innern befindlichen Moleküle in die Reaktion die ganze Menge derselben ihren Einfluss auf die Tension geltend machen müsse, und wir ständen damit der alten Schwierigkeit neuerdings gegenüber.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich aber folgender Ausweg. Nach der obigen Definition der Oberfläche sind die nicht an der Oberfläche liegenden Moleküle solche, welche nicht direct von den Gasmolekülen getroffen werden können. Treten dieselben dennoch in den Verkehr ein, so ist dies also nur auf anderem Wege möglich. Man könnte sich etwa denken, dass die Wärmeschwingungen der festen Moleküle hierbei die Vermittlung übernehmen. Es könnte z. B. ein Molekül der Oberfläche an günstiger Stelle ein Gasmolekül aufnehmen und an einer andern Stelle seiner Bahn an Nachbarmoleküle

abgeben, die es in derselben Weise weiterspediren. Doch mag man hierüber welche Vorstellung immer haben, das steht sicher, dass die Zeit, die vergeht, bis ein Gasmolekül den Weg aus dem Innern des Körpers in den freien Raum sowie von dort zurück ins Innere zurücklegt, durchschnittlich viel grösser sein muss, als die mittlere Zeit zwischen zwei Stössen eines geradlinig bewegten Moleküls, das nur von der Oberfläche reflektirt wird.

Nun gilt aber bekanntlich die Grundgleichung der dynamischen Gastheorie: $p = \frac{n m c^2}{3 v}$ nur unter der Annahme, dass die Zeit, die zum Stosse verwendet wird, verschwindend klein sei gegenüber der Zeit für die mittleren Wegstrecken zwischen 2 Stössen. Die Wirkung eines Moleküls, dessen Stösse der Zeit nach sehr weit auseinander liegen, weil es beim Stosse längere Zeit aufgehalten wird, ist verschwindend klein gegenüber der Wirkung derjenigen, welche keinen solchen Aufenthalt erleiden. In Bezug auf den Druck p ist daher die Stosswirkung der Moleküle, die aus dem Innern des Körpers sich losmachen oder dorthin zurückkehren, verschwindend klein; sie sind bei der Berechnung des Druckes nicht mitzurechnen und der Druck hängt daher nur von der Beschaffenheit der Oberfläche ab, welche selbst von der Temperatur abhängig ist.

Auf diese Weise wäre, so scheint mir, erklärt, dass einerseits die Zersetzung oder Verbindung allmählig ins Innere vordringen kann und dass andererseits doch dieser Theil des Processes auf die Dissociationstension ohne Einfluss bleibt.

Durch die vorstehende Skizze meiner Ansichten über diesen schwierigen Gegenstand beanspruche ich nicht eine genügende Erklärung der Dissociation fester Körper geliefert zu haben; ich wollte nur zeigen, dass ich die Hoffnung nicht aufgebe, meine Theorie auch in diesem Punkte mit der Erfahrung in Einklang zu bringen; ich zweifle auch nicht, dass sie dann mit den Folgerungen in Uebereinstimmung stehen werde, welche Horstmann in so geistreicher Weise aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie für diesen Fall entwickelt hat.

Innsbruck, 12. Juli 1876.

308. Friedrich Bente: Zur Darstellung der Levulinsäure und über Caragheenzucker.

(Eingegangen am 17. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im Jahrgang VIII. dies. Berichte p. 416 ff. habe ich eine kurze Mittheilung über die Darstellung der Levulinsäure veröffentlicht, in welcher ich erwähnte, dass sich dieselbe ausser aus den von ihren