

Nun hat C. Böttinger¹⁾ durch Erhitzen von Pyrogallol mit rauchender Salzsäure auf 160—180° einen intensiv schwarzen Stoff erhalten, den er als Pyrogallolanhydrid bezeichnet und welcher die Zusammensetzung $C_{24}H_{14}O_7$ besitzt. So viel ich bis jetzt zu beurtheilen vermag, ist dieser Körper verschieden von dem von mir erhaltenen. Mit den Versuchen, die Natur des letzteren aufzuklären und womöglich den Diphenylendiäther selbst darzustellen, bin ich beschäftigt und hoffe ich bald darüber berichten zu können.

226. M. Bodenstein und Victor Meyer: Ueber die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Während der zeitliche Verlauf chemischer Reactionen, welche sich in Lösungen vollziehen, in zahlreichen Fällen mit grosser Exactheit hat verfolgt werden können, ist dies für die Umsetzung gasförmiger Stoffe mit meist unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden. Den einzigen Fall, in welchem die Reaction eines Gasgemisches einen regulären zeitlichen Verlauf hat erkennen lassen, bildet, wie vor 36 Jahren, so auch bis heute noch das von Bunsen und Roscoe untersuchte Chlorknallgas. Die äusserst einfache Gesetzmässigkeit, zu welcher die beiden Forscher in ihrer classischen Untersuchung gelangten, ist ebenso bekannt, wie die unermesslichen Schwierigkeiten, die sie zur Erreichung ihres Zieles überwinden mussten. Van 't Hoff²⁾, sowie Victor Meyer in Gemeinschaft mit Krause und Askenasy³⁾, haben später langwierige und umfangreiche Versuchsreihen angestellt, um den zeitlichen Verlauf der Reaction bei langsamer Verbrennung von Knallgas zu ermitteln, aber wie bekannt, völlig regellose Zahlen erhalten, die sie zu der Ansicht führten, dass beim Erhitzen von Gasgemischen die Gefässwände einen durchgreifenden Einfluss auf den Verlauf der Umsetzungen ausüben, welcher in jedem einzelnen Falle verschieden ausfällt und keine Regelmässigkeit zur Erscheinung kommen lässt. Auch Bunsen und Roscoe konnten die bestehende Gesetzmässigkeit nur in dem besonders günstigen Fall constatiren, dass dieselbe Chlorknallgasprobe in demselben Glasgefässe längere Zeit belichtet und die Menge des gebildeten Chlorwasserstoffs zeitlich verfolgt wurde. Dass auch diese einfachste und zu Messungen sehr geeignete Reaction nur gerade unter diesen Bedingungen eine Regel-

¹⁾ Ann. d. Chem. 202, 280.

²⁾ Etudes de dynamique chimique Amsterdam 1884, Seite 50ff.

³⁾ Ann. d. Chem. 264, 85 und 269, 85.

mässigkeit erkennen lässt, ergibt sich aus Versuchen, welche im hiesigen Laboratorium Hr. Fr. Lühn auf Veranlassung des Einen von uns ausgeführt hat: Chlorknallgas, welches genau nach der Vorschrift von Bunsen und Roscoe bereitet war, wurde nach der von V. Meyer, Krause und Askenasy angewandten Methode in längliche Kugeln mit capillaren Stielen gefüllt, welche es 11 Tage und Nächte durchströmte, bevor man sie abschmolz. Bei den Versuchen wurden alle die umständlichen und subtilen Reinigungs- und Vorsichtsmaassregeln angewandt, wie sie sich aus Bunsen und Roscoe's Arbeit sowie aus der von V. Meyer, Krause und Askenasy ergeben.

Trotzdem verhalten sich zwei so in ganz gleichartiger Weise hergestellte Chlorknallgasproben gegen das Licht zeitlich völlig irregulär. Dieselben wurden, auf einer rotirenden Scheibe befestigt, gleichzeitig dem Licht einer leuchtenden, mit durchlochtem Schirm versehenen Flamme ausgesetzt: die Mengen des in gleicher Zeit bei demselben Versuch gebildeten Chlorwasserstoffes waren gänzlich verschieden und stimmten bei den meisten Versuchen ebensowenig überein, wie dies bei van 't Hoff's und V. Meyer's Arbeiten mit Knallgas der Fall war. —

Der lebhafteste Wunsch, eine Gasreaction zu finden, welche einen zeitlich verfolgbaren, gesetzmässigen Verlauf nimmt, hat uns veranlasst, eine Umsetzung zu untersuchen, welche, abweichend vom Knallgas, auf einer umkehrbaren Reaction beruht, und daher einem Gleichgewichtszustande zustrebt, der durch Einwirkung störender Umstände in keiner Weise beeinflusst werden kann.

Wir wählten das Jodwasserstoffgas. Die umfangreiche Untersuchung, welche wir gemeinsam begonnen, und welche in ihren Einzelheiten von M. Bodenstein allein weiter geführt wird, soll von diesem nach ihrer Vollendung ausführlich veröffentlicht werden. Heute mag nur in grossen Zügen über den Zweck und die wesentlichsten Ergebnisse derselben berichtet werden.

Dass die Zersetzung des Jodwasserstoffes in der Hitze ein umkehrbarer Process ist, dass also Jod und Wasserstoff sich beim Erhitzen mit einander verbinden, ist zwar längst bekannt, aber doch wohl den meisten Chemikern nicht ganz geläufig.

Wir selbst waren bei Beginn der Versuche überrascht zu sehen, in welchem reichlichem Maasse Jod und Wasserstoff durch blosses Erhitzen — ohne Platin oder ein sonstiges Condensationsmittel — sich mit einander vereinigen.

Füllt man ein Glasrohr, das etwas Jod enthält, mit Wasserstoff, schmilzt zu, erhitzt im Schwefeldampf und bricht nachher die Spitze des erkalteten Rohres unter Wasser ab, so findet man das Rohr mit reichlichen Mengen Jodwasserstoffgas gefüllt: Da das Volum durch die Vergasung des Jods (als Jodwasserstoff) sich sehr ver-

grössert hat, so findet im ersten Moment stürmisches Hinausdringen von Gasblasen statt, während gleich darauf das Sperrwasser in Folge der Absorption des gebildeten Jodwasserstoffs zurücksteigt¹⁾. —

Das Verhalten des Jodwasserstoffgases in der Hitze ist bekanntlich bereits von Hautefeuille²⁾ und von Lemoine³⁾ untersucht worden. Dem letzteren insbesondere verdanken wir eine sehr ausgedehnte Arbeit über die Grenze der Zersetzung, bezw. über die Gleichgewichtszustände, welchen das Jodwasserstoffgas beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen zustrebt.

Beide Forscher haben auf die Reinheit ihres Gases offenbar keinen grossen Werth gelegt. Während Hautefeuille über die subtile Angelegenheit der Reinigung des Gases sich gar nicht ausspricht, geht aus Lemoine's Bericht hervor, dass derselbe bewusst ein mit erheblichen Mengen Luft vermischtes Gas angewandt hat. Die Menge der Luft bestimmte er quantitativ und suchte dadurch den entstehenden Fehler zu eliminiren. Völlig reiner Jodwasserstoff ist auf sein Verhalten in der Hitze noch nicht geprüft worden. Der zeitliche Verlauf der Reaction ist überhaupt noch niemals Gegenstand der Untersuchung gewesen. So schien es lohnend, ein mit aller erdenklichen Sorgfalt gereinigtes Jodwasserstoffgas in dieser Richtung zu untersuchen.

Es galt also zunächst, reinen Jodwasserstoff zu bereiten, eine Aufgabe, deren Erfüllung im strengsten Sinne schwieriger ist, als wohl gemeinhin angenommen wird.

Aus Jodphosphor dargestelltes Gas enthält immer, auch bei sorgfältigstem Arbeiten, Phosphorverbindungen, die sich auch durch Ueberleiten über gelinde erwärmte Jodkrystalle nicht völlig beseitigen lassen. Wir leiteten daher das Gas in stark gekühltes Wasser, bereiteten so eine rauchende Säure vom specifischen Gewicht etwa 2, und entwickelten aus ihr wieder das Gas durch Erwärmen. Allein auch so waren demselben Spuren von Phosphorverbindungen beigeengt. Wir sind daher auf einen Weg verfallen, der jede andere Verunreinigung als Luft und Feuchtigkeit ausschliesst, die dann ihrerseits nach bekannten Methoden entfernt werden. Die gesammte Menge Jodwasserstoffgas, die wir für unsere Untersuchung brauchten — mehrere Kilogramme im Ganzen — bereiteten wir uns durch Ueberleiten von reinem Wasserstoff und Joddämpfen über erhitzten Platinasbest. Der grösste Theil des Jods (bis 86 pCt.) verbindet sich dabei mit dem Wasserstoff und wird von vorgelegtem

¹⁾ Vergl. übrigens Merz und Holzmann, diese Berichte **22**, I, 869 (1889).

²⁾ Comptes rendus **64**, 608 (1867).

³⁾ Ann chim. phys. **V**, **12**, 145 (1877).

gekühltem Wasser absorbirt, nachdem der unverbunden mitgeführte Antheil durch geeignete Condensation entfernt ist. Es resultirt eine stark rauchende Säure, aus der bei jedesmaligem Bedarf durch gelindes Erwärmen das Gas entwickelt wurde. Das letztere wurde mittels Phosphorsäureanhydrids von der Feuchtigkeit, vom Jod mit rothem Phosphor befreit, der, wenn er frei von gelbem Phosphor und phosphoriger Säure angewandt wird, keine Phosphorverbindungen mehr in das Gas gelangen lässt.

Der ganze, zur Füllung der Versuchsgefässe verwandte Apparat bestand, wie bei den Versuchen von V. Meyer, Krause und Askensy, ausschliesslich aus Glasteilen, deren Verbindung durch Schliffstücke oder Anschmelzen bewirkt war. Die benutzten Versuchsgefässe waren die bekannten länglichen Kugeln, deren 24, an einen Capillarstiel geschmolzen, immer auf einmal gefüllt wurden. Um jede Spur von Luft auszuschliessen, wurde durch den Gesamtpapparat zunächst etwa 20 Stunden lang Wasserstoff geleitet, unter zeitweiligem Erhitzen der Kugeln bis nahe zum Glühen: dadurch wurde auch die adhärende Luft durch Wasserstoff ersetzt, der dann seinerseits mit Jodwasserstoff verdrängt wurde. Man erreichte so, dass jene minimalen, direct nicht mehr nachzuweisenden Verunreinigungen der Gase, die gewöhnlich aus Luft bestehen, in unserem Falle nur Wasserstoffspuren waren, welche jedenfalls einen störenden Einfluss, wie ihn die oxydirende Luft zeigt, nicht mehr ausüben können. Den Schluss der Füllung bildete das Abschmelzen der Capillaren, in denen sich dabei, infolge ihres geringen Calibers, nur eine verschwindende Menge Jod abschied.

Eine grosse Anzahl völlig gleichartig hergestellter, gleichgrosser und gleichgeformter zugeschmolzener Glasröhren mit reinem trockenem Jodwasserstoff stand uns nun zu unseren Messungen zur Verfügung. Diese wurden derart ausgeführt, dass die Kugeln eine bestimmte Zeit lang im Dampf constant siedender Körper erhitzt, und nach dem Erkalten über einem wässrigen Absorptionsmittel geöffnet wurden. Die Bestimmung des unabsorbirt bleibenden Wasserstoffs — durch Wägung gleicher Flüssigkeitsvolumina, wie bei den Knallgasarbeiten — ergab die Menge des zersetzten Jodwasserstoffs. Als Absorptionsmittel diente ausgekochte luftfreie Kalilauge von etwa 1,28 specif. Gew., in der Wasserstoff so gut wie völlig unlöslich ist, ohne dass sie mit der gewöhnlich verwendeten gesättigten Kochsalzlösung die Eigenschaft theilt, durch Abscheidung fester Substanz die Capillaren zu verstopfen.

¹⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte 23, 3314; V. Meyer und Krause Ann. d. Chem. 264, 85.

Mit Hülfe dieser Kugeln stellten wir nun zunächst die Lichtempfindlichkeit auch unseres reinsten Jodwasserstoffs fest. Bezügliche Versuche sind bisher wohl stets mit lufthaltigem Gas angestellt worden, während aus Vorlesungsversuchen bekannt ist, dass ein mit relativ grösserer Sorgfalt von Luft befreiter Jodwasserstoff weit weniger empfindlich ist als stark lufthaltiger. Indess auch unser, jedenfalls möglichst luftfreies Gas erwies sich lichtempfindlich: einige Kugeln wurden während der Sommermonate auf dem Dach des Laboratoriums aufgestellt; sie füllten sich allmählich mit grossen glänzenden Jodkrystallen. Die Bestimmung einzelner ergab:

nach 10 sehr sonnenhellen Tagen waren . 58 pCt.
 nach Verlauf des Sommers 99 «

des vorhanden gewesenen Jodwasserstoffs zersetzt. Es zeigte sich also ein langsamer, aber fast vollständiger Zerfall.

Demgemäss mussten die systematisch durchgeführten Erhitzungsversuche unter Ausschluss des Lichts angestellt werden. Auch Füllung und Aufbewahrung der Kugeln geschah im Dunkeln. Hierbei zeigte sich, dass bei 180° unser reines Gas jedenfalls nur in enorm langsamer Weise zersetzt wird: eine Erhitzung im Anilindampf von einem Tage liess nicht die geringste, eine solche von 100 Stunden nur eine minimale Zersetzung (0,0040 und 0,0046 der Gesamtmenge) erkennen. Demnach bedarf die Angabe der Lehrbücher, der Zerfall beginne bei 180°, einer erheblichen Einschränkung; in den gewöhnlich für die Erhitzung verwendeten Zeiträumen ist ein Zerfall nicht zu bemerken und der bisher beobachtete wohl nur auf die Oxydation durch beigemengten Luftsauerstoff zurückzuführen.

Eine bestimmte Temperatur der beginnenden Zersetzung, wie sie die Lehrbücher angeben, giebt es überhaupt aller Wahrscheinlichkeit nach nicht. Der Unterschied zwischen höheren Wärmegraden und tieferen besteht nur darin, dass die Reactionen in der Wärme schnell, bei niederer Temperatur langsam vor sich gehen, so langsam eben, dass sie in den der Beobachtung zur Verfügung stehenden Zeiträumen sich gar nicht abzuspielden scheinen. Versuche, diese Anschauung experimentell zu stützen, sind im Gange, aber ihrer langen Dauer zufolge noch nicht abgeschlossen. —

I. Gleichgewichtsbestimmungen.

Bei höheren Temperaturen dagegen wird der Gleichgewichtszustand in Zeiträumen erreicht, die der Untersuchung bequem zugänglich sind. Daher machte es im Allgemeinen keine sonderlichen Schwierigkeiten, sie festzustellen. Wir haben das zunächst für die Temperatur des siedenden Schwefels ausgeführt, also für etwa 448°. Es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

Zeit der Erhitzung	Relative Menge zersetzer Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
2 Std. 24 Min. . .	0.2146	- 0.0004
	0.2176	+ 0.0026
	0.2176	+ 0.0026
3 Stunden . . .	0.2166	+ 0.0016
	0.2106	- 0.0044
4 Stunden . . .	0.2143	- 0.0007
	0.2138	- 0.0012
	0.2147	- 0.0003
Mittel	0.2150	

Wir dehnten später unsere Untersuchung aus auf die Bildung des Jodwasserstoffs aus seinen Elementen. Es schien dabei anfangs sehr schwierig, genau äquivalente Mengen von festem Jod und von Wasserstoffgas in Röhren einzuschmelzen. Dies gelang indess schliesslich vollkommen: Glasröhren von etwa 30 ccm Inhalt, deren Volum genau bestimmt war, wurden mit der erforderlichen in ein Schmelzpunktsröhrchen eingepressten Jodmenge beschickt. Sie wurden dann mit reinstem Wasserstoff gefüllt, und nachdem letzterer auf eine halbe Atmosphäre verdünnt war, beiderseits zugeschmolzen. Die Verdünnung war nothwendig, um die freien Elemente nach Verdampfung des Jods unter gleichen Versuchsbedingungen in die Reaction eintreten zu lassen, wie den fertigen Jodwasserstoff.

Diese Versuche müssen dem Begriff der inversen Reactionen zufolge zu demselben Gleichgewichtszustand führen, wie die vom Jodwasserstoff ausgehenden: Die erhaltenen Zahlen zeigen in befriedigender Weise diese Uebereinstimmung.

Zeit der Erhitzung		Gebildeter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel	frei gebliebene Elemente
Stunden	Minuten			
1	10	0.7925	+ 0.0029 -	0.2075
1	10	0.7852	- 0.0052 +	0.2148
1	20	0.7776	- 0.0120 +	0.2224
2	—	0.7864	- 0.0032 +	0.2136
2	—	0.7913	+ 0.0017 -	0.2087
3	—	0.7956	+ 0.0060 -	0.2044
8	—	0.7986	+ 0.0090 -	0.2014
Mittel		0.7896		0.2104

Gefunden also:

durch Zersetzung: 0.2150 } freie Elemente im Schwefeldampf.
durch Bildung: 0.2104 }

Die nächste Temperatur, für die wir das Gleichgewicht bestimmten, war die des siedenden Retens, nach R. Schweitzer's¹⁾ im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen 394^o. Die Zersetzungsversuche — Bildungsversuche wurden nicht angestellt — gaben:

Zeit der Erhitzung	Zersetzte Menge Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
24 Stunden	0.1989	+ 0.0032
	0.1950	— 0.0007
	0.1940	— 0.0017
30 Stunden	0.1935	— 0.0022
	0.1971	+ 0.0014
	0.1958	+ 0.0001
Mittel	0.1957	

Im Quecksilberdampf — 350^o — erhielten wir folgende Zahlen.

Zersetzung.

Zeit der Erhitzung	Zersetzte Menge Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
96 Stunden. . .	0.1749	+ 0.0018
	0.1712	— 0.0019
	0.1727	— 0.0004
	0.1690	— 0.0041
120 Stunden. . .	0.1724	— 0.0007
	0.1770	+ 0.0039
	0.1720	— 0.0011
	0.1669	— 0.0062
200 Stunden. . .	0.1773	+ 0.0042
	0.1713	— 0.0018
240 Stunden. . .	0.1736	+ 0.0005
400 Stunden. . .	0.1792	+ 0.0061
Mittel .	0.1731	

Bildung:

(Vorläufige Versuche)

Zeit der Erhitzung	Gebildete Menge Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel.	Freie Elemente
96 Stunden . . .	0.8298	+ 0.0036 —	0.1702
120 „ . . .	0.8226	— 0.0036 +	0.1774
Mittel	0.8262		0.1738

Im Diphenylamidampf braucht das Zustandekommen des Gleichgewichts — wie einige hier nicht wiederzugebende Versuche und Be-

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 193.

rechnungen ergaben — etwa 2000 Stunden. So lange kann man die Glaskugeln nicht erhitzen, sie zerspringen. Wir gelangten aber durch einen Kunstgriff dazu, trotzdem dies Gleichgewicht zu bestimmen, indem wir durch Erhitzen im Schwefeldampf durch 35 oder 40 Minuten etwa 0.15 Jodwasserstoff zersetzten — siehe unten bei den Zeitversuchen — und danach die so behandelten Kugeln verschieden lange in Diphenylamindampf hingen. Die übereinstimmenden Zahlen bei verschiedener Dauer der Erhitzung beweisen, dass das Gleichgewicht erreicht ist. Die Zahlen sind:

Zersetzung:

Erhitzung im Schwefel Minuten	Erhitzung im Diphenylamin- dampf Stunden	Zersetzte Menge Jod- wasserstoff	Abweichung vom Mittel
40	300	0.1675	+ 0.0006
		0.1677	+ 0.0008
35	300	0.1639	— 0.0030
		0.1669	± 0.0000
35	400	0.1656	— 0.0013
		0.1676	+ 0.0007
		0.1688	+ 0.0019
Mittel		0.1669	

In Verfolgung der vorher bei 448°, 395° und 350° für die Gleichgewichte erhaltenen Zahlen 0.2150; 0.1957; 0.1731 hatten wir erwartet etwa 0.1550 für Diphenylamin zu finden: wir fanden aber eine Zahl, die von der für Quecksilber gefundenen nur sehr wenig abweicht: eine Erwägung thermochemischer Natur erklärt diese Erscheinung. Jodwasserstoff ist bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur eine endothermische Verbindung, seine Bildungswärme ist negativ, nach Thomson bei 18° — 6100 Calorien; daraus nun, dass die Zersetzung bei höheren Wärmegraden (350—448°) mit steigender Temperatur zunimmt, folgt (van 'tHoff's »principe de l'équilibre mobile« in den Etudes de dynamique chimique Amsterdam 1884, S. 161), dass seine Bildungswärme bei diesen Wärmegraden positiv ist. Es muss also eine Temperatur geben, bei der die Bildungswärme = 0 ist, ein Punkt der sich dadurch charakterisirt, dass die Zersetzung dort ein Minimum erreicht. Dieser Punkt liegt nun, nach den Zahlen die wir für die Gleichgewichte erhalten haben, unzweifelhaft zwischen 310° und 350° — wie eine vorläufige Berechnung aus unsern Zersetzungsahlen nach van 'tHoff's Formel ergiebt, bei etwa 324°. Ihn genau durch das Experiment zu

fixiren, sind Versuche im Gange, doch sind dieselben noch nicht zur Mittheilung reif.

Ehe wir nun unsere Untersuchungen über die Gleichgewichtszustände verlassen, scheint es zweckmässig, die von uns erhaltenen Resultate mit denen zu vergleichen, welche Lemoine in der oben citirten Arbeit mitgetheilt hat. Für 310° hat Lemoine —, für 265° haben wir keine Versuche angestellt; es bleiben also nur die Zahlen für 350° und 448° zum Vergleich; ihre Zusammenstellung ergibt:

Zersetzte Menge	Lemoine	Unsere Arbeit.
im Schwefeldampf	0.255	0.2150
» Quecksilberdampf	0.185	0.1731

Bei Lemoine haben wir nur die Zahlen berücksichtigt, die er unter gleichen Druckverhältnissen erhielt, wie die, mit denen wir operirten; bei unserer Arbeit nur die aus den Zersetzungsversuchen gewonnenen, weil unsere Bildungsversuche eben noch nicht viel über das Stadium von Vorversuchen hinausgekommen sind.

II. Messung der Reactionsgeschwindigkeit.

Aus einigen im Verlauf dieser Arbeit angestellten Versuchen, die nicht bis zum Zustandekommen des Gleichgewichts fortgeführt worden waren, hatte sich nun die Wahrscheinlichkeit ergeben, dass das allmähliche Eintreten des letzteren ganz regelmässig vor sich geht. Diese Beobachtung veranlasste uns, eine experimentelle Verfolgung des Gegenstandes in Angriff zu nehmen; der Versuch hat unsere Erwartungen erfüllt: zu unserer Freude zeigte sich, — im Gegensatz zu den Ergebnissen der Knallgasversuche, — dass zwei Kugeln, in gleicher Art gleich lange erhitzt, immer das gleiche Resultat lieferten. Die Gesetzmässigkeit der Reaction ist unverkennbar, wenn sie auch freilich nicht mit der ausserordentlichen Schärfe zu Tage tritt, wie bei den meisten bisher untersuchten Reactionen in verdünnten Lösungen.

Die zu erwartende Gesetzmässigkeit leiteten wir ab nach van 't Hoff's oben citirten »Etudes« und nach der sich ihnen anschliessenden Darstellung, die Nernst in Dammer's »Handbuch der anorganischen Chemie« (in den Kapiteln von der chemischen Statik und chemischen Kinetik) giebt.

Sie wird ausgedrückt durch die Formeln:

Zersetzung:

$$\frac{dx}{dt} = C \cdot (1 - x)^2 - C' \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^2$$

Bildung:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C' \cdot \left(\frac{1-x}{2}\right)^2 - Cx^2.$$

$\frac{dx}{d\vartheta}$ ist die im Zeitelemente $d\vartheta$ zersetzte bzw. gebildete Menge Jodwasserstoff, also die Geschwindigkeit der Reaction in jedem Augenblick; C die Geschwindigkeitsconstante der Zersetzungs-, C' diejenige der Bildungsreaction; x die zersetzte, beziehentlich gebildete Menge Jodwasserstoff. Integriert und nach C und C' aufgelöst nehmen die Formeln folgende Form an¹⁾:

$$\text{Zersetzung: } C = \frac{\log \left(\frac{x - \frac{1}{1 - \sqrt{v/4}}}{x - \frac{1}{1 + \sqrt{v/4}}} \cdot \frac{1 - \sqrt{v/4}}{1 + \sqrt{v/4}} \right)}{0.4343 \cdot \sqrt{v} \cdot \vartheta}$$

$$\text{Bildung: } C' = \frac{\log \left(\frac{x - \frac{1}{1 - \sqrt{4u}}}{x - \frac{1}{1 + \sqrt{4u}}} \cdot \frac{1 - \sqrt{4u}}{1 + \sqrt{4u}} \right)}{0.4343 \cdot \sqrt{u} \cdot \vartheta}$$

v ist $= \frac{C'}{C}$, $u = \frac{C}{C'}$, Grössen, deren Werth sich aus dem für die betreffende Temperatur herstellenden Gleichgewichtszustande ergeben. Die Werthe rechts sind demnach ausser x und ϑ für jede Temperatur constant, daher ist die Rechnung mit den Formeln viel einfacher als es zunächst den Anschein hat. Vollziehen sich nun Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff nach diesem Gesetz, so muss einerseits C und C' aus verschiedenen Versuchen berechnet, constante Werthe darstellen, andererseits zwischen beiden die Beziehung bestehen:

$$C' = vC \text{ oder } C = uC'.$$

Wir geben hier die Tabellen unserer Zersetzungs-Versuche; die über Bildung sind noch nicht zahlreich genug angestellt, dass sich eine Wiedergabe lohnte, doch lassen die bisher durchgeführten Versuche eine befriedigende Erfüllung jener Anforderungen erkennen.

Zersetzung im Schwefeldampf Reihe I. Barometer beim Kochen 751—753.

¹⁾ Für gütige Hülfeleistung bei den mathematischen Deductionen sind wir Hrn. Dr. Max Weber in Heidelberg zu grossem Dank verpflichtet.

Zeit der Er- hitzung ∅ Minuten	Zersetzte Menge x		Berechnete C.
	einzelne Versuche	Mittel	
10	0.0490 0.0410	0.0450	0.00476
20	0.0916 0.0956 0.0947	0.0906	522
30	0.1298 0.1309 0.1302	0.1303	561
40	0.1618 0.1423 0.1654	0.1568	572
50	0.1786 0.1633 0.1773	0.1730	551

Reihe II. Barometer beim Kochen 744—747.

Zeit der Er- hitzung ∅ Minuten	Zersetzte Menge x		Berechnete C.
	einzelne Versuche	Mittel	
10	0.0442 0.0446 0.0404	0.0431	0.00455
20	0.0840 0.0898 0.0874	0.0871	500
30	0.1238	0.1238	521
40	0.1501 0.1440 0.1431	0.1457	492
50	0.1700 0.1656 0.1683	0.1680	517
60	0.1844 0.1790 0.1766	0.1800	502
70	0.1908 0.1904 0.1920	0.1910	508
80	0.1972 0.1986 0.2000	0.1986	512

Reihe III. Barometer beim Kochen 753—754.

Zeit der Er- hitzung ∅ Minuten	Zersetzte Menge x		Berechnete C.
	einzelne Versuche	Mittel	
10	0.0489	0.0484	0.00515
	0.0498		
	0.0464		
20	0.0936	0.0917	530
	0.0962		
	0.0854		
30	0.1270	0.1315	568
	0.1336		
	0.1340		
40	0.1576	0.1571	568
	0.1624		
	0.1513		
50	0.1806	0.1771	580
	0.1768		
	0.1738		
60	0.1856	0.1878	563
	0.1821		
	0.1958		
70	0.1986	0.1963	558
	0.1962		
	0.1940		
80	0.2030	0.2043	586
	0.2068		
	0.2030		

Zersetzung im Quecksilberdampf.

Zeit der Erhitzung		Zersetzte Menge x		Berechnete C.
Stunden =	∅ Minuten	einzelne Versuche	Mittel	
12	720	0.0536	0.0522	0.0000784
		0.0504		
		0.0527		
		0.0522		
12	720	0.0516	0.0519	782
		0.0526		
12	720	0.0493	0.0492	734
		0.0491		
12	720	0.0429	0.0432	637
		0.0429		
		0.0443		
		0.0425		
24	1440	0.0888	0.0890	735
		0.0892		

Zeit der Erhitzung		Zersetzte Menge x		Berechnete C.
Stunden =	⊘ Minuten	einzelne Versuche	Mittel	
36	2160	0.1192	0.1181	734
		0.1188		
		0.1164		
48	2880	0.1444	0.1400	756
		0.1370		
		0.1387		
60	3600	0.1528	0.1550	791
		0.1571		
60	3600	0.1614	0.1562	818
		0.1579		
		0.1580		
		0.1525		
60	3600	0.1490	0.1513	734
		0.1526		
		0.1525		
		0.1522		
72	4320	0.1571	0.1584	711
		0.1597		

Zersetzung im Diphenylamindampf.

Zeit der Erhitzung		Zersetzte Menge x		Berechnete C.
Stunden =	⊘ Minuten	einzelne Versuche	Mittel	
57.17	3430	0.0094	0.0103	0.00000303
		0.0100		
		0.0123		
		0.0094		
212	12720	0.0372	0.0359	296
		0.0362		
		0.0342		
400	24000	0.0733	0.0730	347
		0.0720		
		0.0736		
600	36000	0.0978	0.0965	331
		0.0965		
		0.0965		
		0.0950		

Die zur Berechnung verwendeten Mittelwerthe sind natürlich immer nur aus gleichzeitig angestellten Versuchen genommen.

Die Schwankungen in den Werthen der C sind immer unregelmässig über die Tabellen vertheilt; sie sind daher auf Versuchsfehler zurückzuführen, deren grösster wohl in der nicht völlig erreichten Constanz der Temperatur besteht; auch schwankende Barometerstände ändern die Siedepunkte der kochenden Körper nicht unerheblich.

Bei der enormen Steigerung nun, welche die Reactionsgeschwindigkeiten in einem ziemlich kleinen Temperaturintervall (310—448°) erleiden, kann eine Steigerung der Temperatur um 1° schon sehr merkliche Verschiebung der betreffenden C bewirken: Daher die Verschiedenheit der C für die verschiedenen Reihen der Schwefelversuche, die an drei verschiedenen Tagen ausgeführt wurden, daher die grossen Unterschiede der C im Quecksilberdampf, deren grösster und kleinster Werth, zufällig aus Versuchen derselben Füllung herrührend, der eine durch Kochen bei 738, der andere bei im Mittel 760 mm Barometerstand erreicht ist.

Wir haben also in der Zersetzung des Jodwasserstoffs eine Umsetzung, die einem exacten Studium endlich einmal ein Beispiel einer völlig regelrecht verlaufenden Gasreaction darbietet.

Dass die Untersuchung der entgegengesetzten Reaction das gleiche Resultat liefern wird, davon haben uns einige Vorversuche jetzt schon überzeugt. Nach Abschluss der bezüglichen Untersuchungen gedenken wir noch einige, allerdings weniger ausgedehnte Versuchsreihen über die Einwirkung wechselnder Drucke auf die Geschwindigkeiten und das Gleichgewicht anzustellen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

227. W. Pukall: Ueber Thonfilter, ihre Eigenschaften und ihre Verwendung in chemischen und bakteriologischen Laboratorien.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Jedermann weiss, dass aus plastischen Thonen geformte, schwach gebrannte Gegenstände in hohem Grade die Fähigkeit besitzen, Gase und Flüssigkeiten theils in sich aufzunehmen, theils durch ihre Wände hindurchzulassen. Diese Eigenschaft des so behandelten Thons erfährt seit alter Zeit mancherlei Benutzung. Ich erinnere nur an die Filtration oder die Abkühlung des Wassers, oder beides zugleich in heissen Zonen mit Hilfe poröser Thontöpfe, an das Verfahren des Ueberfangens der Geschirre mit Glasur in der keramischen Industrie, an den Gebrauch von porösen Thonzellen bei galvanischen Elementen, von Thontellern zum Trockensaugen von Niederschlägen in chemischen Laboratorien und endlich an die Verwendung des porösen gebrannten Thons zur Herstellung von Filtern mehr moderner Art zum Zwecke der Reinigung des Trinkwassers von allerlei schädlichen und verunreinigenden Stoffen. Um die Durchlässigkeit des Thons noch zu erhöhen, setzte man dem rohen plastischen Material noch allerlei Stoffe zu, die beim Brennen verschwinden und Hohlräume zurücklassen,