

Über die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers

von

Dr. Rud. Wegscheider.

(Mit 1 Textfigur.)

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

Angesichts der geringen Anzahl von Gasdissociationen, welche bisher zur Prüfung der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes herangezogen worden sind, verdienen die Versuche von Friedel¹ über die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers eine eingehendere Würdigung, als ihnen bisher zu Theil geworden ist.²

Der Chlorwasserstoffmethyläther wird bekanntlich als eine bei ungefähr -2° siedende Flüssigkeit erhalten, deren Chlorgehalt schwankend und immer kleiner als der der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ entsprechende Werth ist. Das flüssige Präparat kann daher als $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ mit einem darin gelösten Überschuss von Methyläther betrachtet werden.

Friedel hat Versuche nach drei Methoden ausgeführt:

A. Aus einer gemessenen Menge Dampf von bekanntem Chlorgehalt wurde der Chlorwasserstoff durch festes Kali entfernt und das Volumen des rückständigen Gases bestimmt.

B. Es wurde die Dampfdichte nach der Hofmann'schen Methode bestimmt. Die verwendete analysirte Substanz wurde

¹ Bull. soc. chim. de Paris, 24, 160 und 241 [1875]; eine kurze Mittheilung ohne Angabe der Versuchszahlen auch C. R. 81, 152 [1875].

² Vergl. Ostwald, Lehrb. der allg. Chem., 2. Aufl., III, 489; Nernst, Theor. Chem., 2. Aufl., 413 und 603. Am meisten sind gerade jene Versuche Friedel's beachtet worden, welche vermuthlich mit den grössten Fehlern behaftet sind.

in flüssigem Zustand gewogen. Die Messröhre wurde viermal mit gewogenen Substanzmengen beschickt und bei drei Füllungen die Dampfdichte wiederholt (unter Abänderung von Druck und Temperatur) bestimmt.

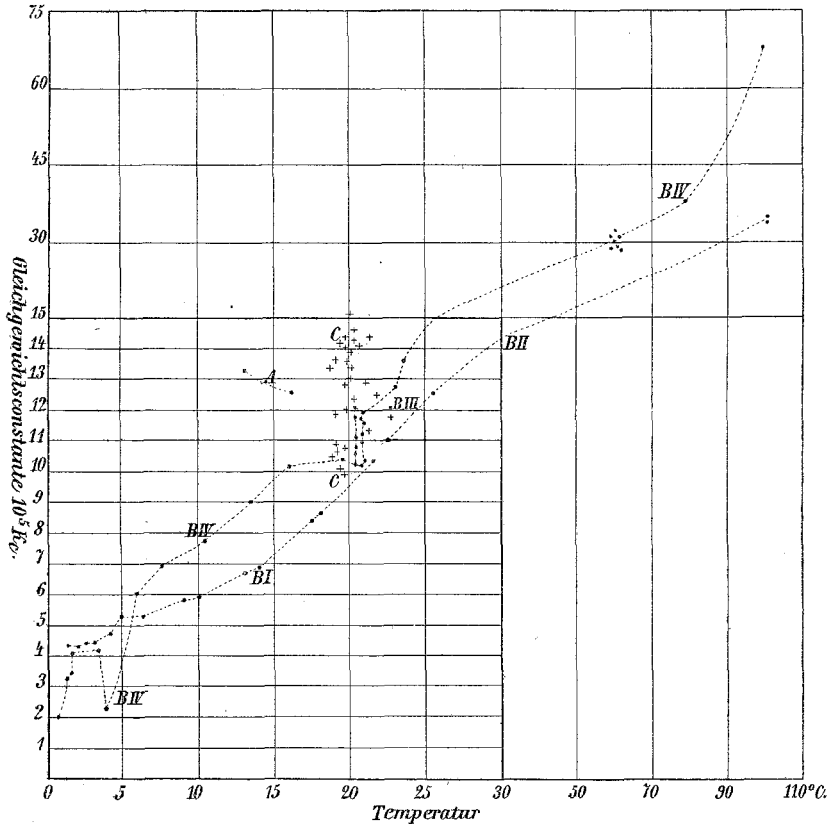
C. Gemessene Volumina von Methyläthergas und Chlorwasserstoffgas wurden gemischt und die dabei eintretende Volumverminderung abgelesen. Diese Methode gab nach Friedel nur gute Resultate, wenn der Chlorwasserstoff in der Mischungsröhre gemessen wurde, nicht aber wenn er umgefüllt wurde. Bei mehreren dieser Versuche wurden nach der ersten Bestimmung noch weitere Mengen von Chlorwasserstoff oder Äther hinzugefügt und die Contraction neuerlich bestimmt; oder es wurde (durch Luftzusatz) der Partialdruck des Chlorwasserstoffmethyläthers oder auch direct der Gesamtdruck geändert.

Die Versuche, beziehungsweise Versuchsreihen sind im Folgenden immer durch die Friedel'sche Numerirung, wenn nöthig unter Vorsetzung der Buchstaben *A*, *B* oder *C* (je nach der Methode) bezeichnet.

Ich habe zunächst für sämmtliche Versuche (mit einer Ausnahme, der später erwähnt werden wird) die Gleichgewichtsconstante ($K_c = \frac{c_1 c_2}{c}$, wo c_1 , c_2 und c die räumlichen Concentrationen von Methyläther, Chlorwasserstoff und Chlorwasserstoffmethyläther, ausgedrückt in Gramm-Molekeln im Cubikcentimeter, bedeuten) ausgerechnet. Die Drucke sind in Millimetern Quecksilber ausgedrückt. Die Gasconstante R ist demgemäss gleich 82.1×760 gesetzt. K_c darf nach der Theorie nur von der Temperatur abhängen.

Die Resultate dieser Berechnung sind in der nebenstehenden graphischen Darstellung enthalten. Als Abscissen sind die Temperaturen in Celsiusgraden, als Ordinaten die mit 10^5 multiplicirten Gleichgewichtsconstanten aufgetragen. Für die Temperaturen über 30° und die Werthe von $10^5 K_c$ über 15 ist aus Raumrücksichten ein kleinerer Maassstab gewählt als für die niederen Werthe. Die Punkte, welche Versuchen nach der Methode *A* entsprechen, sind durch die punktirte Linie verbunden, welche durch Beisetzung des Buchstaben *A* gekennzeichnet ist; das gleiche geschah bezüglich der vier Versuchs-

reihen, die nach der Methode *B* ausgeführt sind. Die Versuchsreihen *B I* und *B II* schliessen sich unmittelbar aneinander an; sie sind mit demselben Präparat ausgeführt. Bei *B III* liegt nur eine Beobachtung vor. Die Punkte der Versuchsreihe *B IV* liegen, mit Ausnahme der Beobachtungen bei sehr tiefen Tempe-



raturen, durchwegs über den Punkten der Reihen *B I* und *B II*; einen auffälligen Unterschied zeigen die Beobachtungen bei 100° . Die Beobachtungen nach der Methode *C* sind in der Figur durch Kreuze bezeichnet; sie liegen theils in der Nähe der Punkte *B IV*, theils erheblich darüber.

Die Figur lehrt, dass die einzelnen Beobachtungsreihen durch constante Fehler beeinflusst sind. Für die Berechnung

der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur habe ich mich daher darauf beschränkt, diejenigen Werthe der Reihe *B IV* zu benützen, welche bei Temperaturen zwischen 20—21°, sowie zwischen 59 und 62° erhalten wurden. Hiefür sprachen zwei Gründe.

Erstens liegen die Werthe der Reihe *B IV* zwischen den Werthen der Versuchsreihen *B I* und *C*, und haben daher inso- lange die grösste Wahrscheinlichkeit, als nicht die constanten Fehler der einzelnen Beobachtungsreihen näher untersucht sind.

Zweitens ist die Reihe *B IV* die einzige, welche für zwei annähernd constante und genügend weit auseinanderliegende Temperaturen eine grössere Anzahl Beobachtungen enthält und daher ermöglicht, die zufälligen Fehler für zwei Tempe- raturen durch Benützung von Mittelwerthen zu vermindern.

Die benützten Werthe sind:

Versuchsnummer	IV, 4	IV, 5	IV, 6	IV, 7	IV, 8	IV, 9	IV, 23
Temperatur	20·3	20·3	20·3	20·3	20·5	20·85	20·3
$10^5 K_c$	11·71	11·03	10·61	10·23	10·20	10·29	12·01
Versuchsnummer	IV, 24	IV, 25	IV, 26	IV, 27	IV, 28	IV, 29.	
Temperatur	20·75	20·8	20·8	20·8	20·8	20·3° C.	
$10^5 K_c$	11·73	11·89	11·59	11·24	10·92	10·59	
Versuchsnummer	IV, 32	IV, 33	IV, 34	IV, 35	IV, 36	IV, 37	
Temperatur	61	62	61	60	60·5	59° C.	
$10^5 K_c$	29·26	28·97	31·41	32·45	30·19	31·18.	

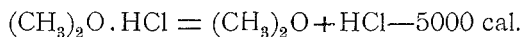
Hieraus wurden die Mittelwerthe $10^5 K_c = 11·08$ bei $t = 20·55^\circ$ und $10^5 K_c = 30·58$ bei $t = 60·6^\circ$ gebildet. (Ein weiterer hieher gehöriger Versuch, Nr. IV, 38, $t = 59^\circ$, $10^5 K_c = 29·09$, wurde aus Versehen nicht benützt; er würde das Resultat nicht erheblich ändern.)

Aus den erwähnten Mittelwerthen ergab sich die Formel

$$\log 10^5 K_c = -\frac{1078·061}{T} + 4·71704, \quad \dots 1)$$

in welcher T die absolute Temperatur bedeutet. Mit Hilfe dieser Formel wurden die Abweichungen zwischen Theorie und Beob- achtung bei den Friedel'schen Versuchen berechnet.

Die bekannte Bedeutung des Coëfficienten von $\frac{1}{T}$ in obiger Formel führt unter der Voraussetzung, dass die Wärmetönung der Dissociation zwischen 20 und 60° als constant betrachtet werden darf, zu der bei constantem Volum giltigen thermochemischen Gleichung



Nernst¹ gibt —8600 cal. an; aus welchen Zahlen dieser Werth abgeleitet wurde, ist nicht angegeben.

Im Folgenden gebe ich die Resultate der Berechnung der einzelnen Versuche.

Versuche nach der Methode A.²

Gegeben sind der Procentgehalt des Systems an Chlor (p), sein Volum V in Cubikcentimetern bei der Temperatur t in Celsiusgraden und dem Druck P in Millimetern Quecksilber, endlich das nach der Behandlung mit Kali übrig bleibende Volum v in Cubikcentimetern (bei demselben t und P).

v ist das Volum des in dem System enthaltenen Methyläthers, da das Kali den Chlorwasserstoff vollständig absorbiert.

Es seien in dem System vor der Behandlung mit Kali a Gramm-Molekel unverbundener Äther, b Gramm-Molekel unverbundener Chlorwasserstoff und c Gramm-Molekel der Verbindung enthalten. Dann ist

$$K_c = \frac{ab}{Vc}$$

$$p = \frac{3545(b+c)}{46 \cdot 05 a + 36 \cdot 46 b + 82 \cdot 51 c}$$

$$V = \frac{RT}{P} (a+b+c)$$

$$v = \frac{RT}{P} (a+c).$$

¹ Theor. Chem., 2. Aufl., S. 603.

² Bull. soc. chim., 24, 164—165.

Aus diesen vier Gleichungen mit den vier Unbekannten K_c , a , b und c findet man

$$K_c = \frac{P(V-v)[(3545-36 \cdot 46 p)V-46 \cdot 05 pv]}{RTV[(3545+9 \cdot 59 p)v-(3545-36 \cdot 46 p)V]} \dots 2)$$

Denkt man sich das System aufgebaut aus μ Gramm-Molekeln Chlorwasserstoffmethyläther und μ_1 Gramm-Molekeln des einen überschüssigen Dissociationsproductes (in diesem Falle Methyläther), so ist

$$\frac{\mu_1}{\mu} = \frac{a-b}{b+c}.$$

Der Vergleich zwischen Beobachtung und Rechnung wurde in der Weise vorgenommen, dass Gleichung 2) nach v aufgelöst und letzteres aus dem aus Gleichung 1) folgenden Werthe von K_c und den übrigen Versuchsdaten abgeleitet wurde.

Die (ebenso wie die folgenden nach steigenden Temperaturen geordnete) Tabelle enthält die Friedel'sche Versuchsnummer, t , P , p , V , das gefundene v ($v_{\text{gef.}}$), den aus den Beobachtungen abgeleiteten Werth von $10^5 K_c$ ($K_{\text{gef.}}$), den aus der Gleichung 1) folgenden Werth ($K_{\text{ber.}}$), die Differenz $K_{\text{gef.}}-K_{\text{ber.}}$ (Δ_1), den aus $K_{\text{ber.}}$ abgeleiteten Werth von v ($v_{\text{ber.}}$), endlich die Differenz $v_{\text{gef.}}-v_{\text{ber.}}$ in Cubikcentimetern (Δ_2).

$$\frac{\mu_1}{\mu} = 0 \cdot 2565.$$

Nr.	t	P	p	V	$v_{\text{gef.}}$	$K_{\text{gef.}}$	$K_{\text{ber.}}$	Δ_1	$v_{\text{ber.}}$	Δ_2
II.	13°	753·0	37·58	23·15	13·768	13·24	8·86	4·38	14·11	-0·34
I.	16°	746	37·58	19·3	11·5	12·60	9·70	2·90	11·69	-0·19

Trotz der erheblichen Abweichung der gefundenen und berechneten Constanten ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung bei Versuch I befriedigend und auch bei Versuch II nicht ganz ausserhalb des Bereiches der möglichen Fehler. Genaue K -Werthe können wegen des kleinen Gesamtvolums und der Empfindlichkeit dieser Constante gegen Beobachtungsfehler nicht erwartet werden.

Versuche nach der Methode B.¹

Der Rechnung liegen zu Grunde der Procentgehalt der angewendeten Substanz an Chlor (p), die von Friedel ausgerechnete Dampfdichte des Systems (D), Temperatur (t) und Druck (P).

Wenn μ_1 (welches sich auch hier auf überschüssigen Methyläther bezieht) und μ dieselbe Bedeutung haben wie früher, und α den Dissociationsgrad des Chlorwasserstoffmethyläthers bedeutet, so hat man die Gleichungen

$$K_c = \frac{\alpha(\mu_1 + \mu\alpha)}{V(1-\alpha)}$$

$$PV = RT[\mu_1 + \mu(1+\alpha)]$$

$$D = \frac{36 \cdot 46 \mu \alpha + 46 \cdot 05 (\mu_1 + \mu \alpha) + 82 \cdot 51 \mu (1 - \alpha)}{28 \cdot 88 [\mu_1 + \mu (1 + \alpha)]} =$$

$$= \frac{46 \cdot 05 \frac{\mu_1}{\mu} + 82 \cdot 51}{28 \cdot 88 \left(\frac{\mu_1}{\mu} + 1 + \alpha \right)}$$

$$p = \frac{3545 \mu}{82 \cdot 51 \mu + 46 \cdot 05 \mu_1}$$

Aus diesen vier Gleichungen, welche die vier Unbekannten K_c , V , $\frac{\mu_1}{\mu}$ und α enthalten, ergibt sich

$$K_c = \frac{P \left(\frac{A}{D} - \frac{\mu_1}{\mu} - 1 \right) \left(\frac{A}{D} - 1 \right)}{RT \left(2 + \frac{\mu_1}{\mu} - \frac{A}{D} \right) \frac{A}{D}}, \quad \dots 3)$$

wo

$$A = \frac{46 \cdot 05 \frac{\mu_1}{\mu} + 82 \cdot 51}{28 \cdot 88} \quad \text{und} \quad \frac{\mu_1}{\mu} = \frac{3545 - 82 \cdot 51 p}{46 \cdot 05 p}.$$

¹ Bull. soc. chim., 24, 165—169.

Durch Einsetzung der aus Gleichung 1) berechneten Werthe von K_c in die aus Gleichung 3) folgende Formel für D wurden die berechneten Dampfdichtenwerthe erhalten.

Die Tabellen enthalten die Friedel'schen Versuchsnummern, t , P , die von Friedel ermittelten Dampfdichten ($D_{\text{gef.}}$), die hieraus abgeleiteten Werthe von $10^5 K_c$ ($K_{\text{gef.}}$), die aus Gleichung 1) berechneten Werthe dieser Grösse ($K_{\text{ber.}}$), die Differenzen $K_{\text{gef.}} - K_{\text{ber.}}$ (Δ_1), die aus $K_{\text{ber.}}$ folgenden Dampfdichten ($D_{\text{ber.}}$), endlich die Differenzen $D_{\text{gef.}} - D_{\text{ber.}}$ (Δ_2).

Versuche I.

$$p = 37 \cdot 58, \frac{\mu_1}{\mu} = 0 \cdot 25653, A = 3 \cdot 266.$$

Nr.	t	P	$D_{\text{gef.}}$	$K_{\text{gef.}}$	$K_{\text{ber.}}$	Δ^1	$D_{\text{ber.}}$	Δ^2
5	2	521	1·637	4·28	6·26	-1·98	1·59	0·05
4	2·3	521·5	1·634	4·38	6·33	-1·95	1·59	0·04
6	3	522	1·632	4·43	6·47	-2·04	1·58	0·05
7	4	525	1·623	4·73	6·685	-1·96	1·58	0·04
3	5	529	1·609	5·29	6·91	-1·62	1·58	0·03
8	6·1	530	1·609	5·27	7·15	-1·88	1·57	0·04
9	9	535	1·597	5·79	7·84	-2·05	1·57	0·03
10	10	536·5	1·596	5·84	8·08	-2·24	1·56	0·04
11	13	543	1·581	6·63	8·86	-2·23	1·55	0·03
12	14	545	1·577	6·89	9·14	-2·25	1·55	0·03
2	17·2	553	1·557	8·46	10·05	-1·59	1·54	0·02
13	18	553·2	1·554	8·74	10·29	-1·55	1·54	0·01
1	21·5	560·5	1·539	10·42	11·39	-0·97	1·53	0·01

Da der Gleichung 1) die durchwegs höhere Werthe für K_c liefernde Versuchsreihe B IV zu Grunde liegt, sind die

Differenzen Δ_1 naturgemäss alle negativ. Die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Dampfdichten sind bei Temperaturen über 15° genügend gering; in tieferen Temperaturen übersteigen sie dagegen erheblich die Versuchsfehler. Zu ihrer Erklärung sind jedoch Fehlerquellen wie die voraussichtlichen Abweichungen von den idealen Gasgesetzen und die Adsorption an den Gefässwänden ausreichend.

Versuche II.

$$p = 37.58, \frac{\mu_1}{\mu} = 0.25653, A = 3.266.$$

Nr.	t	P	$D_{\text{gef.}}$	$K_{\text{gef.}}$	$K_{\text{ber.}}$	Δ^1	$D_{\text{ber.}}$	Δ^2
1	22.5	553.7	1.533	11.05	11.72	- 0.67	1.528	0.005
2	25.5	757.1	1.547	12.57	12.75	- 0.18	1.546	0.001
3	99.9	757.0	1.479	34.93	66.99	-32.06	1.465	0.014
4	99.9	828.5	1.481	35.85	66.99	-31.14	1.465	0.016

Die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werthen ist bei Zimmertemperatur sehr befriedigend. Bei 99.9° sind die Abweichungen der Dampfdichten trotz der grossen Differenz bei den K -Werthen nicht allzu erheblich.

Versuch III.

$$p = 39.03, \frac{\mu_1}{\mu} = 0.1802, A = 3.145.$$

Nr.	t	P	$D_{\text{gef.}}$	$K_{\text{gef.}}$	$K_{\text{ber.}}$	Δ_1	$D_{\text{ber.}}$	Δ_2
1	22.7	754.5	1.547	12.03	11.78	0.25	1.549	-0.002

Übereinstimmung sehr befriedigend.

Versuche IV.

$$p = 38.87, \frac{\mu_1}{\mu} = 0.1882, A = 3.157.$$

Der Versuch Nr. 15 ($t=1^\circ$, $P=850.5$, $D=1.852$) wurde nicht berechnet, da Friedel bei ihm die Condensation von etwas Flüssigkeit bemerkte.

Nr.	<i>t</i>	<i>P</i>	<i>D</i> _{gef.}	<i>K</i> _{gef.}	<i>K</i> _{ber.}	Δ_1	<i>D</i> _{ber.}	Δ_2
14	0·87	846·1	1·867	2·05	6·04	-3·99	1·631	0·236
16	1·25	750·29	1·690	4·33	6·11	-1·78	1·635	0·055
12	1·25	819·6	1·759	3·27	6·11	-2·84	1·648	0·111
11	1·37	824·7	1·749	3·46	6·14	-2·68	1·648	0·101
10	1·5	750·3	1·698	4·14	6·16	-2·02	1·634	0·064
17	3·12	750·29	1·697	4·13	6·50	-2·37	1·625	0·072
13	3·75	859·9	1·839	2·33	6·63	-4·30	1·642	0·197
18	6	750·09	1·633	6·08	7·13	-1·05	1·611	0·022
19	7·5	750·09	1·615	6·88	7·48	-0·60	1·604	0·011
20	10·2	750·1	1·599	7·71	8·14	-0·43	1·592	0·007
21	13·5	750·09	1·579	9·02	9·00	+0·02	1·579	0·000
22	16	750·09	1·565	10·18	9·70	+0·48	1·570	-0·005
30	19·5	955·6	1·589	10·44	10·75	-0·31	1·584	0·005
23	20·3	749·99	1·548	12·01	11·00	+1·01	1·556	-0·008
4	20·3	790·9	1·555	11·71	11·00	+0·71	1·561	-0·006
5	20·3	844·6	1·5675	11·03	11·00	+0·03	1·568	0·000
6	20·3	927·7	1·582	10·61	11·00	-0·39	1·578	0·004
29	20·3	953·6	1·585	10·59	11·00	-0·41	1·581	0·004
7	20·3	1042·5	1·6005	10·23	11·00	-0·77	1·591	0·009
8	20·5	1114·8	1·6092	10·20	11·07	-0·87	1·599	0·010
24	20·75	751·6	1·550	11·73	11·15	+0·58	1·554	-0·004
25	20·8	664·5	1·538	11·89	11·16	+0·73	1·543	-0·005
26	20·8	792·97	1·556	11·59	11·16	+0·43	1·560	-0·004
27	20·8	874·3	1·569	11·24	11·16	+0·08	1·570	-0·001
28	20·8	956·2	1·582	10·92	11·16	-0·24	1·579	0·003
9	20·85	1115·9	1·608	10·29	11·18	-0·89	1·598	0·010
3	23	748·7	1·541	12·79	11·88	+0·91	1·547	-0·006
1	23·5	670	1·527	13·63	12·05	+1·58	1·537	-0·010
37	59	1069·4	1·4975	31·18	29·50	+1·68	1·500	-0·003
38	59	1147·2	1·505	29·09	29·50	-0·41	1·504	0·001
35	60	926·2	1·489	32·45	30·18	+2·27	1·492	-0·003
36	60·5	927	1·492	30·19	30·52	-0·33	1·491	0·001
32	61	865·2	1·4904	29·26	30·865	-1·60	1·488	0·002
34	61	928·6	1·4905	31·41	30·865	+0·55	1·491	0

Nr.	<i>t</i>	<i>P</i>	<i>D</i> _{gef.}	<i>K</i> _{gef.}	<i>K</i> _{ber.}	Δ^1	<i>D</i> _{ber.}	Δ^2
33	62	866	1·4908	28·97	31·55	-2·58	1·487	0·004
31	78·5	908·8	1·480	37·68	44·67	-6·99	1·475	0·005
2	99·7	975·9	1·464	68·11	66·75	+1·36	1·465	-0·001

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist bei Temperaturen über 10° recht befriedigend. Besonders ist die Übereinstimmung bei den Temperaturen 78·5° und 99·7° hervorzuheben; es wird dadurch wahrscheinlich, dass die bei 99·9° ausgeführten Versuche II, 3 und II, 4, welche mit IV, 2 nicht gut stimmen, mit einem Fehler behaftet sind.

Was die Versuche bei niedrigeren Temperaturen betrifft, so zeigen die Versuche Nr. 11, 12, 13 und 14 starke Abweichungen. Sie geben Dampfdichten zwischen 1·75 und 1·87 bei Temperaturen unter 4° und Drucken von 820 *mm* aufwärts. Wahrscheinlich ist bei ihnen geradeso wie bei Versuch 15 ($D = 1·85$) in geringem Maasse Verflüssigung eingetreten, aber von Friedel nicht bemerkt worden.

Die anderen Versuche bei niedrigen Temperaturen geben Dampfdichten unter 1·70; die Abweichungen von den berechneten Werthen überschreiten nicht 0·072 und können wohl auf die Abweichungen von den Gasgesetzen, sowie auf Adsorption an den Gefässwänden zurückgeführt werden.

Wollte man den Abweichungen bei niedrigen Temperaturen Rechnung tragen, so könnte man eine dreiconstantige Formel $\log 10^5 K_c = \frac{A}{T} + B \log T + C$ wählen. Man würde dann für die Dissociation ein Maximum unter 100° bekommen, was zwar nicht unmöglich, aber unwahrscheinlich ist. Für 100° müssten dann die Werthe der Versuche B II, 3 und 4 als richtig angenommen werden.

Auffallend ist, dass bei den Temperaturen 20·3 und 20·8° die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Dampfdichten algebraisch genommen um so grösser sind, je höher der Druck ist. Diese Erscheinung ist vielleicht ebenfalls auf die Abweichungen vom vollkommenen Gaszustand, sowie

auf die Adsorption der Gefässwände zurückzuführen. Daraus wäre dann zu schliessen, dass die wahren K -Werthe bei Zimmertemperatur und darunter etwas höher liegen als die aus Gleichung 1) folgenden. Die Versuche zwischen 59 und 62° zeigen keinen derartigen Gang der K -Werthe mit dem Druck, entsprechend dem Umstand, dass höhere Temperatur die erwähnten Störungen vermindert.

Es wäre daher vielleicht richtiger, nicht den Mittelwerth der bei 20–21° gefundenen Werthe von K_c der Formel für die Abhängigkeit der Gleichgewichtsconstante von der Temperatur zu Grunde zu legen, sondern den höchsten der gefundenen Werthe.

Aus Versuch IV, 23 ($t = 20 \cdot 3$, $10^5 K_c = 12 \cdot 01$) und aus dem Mittel der Versuche IV, 32—38 ($t = 60 \cdot 36$, $10^5 K_c = 30 \cdot 36$) würde man erhalten:

$$\log 10^5 K_c = -\frac{982 \cdot 855}{T} + 4 \cdot 430565. \quad \dots 5)$$

Daraus würde sich die Dissociationswärme zu 4500 cal. ergeben. Als Beispiel für den Einfluss der Änderung der Formel auf die K -Werthe diene folgende Zusammenstellung:

t	2	10	20	62	78.5	99.7° C.
$10^5 K_c$ nach Gleichung 1) ...	6.26	8.08	10.91	31.55	44.67	66.75
$10^5 K_c$ nach Gleichung 5) ...	7.19	9.07	11.92	31.39	43.09	62.15

Der Unterschied zwischen den Versuchsreihen I und IV bei gleicher Temperatur kann nicht auf dieselben Ursachen zurückgeführt werden. Denn da in I durchwegs niedrigere Drucke angewendet wurden als in IV, wäre zu erwarten, dass I die höheren K -Werthe gibt, während das umgekehrte der Fall ist. Kleine Fehler bei der Chlorbestimmung können den Unterschied zwischen den Reihen I und IV ebenfalls nicht erklären. Vermuthlich ist die Reihe I mit einem kleinen Fehler behaftet, der auf einen Verlust bei der Einführung der gewogenen Substanz in die Messröhre zurückzuführen ist; denn diese Operation ist nach Friedel¹ mit sehr bedeutenden Schwierigkeiten verbunden.

¹ L. c. S. 165.

Versuche nach der Methode C.¹

Der Rechnung wurden folgende von Friedel angegebene Zahlen zu Grunde gelegt:

1. Der Überschuss E des einen der beiden Bestandtheile (Chlorwasserstoff oder Methyläther) gegen die nach der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ erforderliche Menge, ausgedrückt in Procenten des Gesamtvolums der ungemischten Gase;

2. die Volumverminderung C bei der Mischung, ausgedrückt in Procenten des doppelten Volums des nicht im Überschuss befindlichen Gases;

3. Temperatur t und Druck P der Mischung.

Wenn μ , μ_1 und α wieder die frühere Bedeutung haben, so ist

$$K_c = \frac{P\alpha \left(\frac{\mu_1}{\mu} + \alpha \right)}{RT(1-\alpha) \left(\frac{\mu_1}{\mu} + 1 + \alpha \right)}$$

$$\frac{E}{100} = \frac{\mu_1}{2\mu + \mu_1}$$

$$\frac{C}{100} = \frac{\mu(1-\alpha)}{2\mu}$$

Diese drei Gleichungen mit den drei Unbekannten K_c , $\frac{\mu_1}{\mu}$ und α geben

$$K_c = \frac{P(50-C) \left(\frac{E}{1-0.01E} + 50-C \right)}{RTC \left(\frac{E}{1-0.01E} + 100-C \right)} \quad \dots 6)$$

und

$$\frac{\mu_1}{\mu} = \frac{2E}{100-E}$$

Die berechneten Werthe der Volumverminderung C wurden durch Auflösung der Gleichung 6) nach C und Einsetzung der aus Gleichung 1) folgenden Werthe für K_c erhalten.

¹ Bull. soc. chim., 24, 243—247.

Da die Temperatur bei diesen Versuchen wenig wechselte, gebe ich sie in der Friedel'schen Reihenfolge. Zu einer Versuchsnummer gehören häufig mehrere Beobachtungen, indem Friedel zu dem vorhandenen Gemisch neuerdings Chlorwasserstoff, Methyläther oder auch Luft hinzufügte, oder bloss den Druck änderte und nunmehr wieder die Contraction bestimmte.

Die Tabelle enthält die Friedel'schen Versuchsnummern, t , P , die Angabe des überschüssigen Bestandtheils U (Ae oder HCl), E , C , $\frac{\mu_1}{\mu}$, die daraus abgeleiteten Werthe von $10^5 K_{\text{gef.}}$ ($K_{\text{gef.}}$), die aus Gleichung 1) berechneten Werthe derselben Constante ($K_{\text{ber.}}$), die Differenz $K_{\text{gef.}} - K_{\text{ber.}}$ (Δ_1), die aus $K_{\text{ber.}}$ folgende Volumverminderung ($C_{\text{ber.}}$), schliesslich die Differenz $C_{\text{ber.}} - C_{\text{gef.}}$ (Δ_2).

Nr.	t	P	U	E	C	$\frac{\mu_1}{\mu}$	$K_{\text{gef.}}$	$K_{\text{ber.}}$	Δ_1	$C_{\text{ber.}}$	Δ_2
1	18·6	759	Ae	2·1	6·47	0·0429	13·40	10·47	2·93	7·9	1·4
2	21·6	759	HCl	3·5	6·85	0·0726	12·57	11·42	1·15	7·4	0·5
3	22·6	753·65	HCl	9·65	7·5	0·2136	11·94	11·75	0·19	7·6	0·1
4	21	763·5	HCl	6	7·12	0·1276	12·45	11·225	1·22	7·7	0·6
5	21	761·8	HCl	61·4	11·2	3·1814	11·49	11·225	0·26	11·4	0·2
5	20	762	HCl	34·5	10·0	1·0535	10·84	10·91	-0·07	10·0	0
5	18·8	760·9	HCl	14·5	8·85	0·3392	10·45	10·54	-0·09	8·8	0
6	19	760	Ae	54·8	11·6	2·4250	10·51	10·60	-0·09	11·5	-0·1
6	19·3	759·7	Ae	43·2	11·1	1·5214	10·17	10·69	-0·52	10·7	-0·4
6	19	759·8	Ae	26·3	9·50	0·7136	10·74	10·60	0·14	9·6	0·1
7	19·3	751·1	Ae	46·9	11·3	1·7664	10·12	10·69	-0·57	10·8	-0·5
8	20·5	758·1	HCl	0·85	6·08	0·1714	14·14	11·07	3·07	7·4	1·3
8	19·5	762	Ae	29·4	9·7	0·8328	10·77	10·75	0·02	9·7	0
9	20·2	762	HCl	1·2	6·1	0·0242	14·22	10·97	3·25	7·5	1·4
9	20·2	762	Ae	0·1	5·9	0·0020	14·60	10·97	3·63	7·4	1·5
9	20·2	434	Ae	0·1	4·2	0·0020	12·39	10·97	1·42	4·7	0·5
10	21·2	763·3	HCl	1·2	6·0	0·0242	14·49	11·29	3·20	7·4	1·4
10	19	406·1	HCl	1·2	3·7	0·0242	13·59	10·60	2·99	4·6	0·9
11	19·8	754·9	HCl	9·5	7·5	0·2100	12·05	10·84	1·21	9·2	1·7

Nr.	t	P	U	E	C	$\frac{\mu_1}{\mu}$	$K_{\text{gef.}}$	$K_{\text{ber.}}$	Δ_1	$C_{\text{ber.}}$	Δ_2
12	19·6	757	HCl	0·6	5·97	0·0120	14·42	10·78	3·64	7·5	1·5
12	19·6	756·8	Ae	32·80	8·62	0·9762	12·81	10·78	2·03	9·9	1·3
12	19·6	608·5	Ae	32·80	6·6	0·9762	14·22	10·78	3·44	8·3	1·7
13	19·6	552·2	Ae	0·54	4·6	0·0108	14·30	10·78	3·52	5·8	1·2
13	20	628·4	Ae	0·54	4·9	0·0108	15·10	10·91	4·19	6·4	1·5
13	20	755·6	Ae	0·54	6·1	0·0108	14·00	10·91	3·09	7·5	1·4
13 bis	19	755·0	Ae	29·0	8·95	0·8168	11·80	10·60	1·20	9·7	0·7
13 bis	20	651·0	Ae	29·0	7·3	0·8168	13·03	10·91	2·12	8·4	1·1
13 bis	19·8	616·8	Ae	29·0	6·7	0·8168	13·69	10·84	2·85	8·1	1·4
13 bis	20	531·5	Ae	29·0	5·99	0·8168	13·45	10·91	2·54	7·1	1·1

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung nicht besonders befriedigend. Betrachtet man Fehler von 0.3 cm^3 in der Volumverminderung als die Grenze der zulässigen Versuchsfehler, so entspricht dies 0.5 Einheiten von C , da das Volum des nicht im Überschusse befindlichen Gases durchschnittlich etwa 30 cm^3 war. Dann sind von den 29 Versuchen 11 in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Ich halte es aber für wahrscheinlich, dass bei der Umfüllung der Gase Fehler vorgekommen sind, welche grössere Abweichungen der Volumverminderungen bedingen. Darauf deutet das bei unverdächtigen Versuchen nach der Methode B nicht vorkommende Schwanken der K -Werthe bei annähernd gleichem Druck und gleicher Temperatur (man vergleiche Nr. 12, erster Versuch, $t = 19.6$, $P = 757$, $10^5 K_c = 14.42$ und Nr. 6, zweiter Versuch, $t = 19.3$, $P = 759.7$, $10^5 K_c = 10.17$, entsprechend 10.26 bei 19.6° C.) und der Umstand, dass gewöhnlich alle oder fast alle Versuche derselben Nummer Fehler von derselben Grössenordnung haben; bei Nr. 5 und 6 stimmen alle Versuche gut, bei 10, 12 und 13 (einschliesslich 13 bis) alle schlecht.

Durch Verwendung der Gleichung 5) würde man durchschnittlich eine etwas bessere Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung erzielen; dagegen würde die Versuchsreihe BI schlechter stimmen.

Im Ganzen kann daher die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers durch die Gleichung 1) befriedigend dargestellt werden. Bei niederen Temperaturen (unter 10°) treten jedoch Störungen durch die mehrfach erwähnten Fehlerquellen (Abweichungen von den Gasgesetzen, Adsorption) ein. Von den durch Friedel angewendeten Versuchsmethoden gibt die Dampfdichtebestimmung die besten Resultate; bei den Versuchen durch Mischung von Chlorwasserstoffgas mit Methyläther dürften die Versuchsfehler von erheblicher Grösse sein.

Zum Schlusse seien einige mit Hilfe der Gleichung 1) berechnete Dissociationsgrade des reinen Chlorwasserstoffmethyläthers angegeben.

$t =$	2°	20°	99.9°
$p = 400 \text{ mm}$	$\alpha = 0.85$	0.91	0.99
$p = 760 \text{ mm}$	$\alpha = 0.75$	0.85	0.98
$p = 1000 \text{ mm}$	$\alpha = 0.71$	0.82	0.97

Die Zahlen zeigen, dass der Chlorwasserstoffmethyläther unter Bedingungen, wo die Abweichungen von den Gasgesetzen keine erhebliche Rolle mehr spielen, schon grösstentheils dissociirt ist. Es wird daher nicht leicht sein, an dieser Reaction eine sehr genaue Prüfung der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes durchzuführen.
