

Über die Dissociation der Gase bei constantem Druck und bei Überschuss eines der Dissociationsproducte

von

Dr. Rud. Wegscheider.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1899.)

I. Theoretisches.

Die meisten chemischen Reactionen vollziehen sich in Wirklichkeit bei (annähernd) constantem Druck. Es scheint mir daher nicht überflüssig, auf eine einfache Beziehung aufmerksam zu machen, die bei constantem Druck und constanter Temperatur für den Einfluss des Überschusses eines der Dissociationsproducte bei Gasen gilt, deren Moleküle durch Dissociation in je zwei einfachere Moleküle zerfallen.

Für die Betrachtung der Reactionen bei constantem Druck verwendet man am einfachsten die numerischen¹ Concentrationen, die ich zum Unterschiede von den gewöhnlich verwendeten räumlichen Concentrationen mit κ bezeichnen will

und die definirt sind durch $\kappa_1 = \frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2 + \dots}$, wo μ_1, μ_2 u. s. w. die Mengen der vorhandenen Stoffe in Gramm-Molekülen bedeuten.

Beim Gleichgewicht ist $\log K_x = \Sigma n \log \kappa$, wo K_x eine von der Natur der Reaction, von Temperatur und Druck abhängige Constante, n die in der Reactionsgleichung vorkommenden Molekülzahlen bedeutet. Der Index κ bei K_x soll diese Gleichgewichtsconstante von der gewöhnlichen, auf die räumlichen

¹ Planck, Wied. Ann., 32, 491 (1887).

Concentrationen $\left(c_1 = \frac{\mu_1}{v} \text{ u. s. w.}\right)$ bezüglichen und daher mit K_c zu bezeichnenden unterscheiden.

Der Vortheil, den die Benützung von K_x bei constantem Druck bietet, beruht darauf, dass $\Sigma n \log x$ nur die Massen enthält und dass daher bei gegebenen Massen das Gleichgewicht durch K_x (welches den Einfluss der Temperatur und des Druckes auf das Gleichgewicht vollständig enthält) völlig bestimmt ist.

Dagegen ist K_c bei Gasen nur von der Temperatur abhängig. $\Sigma n \log c$ enthält aber auch das Volum, und es sind daher bei gegebenen Massen und gegebenem K_c verschiedene Gleichgewichte je nach dem Drucke möglich (ausgenommen den Fall, dass sich bei der Reaction die Molekülzahl nicht ändert).

Es seien nun bei constantem äusserem Druck und constanter Temperatur μ Gramm-Moleküle eines Gases gegeben, dessen Moleküle durch Dissociation in je zwei Moleküle zerfallen. Die Reaktionsgleichung hat also die Form $A \rightleftharpoons A_1 + A_2$. Der Dissociationsgrad beim Gleichgewichte sei α , d. h. von je einem Gramm-Molekül seien $1 - \alpha$ undissociirt. Die Molekülzahlen sind dann: Undissociirtes Gas $\mu(1 - \alpha)$, Dissociationsproducte $\mu\alpha$ und $\mu\alpha$. Die Summe der Molekülzahlen ist $\mu(1 + \alpha)$, die Gleichgewichtsbedingung

$$K_x = \left[\frac{\mu\alpha}{\mu(1 + \alpha)} \right]^2 \cdot \frac{\mu(1 - \alpha)}{\mu(1 + \alpha)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \quad 1)$$

Daraus folgt

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_x}{K_x + 1}} \quad 1a)$$

Nun sollen bei unverändert bleibendem äusserem Druck und unveränderter Temperatur μ_1 Moleküle des einen Dissociationsproductes beigemischt werden. Der Dissociationsgrad beim Gleichgewicht sei nunmehr α_1 . Die Molekülzahlen sind: Undissociirtes Gas $\mu(1 - \alpha_1)$, Dissociationsproducte $\mu\alpha_1$ und $\mu_1 + \mu\alpha_1$, die Summe der Molekülzahlen $\mu_1 + \mu(1 + \alpha_1)$. Die Gleichgewichtsbedingung ist:

$$K_x = \frac{\mu\alpha_1}{\mu_1 + \mu(1 + \alpha_1)} \cdot \frac{\mu_1 + \mu\alpha_1}{\mu_1 + \mu(1 + \alpha_1)} : \frac{\mu(1 - \alpha_1)}{\mu_1 + \mu(1 + \alpha_1)}$$

oder

$$K_x = \frac{\alpha_1(\mu_1 + \mu\alpha_1)}{(1 - \alpha_1)[\mu_1 + \mu(1 + \alpha_1)]} \quad 2)$$

Daraus folgt unter Berücksichtigung der Gleichung 1a)

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= -\frac{\mu_1}{2\mu} + \sqrt{\frac{\mu_1^2}{4\mu^2} + \frac{K_x}{1 + K_x} \cdot \frac{\mu + \mu_1}{\mu}} = \\ &= -\frac{\mu_1}{2\mu} + \sqrt{\frac{\mu_1^2}{4\mu^2} + \frac{\mu + \mu_1}{\mu} \alpha^2}. \quad 2b) \end{aligned}$$

Das Minuszeichen vor der Wurzel kommt nicht in Betracht, weil α_1 nicht negativ sein kann.

Für einen sehr grossen Überschuss des einen Dissociationsproductes ($\mu_1 = \infty$) geht Gleichung 2) über in

$$K_x = \frac{\alpha_\infty}{1 - \alpha_\infty}, \quad 3)$$

wo α_∞ den Dissociationsgrad bei sehr grossem Überschuss des einen Dissociationsproductes bedeutet. Aus Gleichung 1) und 3) folgt $\alpha^2 : (1 - \alpha^2) = \alpha_\infty : (1 - \alpha_\infty)$ oder

$$\alpha_\infty = \alpha^2. \quad 4)$$

Bei gleichem äusserem Druck und gleicher Temperatur ist der Dissociationsgrad bei unendlich grossem Überschuss des einen Dissociationsproductes gleich dem Quadrat des Dissociationsgrades bei Abwesenheit eines Überschusses.

Multipliziert man beide Seiten der Gleichung 2) mit dem Nenner der rechten Seite und differenziert bei constantem μ , so ergibt sich unter Berücksichtigung von 1a):

$$\frac{d\alpha_1}{d\mu_1} = -\frac{\alpha_1 - \frac{K_x}{K_x + 1}}{\mu_1 + 2\alpha_1\mu} = -\frac{\alpha_1 - \alpha^2}{\mu_1 + 2\alpha_1\mu}.$$

$\frac{d\alpha_1}{d\mu_1}$ kann nur Null werden, wenn $\alpha^2 = \alpha_1$. Das ist nach Gleichung 4) der Fall, wenn μ_1 unendlich wird. α_1 hat also für endliche μ_1 kein Maximum oder Minimum, beziehungsweise der Differentialquotient wechselt sein Zeichen nicht, so lange μ_1 endlich ist. Da $\alpha^2 < \alpha$, folgt:

Wenn Druck und Temperatur constant sind, sinkt der Dissociationsgrad mit wachsendem Überschusse des einen Dissociationsproductes bis zu einem Grenzwerthe, der dem Quadrat des Dissociationsgrades bei Abwesenheit eines Überschusses gleich ist. Bei constantem äusserem Druck überwiegt also immer die dissociationshemmende Wirkung des Überschusses gegenüber der dissociationsfördernden Herabminderung des Partialdruckes des in Dissociation begriffenen Gases. Es ist aber bei constantem Druck nicht möglich, durch Zuführung eines Überschusses eines der Dissociationsproducte die Dissociation auf einen zu vernachlässigenden Betrag herabzudrücken, wenn nicht der Dissociationsgrad der reinen Verbindung unter gleichen Umständen einen ziemlich kleinen Werth hat.

Verwickeltere Dissociationen. In ähnlicher Weise kann man auch den Einfluss des Überschusses eines der Dissociationsproducte unter constantem Druck bei verwickelteren Dissociationen darstellen; doch sind die Gleichungen für α_1 von höherem als dem zweiten Grade, wenn auf einer Seite der Reaktionsgleichung mehr als zwei Moleküle stehen.

Für den Grenzwert des Dissociationsgrades bei sehr grossem Überschusse des einen Dissociationsproductes findet man $\alpha_\infty = 1$ bei Dissociationen nach der Gleichung $A \rightleftharpoons n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots$, wenn $\Sigma n > n_1 + 1$ oder $n_2 + n_3 + \dots > 1$, wo n_1 sich auf jene Molekelart bezieht, von der ein Überschuss zugesetzt wurde. In diesem Falle wird also die Dissociation bei sehr grossem Überschusse vollständig; die Wirkung des Überschusses verschwindet gegenüber der Herabminderung des Partialdruckes von A .

Im Falle $\Sigma n = n_1 + 1$ lautet die Dissociationsgleichung $A \rightleftharpoons n_1 A_1 + A_2$. Der Fall $n_1 = 1$ ist bereits besprochen. Wenn $n_1 > 1$, also $\Sigma n > 2$, so fällt ein Überschuss von A_2 unter den

eben erwähnten Fall, wo $\alpha_\infty = 1$. Für einen Überschuss von A_1 bekommt α_∞ einen zwischen 0 und 1 liegenden Werth, der aus

$$\frac{\alpha_\infty}{1 - \alpha_\infty} = \frac{n_1^{n_1} \alpha^{n_1+1}}{(1 - \alpha)(1 + n_1 \alpha)^{n_1}}$$

berechnet werden kann.

Bei **Dissociationen im weiteren Sinne** (Reactionsgleichung $n_0 A \rightleftharpoons n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots$) ist $\alpha_\infty = 1$, wenn $n_1 + n_2 + \dots > n_0 + n_1$ oder $n_2 + n_3 + \dots > n_0$ ist, wo n_1 sich wieder auf den Körper bezieht, von welchem ein Überschuss zugesetzt wurde.

Für $n_1 + n_2 + \dots = n_0 + n_1$ ist

$$\left(\frac{\alpha_\infty}{1 - \alpha_\infty} \right)^{n_0} = \left(\frac{n_1}{n_0} \right)^{n_1} \frac{\alpha^{n_1 + n_2 + \dots}}{\left(1 + \frac{n_1}{n_0} \alpha \right)^{n_1} (1 - \alpha)^{n_0}}$$

Für $n_1 + n_2 + \dots < n_0 + n_1$ ist $\alpha_\infty = 0$; ein grosser Überschuss des einen Dissociationsproductes hindert also die Dissociation völlig. Das ist z. B. bei der Dissociation des Jodwasserstoffes der Fall, wo $n_1 = n_2 = 1$, $n_0 = 2$.

Ein Beispiel für beide letzterwähnten Fälle bietet die Dissociation der Kohlensäure dar (Reactionsgleichung $2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{CO}$; $n_0 = 2$, $n_{\text{O}_2} = 1$, $n_{\text{CO}} = 2$).

Ist der Sauerstoff in sehr grossem Überschuss, so ist $n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}} = n_0 + n_{\text{O}_2}$. Es kann also durch Zufuhr von überschüssigem Sauerstoff das Kohlenoxyd nie vollständig verbrannt werden, wenn bei gleicher Temperatur und gleichem Druck das Kohlendioxyd merklich dissociirt ist.

Man hat

$$\left(\frac{\alpha_\infty}{1 - \alpha_\infty} \right)^2 = \frac{\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2}$$

Daraus berechnen sich folgende Werthe für den Dissociationsgrad bei unendlichem Überschusse von Sauerstoff und constantem Druck:

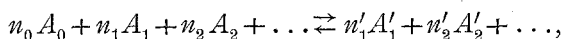
α	0·01	0·1	0·3	0·5	0·7	0·9
α_∞	0·0007	0·024	0·134	0·309	0·543	0·834

Man sieht daraus, dass ein grosser Sauerstoffüberschuss die Dissociation der Kohlensäure um so stärker zurückdrängt, je kleiner sie an sich ist.

Ist das Kohlenoxyd in sehr grossem Überschusse, so ist $n_{O_2} + n_{CO} < n_0 + n_{CO}$; die Dissociation der Kohlensäure bei constantem äusserem Druck wird also durch einen sehr grossen Kohlenoxydüberschuss völlig aufgehoben.

Eine Erweiterung dieser Betrachtungen auf beliebige Gasreactionen ist vorläufig ohne Interesse; es gelten dieselben Regeln, die im folgenden für Lösungen besprochen werden. Bei constant gehaltenem Volum drängt bekanntlich ein Überschuss eines der Dissociationsproducte die Dissociation unter allen Umständen zurück; ein unendlich grosser Überschuss verhindert sie völlig, unabhängig von der Art der Dissociation.

In **Lösungen** gelten natürlich analoge Beziehungen für den Grenzwert der Umsetzung bei unendlich grosser Verdünnung. Es finde bei constanter Temperatur und constantem äusserem Druck die Reaction statt:

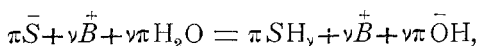


wo A_0 das Lösungsmittel bedeutet und n_0 auch Null sein kann. Wenn kein indifferentes Lösungsmittel da ist, ist der im Überschusse befindliche Bestandtheil als Lösungsmittel zu betrachten.

Unter Einführung der Zeichen $\Sigma n = n_1 + n_2 + \dots$ und $\Sigma n' = n'_1 + n'_2 + \dots$ gelten folgende Sätze:

1. Wenn $\Sigma n' - \Sigma n > 0$, so verläuft die Reaction bei unendlich grosser Verdünnung vollständig.

Ein Beispiel hiefür ist die Hydrolyse von Salzen, wenn entweder die Säure oder die Base sehr schwach ist, also als undissociirt betrachtet werden kann, während das zweite Product der Hydrolyse und das Salz selbst als völlig dissociirt angenommen werden können. Bezeichnet \bar{S} das ν -werthige Säureradical, $\overset{+}{B}$ das π -werthige basische Radical, so ist die Reaktionsgleichung



wenn die Säure als schwach angenommen wird. Es ist $\Sigma n' = \nu + \pi + \nu \pi$, $\Sigma n = \pi + \nu$.

Ein weiteres Beispiel ist die elektrolytische Dissociation, und zwar auch dann, wenn man im Sinne der Anschauungen von Werner¹ die Ionen mit Molekülen des Lösungsmittels verbunden betrachtet, die nicht dissociirten Moleküle dagegen nicht (Reaktionsgleichung für einwerthige Ionen $BS + (m+n)H_2O = \overset{+}{B}.mH_2O + \bar{S}.nH_2O$, $\Sigma n' = 2$, $\Sigma n = 1$).

Ferner gehören hieher die Esterbildung bei Überschuss von Säure oder Alkohol, wo dann der im Überschuss befindliche Bestandtheil als Lösungsmittel zu betrachten ist ($\Sigma n' = 2$, $\Sigma n = 1$), die Dissociation des gelösten N_2O_4 u. s. w.

2. Wenn $\Sigma n' - \Sigma n < 0$, so wird die Reaction durch unendliche Verdünnung vollständig gehemmt.

3. Wenn $\Sigma n' = \Sigma n$, so nähert sich der umgesetzte Bruchtheil unter sonst gleichen Umständen mit steigender Verdünnung einem endlichen (von Null verschiedenen) Grenzwert. Ist ausserdem $n_0 = 0$, betheilt sich also das Lösungsmittel nicht an der Reaction, so ist der umgesetzte Bruchtheil unter sonst gleichen Umständen unabhängig von der Verdünnung.

Beispiele sind die Bildung von Amylthern aus Amylen und Säuren bei Überschuss von Amylen² oder von Säure, die Hydratbildung in wässriger Lösung,³ die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und Basen,⁴ wenn man das Salz als völlig dissociirt, die Säure und Base als undissociirt annehmen darf (Reaktionsgleichung $\pi \bar{S} + \nu \overset{+}{B} + \nu \pi H_2O = \pi SH_\nu + \nu B(OH)_\pi$, $\Sigma n' = \Sigma n = \nu + \pi$), die Umlagerung tautomerer Substanzen in verdünnten Lösungen u. s. w.

Die Sätze 1. und 2. lassen sich auch folgendermassen aussprechen: Wenn eine in verdünnter Lösung verlaufende Reaction mit einer Änderung des osmotischen Druckes verbunden ist, so tritt bei weiterer Verdünnung eine Verschiebung des Gleichgewichtes ein, welche den osmotischen Druck steigert, also im entgegengesetzten Sinne beeinflusst

¹ Zeitschr. für anorg. Chemie, 3, 294 (1893).

² Nernst, Theor. Chem., 2. Aufl., S. 421.

³ Ebendort, S. 430.

⁴ Arrhenius, Zeitschr. für phys. Chemie, 5, 20 (1890).

wie die Verdünnung. Dieser Satz über den Einfluss der Verdünnung auf das Gleichgewicht ist völlig analog den Sätzen über den Einfluss von Temperatur- und Druckänderungen auf das Gleichgewicht.

II. Dissociation des Phosphorpentachlorids bei Gegenwart von Phosphortrichlorid.

Versuche, welche eine genaue Prüfung der vorstehenden Gleichungen gestatten würden, sind mir nicht bekannt.¹ Immerhin ist es nicht ohne Interesse, sie zur Besprechung der Versuche von Wurtz² über die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids bei Gegenwart eines Überschusses von Phosphortrichlorid unter Atmosphärendruck anzuwenden.

Wurtz hat seine Versuche in der Absicht angestellt, durch den Zusatz des Phosphortrichlorids die Dissociation des Pentachlorids aufzuheben, und hat in der That unter diesen Umständen für die Dampfdichte des Pentachlorids Werthe erhalten, welche der theoretischen Dampfdichte der unzersetzten Verbindung ($7 \cdot 21$) grösstentheils nahekommen; er fand bei Temperaturen zwischen 160 und 177° Werthe zwischen $6 \cdot 66$ und $8 \cdot 30$. Nur ein bei 190° ausgeführter Versuch gab $6 \cdot 25$. Wurtz zog daher den Schluss, dass das Phosphorpentachlorid unter seinen Versuchsbedingungen die normale Dampfdichte habe.

Gibbs³ hat die in den Comptes rendus mitgetheilten endgiltigen Versuche von Wurtz auf Grund der von ihm aufgestellten Gesetze des chemischen Gleichgewichtes einer Berechnung unterzogen. Er zeigte zunächst, dass die Versuche von Mitscherlich, Cahours, Wurtz und Troost und Hautefeuille über die Dampfdichten des reinen oder mit Luft gemischten Phosphorpentachlorids in der Regel mit genügender Annäherung durch die Formel

$$\log \frac{3 \cdot 6(D - 3 \cdot 6)}{(7 \cdot 2 - D)^2} = \frac{5441}{t_c + 273} + \log p - 14 \cdot 353. \quad 5)$$

¹ Die Versuche von Friedel über den Chlorwasserstoff-Methyläther bespreche ich in einer besonderen Mittheilung.

² Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 3, 573 (1870); Comptes rendus, 76, 601 (1873).

³ American Journal of Science and arts. III. Series, 18, 383 (1879).

dargestellt werden können, wo D Dampfdichte, t_c Temperatur in Celsiusgraden und p Druck in Millimetern Quecksilber bedeutet.

Für die Partialdrucke beim Gleichgewicht gilt daher die Formel

$$\log \frac{p_5}{p_2 p_3} = \frac{5441}{t_c + 273} - 13.751,$$

wo p_2 , p_3 und p_5 die Partialdrucke von Cl_2 , PCl_3 und PCl_5 bedeuten.

Gibbs führte in letztere Formel den Gesamtdruck p und die Drucke P_2 und P_3 ein, welche die zum Aufbau des Systems nöthigen Mengen von Chlor und Phosphortrichlorid im gleichen Volum bei der gleichen Temperatur haben würden, und erhielt so die Gleichung

$$\log \frac{P_2 + P_3 - p}{(p - P_2)(p - P_3)} = \frac{5441}{t_c + 273} - 13.751,$$

welche aus den Beobachtungen von Wurtz den Gesamtdruck des Systems zu berechnen gestattet.

Gibbs verglich diese berechneten Drucke mit den aus den Angaben von Wurtz über den Barometerstand und die bei den Dichtebestimmungen zurückgebliebenen Luftreste abgeleiteten und fand, dass die berechneten Drucke durchschnittlich um 18 *mm* oder etwas mehr als 2% höher waren als die beobachteten. Er schätzte die Abweichungen des (wie bei allen Dämpfen zu kleinen) Productes von Druck und Volum vom theoretischen Werth beim Phosphortrichlorid zwischen 160 bis 180° unter einer Atmosphäre Druck auf etwas mehr als 3% und kam daher zu dem Schlusse, dass die Abweichungen der Drucke von den berechneten Werthen in derselben Richtung liegen und ungefähr von dem Betrage sind, wie man erwarten muss. Er machte ferner darauf aufmerksam, dass die von Wurtz beobachtete Übereinstimmung zwischen den gefundenen Dampfdichten des Phosphorpentachlorids und den für unzersetztes Pentachlorid berechneten nach den Versuchen von Troost und Hautefeuille darauf beruht, dass die zu geringe Dichte des Phosphorpentachlorids durch die zu grosse des Trichlorids mehr oder weniger ausgeglichen wird, sagte

aber doch schliesslich, dass das Ergebniss der Versuche von Wurtz, die Dissociation des Pentachlorids könne (wenigstens annähernd) durch Mischung mit viel Trichlorid verhütet werden, nicht entkräftet sei.

Es fragt sich nun, ob die Schlussfolgerung von Wurtz und Gibbs, das Phosphorpentachlorid sei (nach Gibbs wenigstens annähernd) unzersetzt geblieben, vereinbar ist mit der im Vorigen gegebenen Gleichung 4), welche den endlichen Grenzwert angibt, dem sich der Dissociationsgrad bei steigendem Überschusse von Phosphortrichlorid unter constantem Drucke nähert. Dies ist umsomehr zu prüfen, als Wurtz keineswegs sehr grosse Überschüsse anwendete.

Die Antwort ergibt sich aus der Berechnung der zu erwartenden Dissociationen auf Grund der Formel 2b). Die hierzu nöthigen Dissociationsgrade (α) bei Abwesenheit eines Überschusses von Trichlorid lassen sich aus der durch die Beobachtungen bestätigten, hier unter 5) angeführten Gibbs'schen Formel ableiten, indem man $D = \frac{7 \cdot 2}{1 + \alpha}$ einführt. Man erhält so

$$\log \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = \frac{5441}{t_c + 273} + \log p - 13 \cdot 751.$$

Als Druck ist nicht der von Wurtz abgelesene Barometerstand einzusetzen, sondern es ist der Partialdruck der zurückgebliebenen Luftreste unter den Bedingungen beim Zuschmelzen des Ballons abzuziehen. Diese corrigirten Drucke wurden bereits von Gibbs berechnet; ich habe sie daher seiner Tabelle entnommen.

(Durch Extrapolation aus den von Cahours bei 182°, 190° und 200° unter Atmosphärendruck beobachteten Dampfdichten würde man höhere Dissociationswerthe erhalten. Indess sind die Dampfdichten bei 182° und 190° entsprechend den Ausführungen von Gibbs¹ als fehlerhaft zu betrachten.)

Die Moleküllzahlen μ und μ_1 habe ich direct aus den Wurtz'schen Analysen berechnet, während Gibbs P_2 und P_3 aus den Angaben über Dampfdichte und Partialdruck des

¹ L. c. S. 382.

Phosphorpentachlorids ableitete. Bei jenen sieben Versuchen, bei welchen Wurtz nicht bloss das Chlor, sondern auch den Phosphor bestimmte, habe ich diese Angaben benützt. Bei den fünf anderen Versuchen mussten neben den Chlorbestimmungen die Gewichte des Balloninhaltes benutzt werden. Da Angaben über Luftfeuchtigkeit und Barometerstand beim Wägen nicht vorliegen, würde das (über ein Drittel des scheinbaren Gewichtes ausmachende) Gewicht der verdrängten Luft unter der Annahme trockener Luft und mit dem angegebenen, jedenfalls auf die Zeit des Zuschmelzens bezüglichen Barometerstand berechnet. Wo Phosphorbestimmungen vorliegen, unterscheiden sich zwar die nach beiden Arten berechneten Gesamtgewichte nur um Milligramme, wie auch Wurtz hervorhebt. Die μ jedoch werden naturgemäss stärker beeinflusst.

Aus den berechneten Dissociationsgraden wurden die nach der Theorie zu erwartenden Dampfdichten berechnet. Zum Vergleich sind auch die α_∞ beigesetzt.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es bedeuten:

Nr. die Versuchsnummer von Wurtz; jene Versuche, bei denen auch Phosphorbestimmungen gemacht wurden, sind durch einen Stern gekennzeichnet;

t die Versuchstemperatur in Celsiusgraden;

p den Druck des aus PCl_5 , PCl_3 und Cl_2 bestehenden Systems bei der Dampfdichtebestimmung nach Gibbs (Barometerstand weniger Druck des Luftrestes);

α den Dissociationsgrad des reinen PCl_5 beim Druck p und der Temperatur t ;

α_∞ den Dissociationsgrad des mit einem sehr grossen Überschusse von PCl_3 gemischten PCl_5 unter denselben Umständen;

$\frac{\mu_1}{\mu}$ das Verhältniss der zum Aufbau des Systems nöthigen Molekülzahlen von PCl_3 und PCl_5 ;

α_1 den berechneten Dissociationsgrad;

D_1 die berechnete Dampfdichte;

D die von Wurtz gefundene Dampfdichte;

Δ die Differenz zwischen gefundener und berechneter Dampfdichte.

Nr.	t	p	α	α_{∞}	$\frac{\mu_1}{\mu}$	α_1	D_1	D	Δ
I.	165·4	760·0	0·167	0·028	2·876	0·037	7·0	7·25	0·25
II	164·9	758·5	0·165	0·027	1·200	0·048	6·9	7·38	0·5
III *	174·28	742·7	0·221	0·049	2·5431	0·0666	6·8	7·74	0·9
IV *	175·26	756·3	0·227	0·051	1·5881	0·0798	6·7	7·06	0·4
V *	175·26	743·3	0·229	0·052	1·0712	0·0932	6·6	7·03	0·4
VI	170·34	751·2	0·196	0·038	2·853	0·0510	6·9	8·30	1·4
VII	176·24	751·0	0·234	0·055	0·860	0·105	6·5	6·88	0·4
VIII *	169·35	724·1	0·194	0·038	0·7113	0·0811	6·7	7·16	0·5
IX *	160·47	753·5	0·143	0·021	2·0124	0·0304	7·0	7·44	0·4
X *	165·4	748·4	0·169	0·028	0·9552	0·0550	6·8	6·80	0
XI	175·75	760·0	0·229	0·053	1·396	0·090	6·6	7·00	0·4
XII *	173·29	756·1	0·214	0·046	0·8615	0·0894	6·6	6·68	0·1

Es ergibt sich, dass die von Wurtz erhaltenen Dampfdichten (wenn man von dem stark abweichenden Versuch Nr. VI absieht) durchschnittlich um 0·4 Einheiten höher sind als die berechneten.

Dieser Unterschied kann jedenfalls durch die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen erklärt werden, da hierfür Abweichungen von wenigen Procenten ausreichen. Dass diese Erklärung zulässig ist, geht aus den Versuchen von Troost und Hautefeuille¹ über die Dampfdichte des mit Chlorkohlenstoff vermischten Chlorsiliciums hervor. Für eine genauere Schätzung der Beeinflussung der Wurtz'schen Ergebnisse durch die Abweichungen von den Gasgesetzen liegen keine ausreichenden Grundlagen vor. Es sind nämlich nicht bloss die Abweichungen beim reinen Phosphortrichloriddampf zu berücksichtigen, die von Gibbs wohl zu hoch veranschlagt worden sind, da der Partialdruck des Phosphortrichlorids bei den Versuchen im Mittel etwa 400 *mm* betrug. Nimmt man mit Gibbs bei Atmosphärendruck 3⁰/₀ Abweichung an, so hat man bei 400 *mm* etwa 1·6⁰/₀, entsprechend 7 *mm* Druckverminderung.

¹ Jahresber. für Chemie, 1876, S. 28.

Es kommen aber noch die Abweichungen beim Phosphorpentachloriddampf selbst in Betracht und insbesondere die durch die Arbeiten von Andrews, F. Braun¹ und Margules² beleuchtete Thatsache, dass die Abweichungen in Gasgemischen, deren beide Bestandtheile Abweichungen im selben Sinne zeigen wie Luft, grösser sind als die Summen der Abweichungen der einzelnen Gase.

Übrigens ist auch der Einfluss der Versuchsfehler auf die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids sehr bedeutend. Bei Versuch III z. B. macht ein Analysenfehler von 0.3% des erhaltenen Chlorsilbers die Dampfdichte um 0.3 Einheiten fehlerhaft, ein Fehler von 0.5% im Gesamtgewicht von PCl_5 und PCl_3 ebenfalls um 0.3. Es sind auch diesbezüglich constante Fehler (z. B. eine kleine Ungenauigkeit des Titors der Silberlösung) nicht ausgeschlossen.

Die unwahrscheinliche Annahme, dass bei den Dampfdichtebestimmungen das Gleichgewicht nicht erreicht worden sei, oder mit anderen Worten, dass die Dissociation des Phosphorpentachlorids bei 160—180° mit messbarer Geschwindigkeit vor sich geht, braucht bei dieser Sachlage nicht herangezogen zu werden.

In der Ableitung der Formeln 1) bis 4) stecken die idealen Gasgesetze nur insofern, als sie eine Voraussetzung für die strenge Giltigkeit des Massenwirkungsgesetzes sind. Da aber dieses Gesetz auch bei Nichterfüllung der Gasgesetze erfahrungsgemäss recht annähernd richtig ist, ist anzunehmen, dass die berechneten Dissociationswerthe α , sich von den thatsächlich vorhandenen nicht weit entfernen, dass also Wurtz keinen undissociirten Phosphorpentachloriddampf in Händen hatte, sondern 3—10% desselben dissociirt waren. Die jetzt ohnehin der Geschichte angehörige Bedeutung seiner Versuche für die Frage der abnormen Dampfdichten wird dadurch nicht erheblich geschmälert.

¹ Wied. Ann., 34, 943 (1888).

² Diese Sitzungsber., Abth. II. a, 97 (Nov. 1888) und 98 (Juni 1889).