

537. Alex Naumann: Ueber Dichte und Zersetzung des Dampfes der Untersalpetersäure unterhalb ihres Siedepunkts bei verschiedenem Druck.

(Eingegangen am 18. November.)

Von den schon länger bekannten Dichten des von der Untersalpetersäure oberhalb ihres Siedepunkts gelieferten Dampfes ergaben besonders die bei Atmosphärendruck von H. Sainte-Claire Deville und L. Troost¹⁾ in grösserer Zahl ausgeführten Bestimmungen eine theilweise mit steigender Temperatur zunehmende und gegen 140° vollendete Zersetzung der Moleküle N_2O_4 in Moleküle NO_2 ²⁾.

Dieselben bestätigten das aus der mechanischen Gastheorie bezüglich des Verlaufs der Dissociation bei steigender Temperatur abgeleitete allgemeine Gesetz³⁾, wonach „die gleichen Temperaturunterschieden entsprechenden Zuwachse der Zersetzung von der Temperatur des Beginns der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung, fortwährend zunehmen und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation in ähnlicher Weise abnehmen“.

Neuerdings hat L. Troost⁴⁾ ohne Angabe des Verfahrens als Ergebnisse zweier Bestimmungen unter sehr geringem Druck bei 27° die Werthe 1.6 für 35 mm und 1.59 für 16 mm mitgeteilt, welche der für die vollständige Spaltung in Moleküle NO_2 berechneten Dichte 1.59 gleichkommen. Hierdurch werde ich an die noch ausstehende Veröffentlichung einer Reihe einschlägiger Beobachtungen erinnert, welche ich 1871 bei Lufttemperaturen des Versuchszimmers unter theilweiser Mitbenutzung der damaligen Januarälte angestellt habe, in der Absicht, den Einfluss des Drucks auf die Dissociation kennen zu lernen.

In das Vacuum, welches für einen Theil der Versuche durch eine kolbenförmige Erweiterung der Glasröhre auf 200 bis gegen 400 ccm vergrössert war, wurde die Untersalpetersäure in möglichst dünnwandigen und thunlichst angefüllten zugeschmolzenen Glaskügelchen eingeführt. Nachdem die ganze Vorrichtung die gleichmässige Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde das Glaskügelchen gesprengt durch Anschlagenlassen an die innere Glaswand oder, wenn dieses versagte, durch vorsichtiges Annähern eines glühenden Köhlchens. Die Höhe der Quecksilbersäule wurde dann von 5 zu 5 Minuten

¹⁾ Compt. rend. 1867, 64, 237.

²⁾ Alex Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. 6, 205; auch Alex Naumann, allgem. u. physikal. Chemie S. 240 ff.

³⁾ Alex Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. 5, 366; auch Alex Naumann, allgem. und physikal. Chemie S. 239, oder Thermochemie 1869, S. 59.

⁴⁾ Compt. rend. 1878, 86, 1395.

gemessen, um über die Grösse des Einflusses der langsam statthabenden Zersetzung der Untersalpetersäure durch das Quecksilber ein Urtheil zu gewinnen. Es ergab sich im Mittel, bei unbedeutenden Abweichungen der Einzelversuche, ein Aufstieg der Quecksilbersäule in den ersten 5 Minuten um 1.5 mm; in den folgenden 10 Minuten von 1.1 mm; in den folgenden 5 Minuten von 0.7 mm; in den folgenden 10 Minuten von 0.7 mm; also nach der ersten halben Stunde von im Ganzen 4 mm. Die benutzte Ablesung nach etwa 10 Minuten liess daher wohl etwas zu grosse, aber jedenfalls vergleichbare Werthe für die Dichte des Untersalpetersäuredampfs erwarten. Dieselben sind in der nächstfolgenden Tabelle nach aufsteigenden Temperaturen zusammengestellt, und der ihnen entsprechende Zersetzungsgrad in Procenten berechnet worden nach der Gleichung¹⁾

$$p = \frac{100 (d - D)}{D},$$

worin d die der Formel $N_2 O_4$ entsprechende theoretische Dampfdichte 3.18 und D die jeweilig beobachtete Dichte bezeichnet.

Bestimmungen der Dichte des Untersalpetersäuredampfs.

Gewicht g	Volum ccm	Temperatur	Druck mm	Dichte	Zersetzungs- grad pCt.
0.0977	152	— 6°	125.5	3.01	5.6
0.1218	192	— 5	123	2.98	6.7
0.0602	142.5	— 3	84	2.92	8.9
0.1074	140	— 1	153	2.87	10.8
0.1315	198	+ 1	138	2.84	11.9
0.0968	139	+ 2.5	145	2.84	11.9
0.1684	204.5	+ 4	172.5	2.85	11.6
0.0987	135.5	+ 10.5	163	2.73	16.5
0.1766	206	+ 11	190	2.76	15.2
0.1500	201.5	+ 14.5	175	2.63	20.9
0.1413	147	+ 16	228.5	2.65	20.0
0.2376	248.5	+ 16.5	224	2.57	23.7
0.1430	203	+ 16.8	172	2.55	24.7
0.1002	144.5	+ 17.5	172	2.52	26.2
0.2721	225.5	+ 18	279	2.71	17.3
0.2058	388	+ 18.5	136	2.45	29.8
0.2124	165	+ 20	301	2.70	17.8
0.1431	239.5	+ 20.8	153.5	2.46	29.3
0.1461	242	+ 21.5	161	2.38	33.7
0.1382	382.5	+ 22.5	101	2.28	39.0
0.1196	237	+ 22.5	136.5	2.35	35.3

Nach vorstehender Beobachtungsreihe tritt bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Druck eine Zunahme der Zersetzung ein, wie bei gleichem Druck mit zunehmender Temperatur. Man muss daher schliessen, dass mit abnehmendem Druck auch die

¹⁾ Alex Naumann, Thermochemie 1869, S. 61, oder allgem. u. physikal. Chemie S. 240.

Zersetzungstemperatur, die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, niedriger zu liegen kommt.

Um die Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Zersetzungsgrad deutlicher hervortreten zu lassen, sind in den nachfolgenden drei Tabellen einige Beobachtungen geeignet gruppirt, und zwar in der ersten für annähernd gleiche Temperaturen, in der zweiten für annähernd gleiche Drucke und in der dritten, unter Mitbenutzung der Dichtebestimmungen von H. Deville und Troost (D. und Tr.), für annähernd gleiche Zersetzungsgrade.

Gleiche Temperaturen.

Temperatur	Druck	Dichte	Zersetzungsgrad
18°	279 mm	2.71	17.3 pCt.
18.5	136	2.45	29.8 -
20	301	2.70	17.8 -
20.8	153.5	2.46	29.3 -

In den beiden vorstehenden Fällen bedingt bei nahezu gleichen Temperaturen der Rückgang des Drucks bis zur Hälfte, um ungefähr 150 mm, eine Abnahme der Zersetzung etwa von 29.5 pCt. auf 17.5 pCt. Die nämliche Abnahme der Zersetzung erfordert bei gleichbleibendem Druck einer Atmosphäre gemäss den Dichtebestimmungen von H. Deville und Troost eine Temperaturabnahme von etwa 40° auf 22°.

Gleiche Drucke.

Temperatur	Druck mm	Dichte	Zersetzungs- grad pCt.	Unterschied		Quotient
				der Tempe- ratur	des Zerset- zungsgrads	
— 1°	153	2.87	10.8	21.8	18.5	0.9
20.8	153.5	2.46	29.3			
10.5	163	2.73	16.5	11	17.2	1.6
21.5	161	2.38	33.7			
14.5	175	2.63	20.9	2.3	3.8	1.7
16.8	172	2.55	24.7			
17.5	172	2.52	26.2	0.7	1.5	2.1
1	138	2.84	11.9	17.5	17.9	1.0
18.5	136	2.45	29.8			
22.5	136.5	2.35	35.3	4	5.5	1.4

Bei gleichem Druck nehmen die auf Temperaturerhöhungen um gleich viel Grade bezogenen Zersetzungs- und Zersetzungsgrade mit steigender Temperatur zu, wie in jeder der beiden letzten Gruppen von je drei Beobachtungen die Quotienten der Zersetzungsunterschiede durch die Temperaturunterschiede erkennen lassen. Dieses Verhalten entspricht dem oben erwähnten, allgemeinen Gesetz des Dissociationsgangs, da in den vorliegenden Fällen die Zersetzungstemperatur, welche 50 pCt. zersetzter Verbindung zeigen würde, noch nicht erreicht ist.

Gleiche Zersetzungsgrade.

Temperatur	Druck mm	Zersetzungs- grad pCt.	Unterschied		Quotient
			der Tem- peratur	des Drucks	
D. u. Tr. 26.7° 16	755.5 ¹⁾ 228.5	19.96 20.0	10.7	527	49
D. u. Tr. 35.4 16.8	755.5 172	25.65 26.2	18.6	583.5	31.3
D. u. Tr. 39.8 20.8	755.5 153.5	29.23 29.3	19	602	31.7
D. u. Tr. 39.8 18.5	755.5 136	29.23 29.8	21.3	619	29
D. u. Tr. 49.6 22.5	755.5 101	40.0 39.0	27.1	654.5	24.2

Mit der Annäherung an die Zersetzungstemperatur, an die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, vergrössert sich der Einfluss einer gleichen Druckänderung auf die Zersetzung im Vergleich zu demjenigen der Temperaturänderung, wie die obigen Quotienten der Druckunterschiede durch die Temperaturunterschiede zu ersehen gestatten.

Auf die hervorgehobenen Regelmässigkeiten möchten sich die Schlussfolgerungen aus der mitgetheilten Versuchsreihe zu beschränken haben. Ein in mathematischer Form einfach ausdrückbares, allgemein giltiges Gesetz der Abhängigkeit des Zersetzungsgrads vom Druck dürfte vorläufig auch von umfassenderen Beobachtungen fast ebenso wenig zu erwarten sein, wie bis jetzt ein solches für die Abhängigkeit des Siedepunkts vom Druck erkannt ist.

Giessen, November 1878.

538. Edgar J. Smith: Ueber die elektrolytische Bestimmung des Cadmiums.

(Eingegangen am 21. November.)

Nach einer kürzlichen Mittheilung von J. W. Clarke (diese Berichte XI, 1409) lässt sich das Cadmium nicht auf elektrolytischem Wege quantitativ bestimmen, weil dasselbe aus ammoniakalischer Lösung schwammförmig gefällt wird.

Als meine Aufmerksamkeit auf diese Angabe gelenkt wurde, fiel mir ein, dass sich vielleicht ein günstigeres Resultat erzielen liesse,

¹⁾ Deville und Troost erwähnen nur, dass während ihrer Versuche das Barometer zwischen 747 mm und 764 mm geschwankt habe. Deshalb ist für die vorliegende Vergleichung der mittlere Druck von 755.5 mm für alle Versuche angenommen worden.