Homogenes Gleichgewicht und Additivität der inneren Atomwärmen ($C_v - 3/2 R$) bei idealen Gasen.

Von MAX TRAUTZ.

„3. Die Additivität der inneren Atomwärmen besteht zwischen Gasen ungefähr gleicher Gasunvollkommenheit als zum Teil weitgehende Annäherung (ausgenommen freie Atome), sobald das Gasgesetz $pv = nRT$ leidlich erfüllt ist. Dieser Satz spricht eine reine Tatsache aus, die meines Wissens bisher nicht bekannt war.“

„An und für sich lassen die Tabellen“ (worin diese Additivität mit den beobachteten Werten für C_p und C_v verglichen wird, vgl. ELSTER-GEITEL-Festschrift S. 333—360, woraus vorliegende Zitate entnommen sind und die vor der Jahresversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft veröffentlicht und in dem Vorbericht über meinen Vortrag von mir genannt war) „drei Fälle für möglich halten:

1. Die Additivität besteht nie. Das ist kaum mehr denkbar.

2. Die Additivität besteht im ganzen Bereich des Gasgesetzes $pv = nRT$. Nur aus dem Befund in den Tabellen dies schließen zu wollen, wäre eine sehr kühne Verallgemeinerung. Doch ließe sie die heutige Unsicherheit über die wahren Werte vielleicht noch zu Für beliebig gebundene Atome in nicht zu schweren Molekülen ist der Additivitätssatz in der gegebenen Form meistens richtig. Für freie Atome und schwere Moleküle ihn zu behaupten, reicht unsere heutige Erfahrung noch nicht aus.

3. Die Additivität . . . besteht . . . als zum Teil weitgehende Annäherung.“ (Folgt der Satz an der Spitze vorliegender Abhandlung, s. o.)

Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft traf 1915 erstmals die Einrichtung, daß die Vorträge nur Einführungsworte zur Diskussion darstellen sollten. Deshalb erhielten die Kongreßbesucher Vorberichte der Redner vorher zur Orientierung zugestellt. Meinen Vortrag stenographieren zu lassen, hielt ich deshalb für unnötig.

In meinem Vorbericht habe ich auf die ELSTER-GEITEL-Festschrift verwiesen und geschrieben:

„Trifft die Additivität streng zu, wird sie vieles . . . schärfer prüfbar machen; trifft sie nicht streng zu, so hat sie zu neuen Fragestellungen geführt und gibt vielfach gute Annäherung.“ (S. a. *Chem.-Ztg.* 1915, 805.)

Beim Vortrag schrieb ich zwei verschiedene Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit an: Die Entscheidung zwischen beiden werde durch die Entscheidung darüber gegeben sein, ob die Additivität streng gilt oder nicht. Wie sie falle, werde die Zukunft entscheiden.

Dies ist mein Standpunkt aus der ELSTER-GEITEL-Festschrift. Genau denselben Standpunkt vertrat ich in meinem Vortrag auf der Jahresversammlung der Bunsen-Gesellschaft. Ich habe ihn auch seither nicht geändert.

Man nannte wohl mein Additivitätsgesetz zum Teil unrichtig, zum Teil selbstverständlich. Diese beiden Worte treffen vielmehr gut die Behauptung, daß ich jemals seine strenge Gültigkeit gewiß genannt hätte. Auch mich wundert, daß die Ungefähradditivität von $C_p - 3/2 R$ nicht schon früher bemerkt und benutzt wurde.

Es war von Interesse, den Grad der Annäherung an die Tatsachen zu prüfen, wenn man für Gasgleichgewichte mit strenger Additivität der inneren Atomwärmen rechnete. War doch dabei zu hoffen, daß vielleicht hier systematischere Abweichungen sich zeigen würden, als bei den unmittelbaren Messungen der spezifischen Wärmen, wo manche kleine Moleküle gar nicht sich fügten, andere größere weit besser. Bei der CO_2 -Dissoziation war eine große Abweichung zu erwarten. Diese Erwartungen wurden enttäuscht. Vielmehr stimmt gerade dieser Zerfall ausgezeichnet zur Additivität, die sich überhaupt ähnlich, wie bei NOCl sehr gut bewährte und trotz ihrer sehr einfachen Formeln oft besser stimmte, als die vielgliedrigen bisherigen, „strengerer“ Formeln.

Bei Annahme strenger Additivität bleiben nur die Flugenergien in den Gleichungen stehen und man erhält für die integrierte Isochore

$$\log K' = - \frac{Q_0}{4.573 \cdot T} + \sum \nu 2.5 \log T + C$$

falls man Partialdrucke einsetzt oder, wenn man Konzentrationen wählt (im folgenden immer Mol/Liter):

$$\log K = -\frac{Q_0}{4.573 \cdot T} + \sum \nu 1.5 \log T + I. \quad (1)$$

Die Wärmetönung bei konstantem Volum ist dann allgemein:

$$Q = Q_0 + \sum \nu 3/2 R T. \quad (2)$$

Wenn nicht zu klein, wird sie bei Berechnung der bestimmt integrierten Isochore durch die Annahmen über die Molarwärmen, also in unserem Fall durch die Additivität in kleinen Temperaturintervallen fast nicht beeinflusst. Die bisher gemessenen Gleichgewichte sind alle solche, deren Q_0 mindestens etwa 10000 cal beträgt. Man kann also aus den gemessenen Gleichgewichtskonstanten in jedem Fall zuerst die Wärmetönung berechnen und sie mit der kalorimetrisch gefundenen vergleichen. Es wird:

$$Q_0 = \frac{4.573 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \left(\log \frac{K_2}{K_1} - \sum \nu 1.5 \cdot \log \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (3)$$

Zur Vereinfachung sind im weiteren alle Reaktionen im Sinne abnehmender Molzahl von links nach rechts angeschrieben und da, wo die Molzahl ungeändert bleibt, im Sinne abnehmenden Zerfalls.

Man erhält so zuerst jeweils ein Urteil über die Zuverlässigkeit und Definiertheit der gemessenen Gleichgewichte, soweit sich diese in der Wärmetönung äußert.

Bei weit auseinander liegenden Temperaturintervallen muß jedoch in den Wärmetönungen Q_0 , nach 3. berechnet, ein Gang und der kalorimetrischen Zahl widersprechender Zahlwert auftreten, falls die Additivität nur genähert gilt. Dies Kriterium erlaubt die Additivität zu prüfen unabhängig vom NERNSTschen Wärmesatz.

Stehen auf der einen Seite einer Gleichgewichtsgleichung freie Atome, auf der anderen gebundene, z. B. bei $2H = H_2$, so fordert der strenge Additivitätssatz, daß die letzteren nicht nur das translatorische Glied $3/2 R$ zur Molarwärme liefern, sondern auch noch eine, bei gewöhnlicher Temperatur rund $1/2 R$ betragende innere Energie (Rotation, oder ganz ungedeutet, oder Strahlung, das sind dann hypothetische Fragen nach der Erklärung dieser inneren Energie). Innere Energie der freien Atome besitzt z. B. Helium schon bei gewöhnlicher Temperatur (SCHEEL und HEUSE), worauf ich bereits in diesem Zusammenhang in meiner ersten Ab-

handlung zur Additivität hinwies. Auch bei ihm wächst, wie sonst, die innere Energie mit der Temperatur. Wenn solches bei He vorkommt, ist es nicht undenkbar, daß es auch bei H statthat, vielleicht auch bei schwereren Molekülen. Schon früher zeigte ich¹, daß flüchtige Metallverbindungen der nach der α -Methode einatomig befundenen Metalle auffallend kleine Molarwärmen haben müssen, falls die Additivität streng gilt. Denn hier müßte dann die innere Energie der gebundenen Metallatome, wie bei den freien Metallatomen, praktisch Null sein. Bei den Metalloiden aber, wo man für das Molekül innere Energie in merklichem Betrag fand, müßte dann auch gleiches für die freien Atome gelten, so daß man bei strenger Gültigkeit der Additivität auch für freie Atome die Gleichung für $2\text{H} = \text{H}_2$ bei gewöhnlicher Temperatur erhielte

$$1 + 1 = 2.$$

Die Gleichung $0 + 0 = 2$, also ein „vollkommener Widerspruch“, fußt nur auf der von mir nicht aufgestellten Annahme, daß die Additivität für freie Atome sicher nicht gilt, aber trotzdem angenommen wird (!)², was ich gleichfalls nicht tat. Ich ließ die Frage mangels sicherer Tatsachen darüber offen (vgl. S. 79, Nr. 3).

Weder an atomarem Wasserstoff, noch an sonst irgendeinem atomaren Gas, das im molekularen Zustand innere Energie enthält, ist meines Wissens heute mit vollkommener Sicherheit das Fehlen der entsprechenden inneren Energie nachgewiesen. Ein solcher Nachweis würde natürlich die von mir nie als gewiß angesehene strenge Gültigkeit der Additivität endgültig ausschließen. Der Befund bei Zerfallsgleichgewichten, woran Atome teilnehmen, gibt, wie die unten folgenden Tabellen zeigen, keinerlei Hinweis auf ein Versagen der Additivität bei freien Atomen. (H, J usw.).

Da es sich bei den schönen Messungen PREUNERS und seiner Mitarbeiter um abgestuften Zerfall von S_8 , P_4 und As_4 handelt und dabei jeweils mindestens drei Molekülarten im System vertreten sind und nur ein Bestandteil, so wird man sich auf die Deutung der Messungen als nur mittelbar gewonnen, nicht stützen. Immerhin ist auch hier die Übereinstimmung mit der Additivität ungefähr dieselbe, wie in der Mehrzahl der Tabellen.

Bei allen diesen Dissoziationen in Atome und bei vielen anderen Gasgleichgewichten hat man leider keine kalorimetrischen Angaben über die Wärmetönung und vielfach kaum Aussicht,

¹ Heidelb. Akad. d. W., Math.-Nat. Kl., Abt. A., Abh. 2. 1915.⁴

² „Diskussion“. *Zeitschr. f. Elektroch.* 1916, S. 106.

solche gewinnen zu können. Da ist es wichtig, daß hier die Konstanz der aus den Konstanten berechneten Wärmetönung noch immer ein Kennzeichen dafür ist, daß gleichzeitig:

1. Ein Gleichgewicht einheitlicher Natur (nur eine Reaktion) von der vorausgesetzten Ordnung vorliegt.

2. Die Additivität der inneren Atomwärmen der beteiligten Stoffe ausreichend genau besteht.

Ob das Gleichgewicht wirklich das derjenigen Stoffe ist, womit man rechnet, kann unter Umständen, freilich bei den hier behandelten Reaktionen nur selten, noch fraglich sein, spielt aber offenbar für die Gültigkeit der Additivität an sich dabei keine Rolle.

Endlich kann natürlich die Störung des Gleichgewichts durch Nebengleichgewichte sich gegen die der Additivität ausgleichen. Aber wo kann man formal diesem Einwand entgegen?

So wurde in den folgenden Tabellen die Wärmetönung Q_0 ermittelt und ihr Mittelwert oder, falls bekannt der kalorimetrische Wert nach 2. auf $T = 0$ reduziert, in die nach I aufgelöste Gleichung 1. eingesetzt und I berechnet. Konstanz von I ist ein weiteres Kriterium für Richtigkeit der Additivität. Aber eines von geringem Gewicht, falls man nicht über einen kalorimetrischen Wert für Q_0 verfügt. Dann nämlich ist Q_0 schon eine so auf I abgepaßte Größe, daß es wegen der Tatsache genäherter Additivität nicht mehr erheblich schwanken kann.

Setzt man endlich das NERNSTSche Theorem ein, so ist zu beachten, daß seine Folgerungen für homogene Gasgleichgewichte genau genommen aus 4 Teilen bestehen, von denen nur die drei ersten an die Gültigkeit des NERNSTSchen Satzes, der letzte aber an die Genauigkeit der Zahlwerte für die chemischen Konstanten C gebunden ist. Es muß nämlich sein:

1. I additiv aus zwei Gliedern zusammengesetzt, deren eines nur von der Reaktion, deren anderes nur von der Gegenreaktion abhängt. Dieser Teilsatz ist als vollkommen gewiß anzusehen bei idealen Gasen.

2. Jedes dieser beiden Glieder soll eine Summe von Stoffkonstanten von der Dimension einer Konzentration sein. $I = \sum i$.

3. Diese Stoffkonstanten sollen identisch sein mit den Sättigungskonzentrations-Integrationskonstanten.

4. Diese Konstanten sollen identisch sein mit den heute dafür angenommenen Zahlwerten.

Vergleicht man also die unter Annahme der Additivität ohne Annahme des NERNSTSchen Satzes berechneten i (jedes C ist gleich

$i - 1.086$) mit den heute geltenden chemischen Konstanten, so erhält man ein weiteres Kriterium für die Brauchbarkeit des strengen Additivitätssatzes. Denn er bestimmt den absoluten Betrag der Integrationskonstanten vollkommen scharf, sobald man die Wärmetönung kalorimetrischen Messungen entnommen und nicht nur aus demselben Gleichgewicht erst berechnet hat.

Zusammengefaßt ergibt sich: Der Additivitätssatz bestimmt bei gegebener Wärmetönung den Temperaturgang der Gleichgewichtskonstanten um so ausschließlicher, je kleiner die Wärmetönung ist, ferner ohne jede Anpassungsmöglichkeit — wie sie ohne Annahme der Additivität durch geeignete Wahl der Molarwärmen stets möglich ist — den Zahlwert der Integrationskonstante. Deshalb wird er bei Voraussetzung des NERNSTSchen Theorems an ihm scharf prüfbar sein und umgekehrt dieses an ihm, wenn man ihn voraussetzt.

Bedenkt man, daß man zur Berechnung der chemischen Konstanten, also zur Anwendung des NERNSTSchen Theorems, bisher fast immer Gebrauch machte von bestimmten Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der Gasmolarwärmen, so ist klar, daß man auch bei völliger Verträglichkeit des NERNSTSchen Theorems mit dem Additivitätssatz scheinbar auf einen Widerspruch zwischen beiden kommen muß, falls die genannten Annahmen über die Gasmolarwärmen der Additivität widerstreiten. Sie liegen meist in der Wahl gewisser, aus Messungen spezifischer Wärmen entnommener Zahlen. Diese Messungen aber widersprechen (vgl. ELSTER-GEITEL-Festschrift) häufig beträchtlich der Additivität. Man kann also nur dann einen Widerspruch zwischen den aus der Additivität abgeleiteten und den nur aus den chemischen Konstanten berechneten Integrationskonstanten als sicher ansehen, wenn man entweder der zugrundliegenden Messungen der spezifischen Wärme ganz sicher zu sein glaubt und dann hätte die Rechnung mit dem Gleichgewicht überhaupt nur den Sinn, den Grad der unvermeidlichen Abweichung kennen zu lernen. Oder man müßte die chemischen Konstanten berechnen ganz unabhängig von allen Messungen spezifischer Wärmen überhaupt. Dies ist nun heute nicht möglich, wenn man den NERNSTSchen Darlegungen folgt. Denn die Berechnung von $C = 1.1 \cdot a$, wo a aus einer Gleichung von VAN DER WAALS entnommen ist und die Näherung $C = 3$ kann man beide nur deshalb verwenden, weil man mit ihnen dieselben Werte bekommt, wie mit den ausführlicheren Formeln, die die spezifischen

Wärmen enthalten. Das gleiche gilt von einer anderen rohen Annäherungsformel $c = \log L_0 - 0.6$ (L_0 = Verdampfungswärme bei $T = 0$), die in vorliegender Abhandlung aufgestellt wird und die ich bei einer Durchsicht der heutigen Zahlen fand. Man kann also nicht erwarten, daß die bei Voraussetzung der Additivität sich ergebenden Zahlen mit den auf zum Teil widersprechenden Annahmen fußenden NERNSTschen Zahlen übereinstimmen.

Doch macht dies nicht viel aus, denn einmal sind die chemischen Konstanten heute noch ungenau bekannt, so daß der Einfluß der Annahmen über spezifische Wärmen darin zum Teil in die Fehler fällt. Es wäre sonst auch nicht zu verstehen, daß aus quantentheoretischen Überlegungen abgeleitete chemische Konstanten, die sich um den Betrag 4 und mehr von den NERNSTschen unterscheiden und von Stoff zu Stoff weit mehr variieren, als letztere, doch noch als bemerkenswerte Annäherung an den tatsächlichen Befund betrachtet worden sind. Diese theoretisch abgeleiteten Konstanten sind außerdem, wo sie abweichen, meist weit kleiner als die von NERNST angegebenen.

Die Rechnungen mit Additivität haben sich mit Satz 1 und 2 des NERNSTschen Theorems wohl innerhalb der Fehlergrenzen in Einklang bringen lassen, indem man einige chemische Konstanten um Beträge von nur 0.5 veränderte, meist im Sinne einer Verkleinerung. Ob diese Veränderung dann noch verträglich ist mit der Deutung der veränderten Größen als Dampfdruck-Integrationskonstanten, lasse ich dahingestellt. Es ist dies wieder eine Frage nach Definiertheit und Genauigkeit gemessener Größen, die je nach den persönlichen Erfahrungen verschiedener Forscher verschieden beurteilt werden wird. So viel aber steht fest, daß die zahlenmäßige Annäherung an die Werte, die sich mit den NERNSTschen Konstanten berechnen, außerordentlich groß ist und vielfach erfolgreich mit der wetteifert, die man bisher mit weit verwickelteren Formeln erhielt. Es versteht sich bei der nicht vollständigen Genauigkeit der NERNSTschen Konstanten von selbst, daß die Abweichungen um so größer sein müssen, aus je mehr solchen Einzelkonstanten die Summe, die Integrationskonstante des Gleichgewichts sich zusammensetzt. Deshalb vielleicht ist sie denn auch beim NH_3 -Gleichgewicht am größten, welches einzig eine Änderung der Molzahl um zwei aufweist bei gleichzeitig kalorimetrisch bekannter Wärmetönung. Hier ist eine Abweichung also selbstverständlich, auch wenn Additivität und NERNSTsches Theorem richtig sind.

Wenn aber die Additivität ungenau gilt, dann sind Widersprüche dort zu erwarten, wo auf der einen Seite vollkommene, auf der anderen Seite unvollkommene Gase stehen, also z. B. bei Wasserdampf und Kohlensäure. Sieht man von Explosionsmessungen ab, so beträgt die Differenz bei Wasserdampf nur 1.4 und bei Kohlensäure Null. Weshalb Zahlen, die aus Explosionsmessungen abgeleitet sind, hier nicht die überzeugende Kraft zukommt, wie anders gemessenen, ist klar, wenn man sich erinnert, daß bei Berechnung von Explosionsversuchen die chemischen Annahmen weit mehr Extrapolationen bedeuten wegen der Höhe der Temperatur (endothermische, zum Teil noch unbekannte Verbindungen usw.). Ferner, daß man hier vielfach Annahmen über spezifische Wärmen und Gleichgewichte in die Zahlen zuerst einrechnen muß, aus denen man sie später entnimmt. Daß eine solche Gabelung wissenschaftlich ganz einwandfrei sein kann, ist ebenso klar, wie daß Gleichgewicht und spezifische Wärme dann schon in eine funktionale Verknüpfung kommen können, die die beiden dafür gefundenen Zahlwerte experimentell voneinander abhängig macht.

Die chemische Deutung von Messungen bei hohen Temperaturen, ob von spezifischen Wärmen, von Gleichgewichten oder (wie bei Explosionen vielfach) von beiden, ist nach dem Urteil des Chemikers weit hypothetischer, als meist zugegeben wird. Die möglichen Verbindungen müssen mit wachsender Temperatur mehr und mehr untereinander konkurrenzfähig werden. Wer hat bis heute einen nicht atomaren Stoff dargestellt, der beim Herabgehen der Temperatur unter 600° immer so gut, wie quantitativ verschwindet, sich doch analysieren ließ und gasförmig war? Zweifelt man daran, daß oberhalb 600° solche Stoffe entstehen, die nicht, wie Ozon und Hydroperoxyd durch Reaktionsträgheit außerhalb ihrer Stabilitätsgebiete vorübergehend bestehen können, sondern nicht so träg sind und deshalb unter 600° nie merklich vorhanden sind? Daß man in besonders einfachen Fällen, z. B. bei reinem Wasserstoff, die Abwesenheit von Komplexen unter Umständen noch bei sehr hohen Temperaturen nachweisen kann, ändert daran nichts. Denn schon bei Anwesenheit zweier Elemente im Gasraum steigt die Zahl der Verbindungsmöglichkeiten, wie bekannt, außerordentlich an. Was bei der NOCl -Dissoziation zwischen 0 und 450° sich als — anfangs unbedeutende — Störung bemerkbar machte

und bei dem System NO-Br_2 sich ähnlich verhält — Bildung anderer Stoffe, als NO , Cl_2 und NOCl bei höheren Temperaturen —, warum soll ähnliches in anderen Systemen zwischen 500 und 3000° nicht noch in viel größerer Mannigfaltigkeit sich äußern?

Die chemische Zusammensetzung gasförmiger Systeme, nicht den Elementen, sondern den darin wirklich vorhandenen Molekülarten nach ist in schnell steigendem Maß hypothetischer, je ferner die Temperatur der Systeme über der gewöhnlichen Temperatur liegt.

Im folgenden sind die homogenen Gasgleichgewichte an Hand der Gleichungen (3) und (1) berechnet und mit den kalorimetrischen Werten, soweit vorhanden, verglichen, sowie mit den chemischen Konstanten, die NERNST angibt. Daran schließt sich eine Übersicht der additiv gefundenen Integrationskonstanten, verglichen mit den nach NERNST berechneten (I) und mit denjenigen, die man berechnet, wenn man andere Summanden der Integrationskonstante annimmt, die die Differenz D zwischen gefundenen und berechneten Werten bis in die Gegend der Fehlergrenze herabdrücken. Diese anderen C sind in Tabelle 34 zusammengestellt neben den NERNSTschen chemischen Konstanten. Ob diese „ C für ber. II“ noch innerhalb der Fehlergrenze mit den NERNSTschen übereinstimmen, ob ihnen also die Bedeutung von Dampfdruckintegrationskonstanten zukommt, kann ich nicht beurteilen.

Die Tabelle 35 liefert endlich die Übersicht über die Werte, die man unter Zugrundelegung der Konstanten C II aus den additiv berechneten Gleichgewichten bekommt für diejenigen Stoffe, an denen Dampfdruckintegrationskonstante heute noch nicht gemessen worden sind. Es verdient Beachtung, daß der hohe Wert von C für Ozon, auf den schon ST. JAHN seinerzeit hinwies, von dem Additivitätssatz unabhängig ist (er wird nur durch ihn noch größer als sonst) und daß er neben den Werten für N_2O_4 , COCl_2 und H_2SO_4 nicht mehr auffällt. Denn diese Werte sind gleichfalls ungewöhnlich hoch. Durchaus einleuchtend sehen die Werte aus, die man aus der Additivität ableitet für die Atome von H, J, S. Also auch hier hat sich kein Widerspruch gegen die Erfahrung ergeben. (Cl ist zu unsicher. Vgl. Tabelle 18.)

Tabelle 35 endlich enthält eine Zusammenstellung der Zahlen, die die neue empirische Regel (L_0 = Verdampfungswärme bei $T = 0$):

$$C = \log L_0 - 0.6$$

belegen. Bei dem ohnehin engen Zahlenbereich ist sie ja nicht merkwürdig. Nur in theoretischer Hinsicht weckt vielleicht Interesse, daß man danach einen Dampfdruck darstellen kann durch einen Ausdruck:

$$p = A \cdot L_0 e^{-\frac{L_0}{RT} + f(T)},$$

worin A (wenigstens für 14 von den 19 verglichenen Stoffen) von der Stoffnatur praktisch nicht mehr abhängt, L_0 also vor der Exponentiellen mit L_0 nochmals als Faktor auftritt. Ähnlicher Verknüpfung von Wärmegrößen begegnet man in meinen Ausdrücken für die Isomerisationstheorie der spezifischen Gaswärmen und in den quantentheoretischen Ausdrücken spielt βv eine ähnliche Rolle.

Angemerkt sei schließlich, daß ich den Tabellen die Ausdrücke $1.5 \log T$ und $3 \log T$ beigegeben habe, um den Einfluß dieser Temperaturfunktionen bequem übersehen zu lassen.

Der Zweck der Tabellen ist, ein tunlichst unbefangenes Urteil über Brauchbarkeit und Genauigkeitsgrad der Additivität am möglichst vollständigen Material zu ermöglichen.

Manchem werden auch die abgeleiteten einfachen Formeln zu praktischen Zwecken vielleicht willkommen sein.

Tabelle 1.

T	$\log K$	Q_0	I
298	0.814 - 34	44611 Mittel ber. 44000	-0.90
1829	0.228 - 6		-0.51
			-0.7
			ber. -1.3

$$\log K = -\frac{9621.7}{T} - 0.7$$

Tabelle 2.

T	$\log K$	Q_0	I
1297	0.8002 - 6	32247 28432 ber. 24400	-1.09
1381	0.1309 - 5		-1.01
1495	0.4742 - 5		-0.96
			Mittel -1.02

$$\log K = -\frac{5335.7}{T} - 1.02$$

¹ W. NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 15 (1909), 691; L. LÖWENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906), 727.

² W. NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 15 (1909), 691; K. VOGEL v. FALKENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 68 (1909), 270; 72 (1910), 113.

Tabelle 3.

T	$\log K$	Q_0	I
1295	0.77888 - 2	8019	-0.73
1490	0.95609 - 2		-0.62
304.6	0.103 - 3	14180	-0.82 ³
328.2	0.835 - 3		-0.24
354.6	0.114 - 2	5624	-0.10
		ber. 2890	

T	I	T	I	T	I
553	-0.79	653	-0.83	733	-0.81 ³
573	-0.80	673	-0.83	753	-0.80
593	-0.81	693	-0.82	773	-0.79
613	-0.82	713	-0.82	793	-0.78
633	-0.82	$Q_0 = 1883 - 4444$			Mittel -0.81
					ber. -1.3

$$\log K = -\frac{632.0}{T} - 0.81.$$

Tabelle 4.

Die EMK. hat R. NAUMANN gemessen bei $T = 298$ [*Zeitschr. f. Elektrochem.* **16** (1910), 199]. Daraus fand sich $K = -10.14$. Dies mit $Q = Q_0 = 10740$ cal ergibt $I = -2.26$, so daß

$$\log K = -\frac{2348.5}{T} - 2.26.$$

Tabelle 5.

T	$\log K$	Q_0	I
1811	4.07555	$\left. \begin{array}{l} 26101 \\ 47077 \\ 41253 \\ 47706 \\ 43823 \\ 25126 \end{array} \right\}$	-1.1335
1877	3.96473		-1.0612
2023	3.56891		-1.0943
2033	3.59594		-1.0443
2195	3.21722		-1.0806
2580	2.56573		-1.0907
2675	2.49010		-1.0365
		Mittel 38514	Mittel -1.0773
		ber. 43140	

$$\log K = +\frac{9433.6}{T} - 1.08 \text{ (nach A. WOLOKITIN } \log K = +\frac{9460}{T} - 0.814).$$

¹ K. VOGEL v. FALKENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 270; **72** (1910), 113.

² PH. STEGMÜLLER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **16** (1910), 91. (EMK.)

³ M. BODENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 101; **22** (1897), 1; **29** (1899), 295.

⁴ W. NERNST, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 226; K. JELLINEK, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 230; A. WOLOKITIN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **16** (1910), 826.

Tabelle 6.
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$.¹

T	$\log K$	Q_0	I
959	0.7275 - 1	8970.1	2.03
1159	0.0781	7479.3	1.98
1278	0.2095	8875.4	1.94
1478	0.3150		1.91
		Mittel 8421.6	Mittel 1.96
		ber. 10100	$C = + 2.3$ ber.
	$\log K = - \frac{2208.6}{T} + 1.96.$		

2

3

T	$\log K$	Q_0	I	T	$\log K$	Q_0	I
1453	0.3784		1.99	1503	0.4829		1.95
1507	0.3909	2318	1.86	1528	0.4250	- 24323	1.87
1519	0.4183	23902	1.87	1538	0.4548	32026	1.89
1547	0.3636	- 20993	1.79	1578	0.4472	- 2109	1.85
1553	0.3522	- 20874	1.77	1586	0.4200	38913	1.81
1579	0.4249	31356	1.82	1597	0.4669	49384	1.85
1619	0.5198	27735	1.88	1643	0.5132	12077	1.86
1635	0.4914	- 21487	1.84	1763	0.5302	11259	1.78
1659	0.5551	32923	1.89	1773	0.6304	143229	1.88
1703	0.4955	- 17501	1.79	1783	0.5629	- 97581	1.80
1706	0.5132	78388	1.81	1795	0.5658	3537	1.80
1747	0.5198	2194	1.78	1798	0.6064	199738	1.83
				1824	0.5515	- 31668	1.76
		Mittel 10724	1.84			21388	$C = 1.84$

$$\log K = - \frac{2208.6}{T} + 1.84.$$

Tabelle 7.
 $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$.⁴

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I
625	0.7960 - 5	4.1938		+ 1.19
659	0.3620 - 4	4.2283	27826	1.23
691	0.7254 - 4	4.2592	21052	1.14
703	0.6289 - 4	4.2704	-	0.88
723	0.8158 - 4	4.2887	18682	0.81
753	0.8691 - 4	4.3152	2149	0.51
873	0.1419 - 2	4.4115	29473	0.59
923	0.5207 - 2	4.4478	25241	0.56
			Mittel 20737	0.86
			ber. 27400	$C = - 0.23$ ber. + 1.4

$$\log K = - \frac{5991.6}{T} + 1.5 \log T + 0.86.$$

¹ O. HAHN, *Zeitschr. phys. Chem.* **44** (1903), 513.

² ALLNÉR, nach F. HABER, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 731.

³ HABER-RICHARDT, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 731.

⁴ K. VOGEL v. FALKENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 313; **65** (1909), 371. — W. NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **15** (1909), 689.

Tabelle 8.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
523	0.9413 - 6	4.0777		2.09	
573	0.0032 - 4	4.1372	27474	2.11	
623	0.9019 - 4	4.1917	27563	2.14	
673	0.6780 - 3	4.2420	27832	2.16	
723	0.3458 - 2	4.2887	27641	2.18	
773	0.9189 - 2	4.3323	27065	2.18	
823	0.4357 - 1	4.3731	27696	2.20	
873	0.8660 - 1	4.4115	25753	2.18	
923	0.2398	4.4478	24873	2.15	
1123	1.4556	4.5756	25787	2.11	
			Mittel 26854	2.15	$C = 1.06$

$$\log K = -\frac{5872.2}{T} + 1.5 \log T + 2.15.$$

Tabelle 9.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
1397	0.2297 - 15	4.7178		-1.43	
1480	0.4440 - 14	4.7554	134053	-1.26	
1561	0.1861 - 13	4.7901	92263	-1.44	
2155	0.6028 - 9	5.0002	108943	-1.69	
2257	0.1870 - 8	5.0303	120813	-1.66	
			Mittel 114018	-1.50	$C = -2.59$
			ber. 115400		ber. -1.2

$$\log K = -\frac{25232}{T} + 1.5 \log T - 1.50.$$

3

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
2642	-6.70	5.1328		-2.28	
2698	-5.97	5.1466	416891	-1.76	
2761	-6.15	5.1616	-105440	-2.17	
2834	-5.62	5.1786	251456	-1.90	
2929	-5.47	5.2000	51385	-2.06	
			Mittel 155730	-2.03	{ gegen -1.5 bei den vor- hergehenden Zahlen.

$$\log K = -\frac{25232}{T} + 1.5 \log T - 2.0.$$

¹ G. PREUNER u. W. SCHUPP, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 148.

² W. NERNST u. H. v. WARTENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* **56** (1906), 534.

³ N. BJERRUM, *Zeitschr. phys. Chem.* **79** (1911), 513. (Explos.-Meth.)

Tabelle 10.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
1023	0.02531 - 6	4.51481		-2.67	
1103	0.62325 - 6	4.56386	35404	-2.69	
1218	0.38917 - 5	4.62847	37466	-2.67	
1338	0.03141 - 4	4.68968	36084	-2.68	
1405	0.35411 - 4	4.72151	37321	-2.68	
			Mittel 36569	-2.68	$C = -3.77$

$$\log K = -\frac{7996.7}{T} + 1.5 \log T - 2.68.$$

Tabelle 11.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
1300	0.52186 - 14	4.67091		+4.56	
1400	0.16702 - 12	4.71919	132908	4.54	
1478	0.13078 - 11	4.7545	112634	4.35	
			Mittel 127771	4.47	$C = 3.38$
			ber. 135026		ber. 3.4

$$\log K = -\frac{29527}{T} + 1.5 \log T + 4.47.$$

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
2640	-4.51	5.13		1.54	
2879	-3.00	5.19	211394	2.07	
2900	-3.11	5.19	-226900	1.88	
2945	-2.51	5.20	512064	2.31	
3116	-1.96	5.24	125943	2.28	
			Mittel 155625	2.02	$\left\{ \begin{array}{l} \text{gegen 4.5} \\ \text{bei den vor-} \\ \text{hergehenden} \\ \text{Zahlen.} \\ C = 0.93 \end{array} \right.$

$$\log K = -\frac{29527}{T} + 1.5 \log T + 2.0.$$

Tabelle 12.

Maximum der EMK. der $\text{O}_3\text{-O}_2$ -Kette 0.68 Volt, daraus $1/2 \log K = 25.105$, dies gibt mit $Q_0 = 33300$ cal die Konstante $I = -6.78$, daher $C = -7.87$, woraus sich $\text{Co}_3 = 8.15$ berechnet, also eine ungewöhnlich große Konstante, und zwar unabhängig von der Atomwärmenadditivität, ohne welche man etwa $\text{Co}_3 = 6$ findet. [ST. JAHN, *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 292, 337.]

¹ G. PREUNER u. W. SCHUPP, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 157.

² W. NERNST u. H. v. WARTENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* **56** (1906), 548.

³ N. BJERRUM, *Zeitschr. phys. Chem.* **79** (1911), 513. (Explos. Meth.)

Tabelle 13.
 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$.¹

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I
521	0.894 - 6	4.0753	29929	+ 1.94
540	0.360 - 5	4.0986	19865	1.99
615	0.425 - 4	4.1833	23584	1.66
658	0.017 - 3	4.2273	22827	1.60
714	0.665 - 3	4.2805	22849	1.50
795	0.449 - 2	4.3506	15549	1.39
834	0.680 - 2	4.3818	27579	1.25
890	0.177 - 1	4.4241	Mittel 23169	1.26
517	0.013 - 5	4.0702	20407	2.15
568	0.849 - 5	4.1314	26179	1.92
622	0.784 - 4	4.1907	5707	1.91
627	0.805 - 4	4.1959	23923	1.85
703	0.781 - 3	4.2705	27026	1.75
755	0.407 - 2	4.3168	24156	1.76
798	0.820 - 2	4.3530	36753	1.73
849	0.465 - 1	4.3933	Mittel 23450	1.90
506	0.164 - 6	4.0561	21825	1.56
538	0.765 - 6	4.0962	79876	1.44
545	0.191 - 5	4.1046	26239	1.72
590	0.045 - 4	4.1563	19495	1.71
629	0.535 - 4	4.1979	24946	1.55
644	0.752 - 4	4.2133	27656	1.54
693	0.464 - 3	4.2610	15307	1.56
709	0.588 - 3	4.2759	22396	1.48
757	0.069 - 2	4.3186	26079	1.40
799	0.500 - 2	4.3537	80484	1.40
801	0.556 - 2	4.3554	39977	1.44
831	0.974 - 2	4.3794	6169	1.57
864	0.062 - 1	4.4047	33117	1.36
903	0.452 - 1	4.4335	30448	1.44
948	0.834 - 1	4.4652	31885	1.48
976	0.064	4.4841	Mittel 32393	1.52
492	0.416 - 6	4.0380	28250	2.16
516	0.031 - 5	4.0689	17885	2.19
578	0.918 - 5	4.1428	79581	1.80
579	0.971 - 5	4.1440	20578	1.84
633	0.692 - 4	4.2021	25254	1.64
680	0.342 - 3	4.2487	24044	1.61
717	0.775 - 3	4.2832	25811	1.57
738	0.018 - 2	4.3021	30616	1.57
767	0.386 - 2	4.3272	- 27565	1.61
773	0.330 - 2	4.3323	48462	1.49
776	0.386 - 2	4.3348	14874	1.52
805	0.561 - 2	4.3587	44426	1.40
843	0.135 - 1	4.3887	- 58052	1.62
857	0.990 - 2	4.3995	49121	1.35
910	0.669 - 1	4.4385	56907	1.60
956	0.36	4.4707	49205	1.95
974	0.58	4.4829	Mittel 26837	2.05

¹ M. BODENSTEIN u. M. KATAYAMA, *Zeitschr. phys. Chem.* **69** (1909), 42.

Tabelle 13 (Fortsetzung).

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
513	0.486 - 6	4.0651	18196	1.72	
544	0.966 - 6	4.1034	27055	1.52	
577	0.627 - 5	4.1418	12201	1.53	
578	0.636 - 5	4.1428	26901	1.52	
590	0.856 - 5	4.1563	24106	1.52	
640	0.607 - 4	4.2093	26202	1.45	
681	0.187 - 3	4.2496	24152	1.45	
702	0.438 - 3	4.2694	23459	1.42	
746	0.909 - 3	4.3090	22690	1.37	
772	0.155 - 2	4.3314	Mittel 22774	1.33	
		Gesamtmittel	26622	1.62	$C = 0.53$
		ber.	26500		

$$\log K = -\frac{5795}{T} + 1.5 \log T + 1.62.$$

Tabelle 14.

$$\log K = -\frac{6325}{T} + 1.5 \log T + 4.9. ^1$$

Tabelle 15.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
801	0.1903 - 5	4.3554	41072	1.96	
900	0.4997 - 4	4.4314	40363	1.97	
1000	0.5490 - 3	4.5000	40098	1.96	
1105	0.4472 - 2	4.5650	38857	1.94	
1170	0.9117 - 2	4.6023	Mittel 40100	1.92	
			ber. 40740	1.95	$C = 0.86$

$$\log K = -\frac{8909}{T} + 1.5 \log T + 1.95.$$

Tabelle 16.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
2500	0.826 - 6	5.0968		0.90	
2700	0.775 - 5	5.1471	138704	0.97	
2900	0.494 - 4	5.1936	120400	0.93	
3100	0.111 - 3	5.2371	117887	0.88	
3300	0.724 - 3	5.2777	133889	0.91	
			Mittel 127720	0.92	$C = - 0.17$

$$\log K = -\frac{27929}{T} + 1.5 \log T + 0.92.$$

¹ M. TRAUTZ u. CL. F. HINCK, *Z. anorg. Chem.* **93** (1915), 177.

² M. BODENSTEIN u. W. POHL, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **11** (1905), 373;
M. BODENSTEIN u. C. G. FINK, *Zeitschr. phys. Chem.* **60** (1907), 1 [nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH S. 407].

³ I. LANGMUIR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 868.

Tabelle 17.
 $2J = J_2$.¹

<i>T</i>	log <i>K</i>	1.5 log <i>T</i>	<i>Q</i> ₀	<i>I</i>	
1073	0.11059 - 1	4.54590		0.795	
1173	0.69197 - 1	4.60395	30120	0.787	
1273	0.19866	4.65725	30967	0.792	
1373	0.63949	4.70650	31248	0.802	
1473	1.00860	4.75230	29909	0.794	
			Mittel 30570	0.794	<i>C</i> = - 0.29

$$\log K = - \frac{6685}{T} + 1.5 \log T + 0.794$$

Diese Gleichung stellt den BODENSTEIN-STARCKSchen Befund noch genauer dar, als die von den beiden Autoren als schon sehr genau bezeichnete, von ihnen benutzte Gleichung. Die Unterschiede sind: zwischen berechneten und gefundenen log *K*

mit Additivität (<i>T</i>)	ohne Additivität (B. u. St.)
+0.001	-0.011
-0.007	+0.011
-0.002	+0.011
+0.008	-0.002
0.000	-0.007

Dabei müßten doch bei Atomreaktionen am ehesten Widersprüche gegen die Additivität liegen. Denn innere Energie ist doch außer bei Helium noch bei keinem Metalloidgasatom nachgewiesen und wäre doch etwas ganz neues, wenigstens bei so schweren Atomen. (Wasserstoff könnte ja immerhin rotieren.)

Tabelle 18.
 $2Cl = Cl_2$.²

<i>T</i>	log <i>K</i>	1.5 log <i>T</i>	<i>Q</i> ₀	<i>I</i>	
1716	0.8573 - 9	4.8517		1.04	
1763	0.5536 - 8	4.8694	199750	1.34	
1805	0.0151 - 7	4.8847	154601	1.47	
1846	0.3684 - 7	4.8993	125876	1.52	
1892	0.6180 - 7	4.9154	81074	1.43	
1940	0.8888 - 7	4.9317	88996	1.37	
1999	0.0582 - 6	4.9512	45057	1.15	
2037	0.2607 - 6	4.9698	75563	1.00	
			Mittel 110131	1.29	<i>C</i> = + 0.20

$$\log K = - \frac{24083}{T} + 1.5 \log T + 1.29.$$

¹ M. BODENSTEIN u. G. STARCK, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **16** (1910), 961.
² M. PIER, *Zeitschr. phys. Chem.* **62** (1908), 417. Von PIER selbst nur als angenäherte Zahlen bezeichnet.

Diese Zahlen zeigen, wie sich der Additivität widersprechende Annahmen äußern, wenn sie in den „gefundenen“ $\log K$ enthalten sind. M. PIER hat nämlich solche Annahmen u. a. eingerechnet in die hier verwerteten „gefundenen“ $\log K$. Deshalb können diese kein gangfreies Q_0 liefern und tun es auch nicht.

Tabelle 19.

$$2S = S_2.^1$$

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
2073	0.1215-4	4.9749		9.1	
2216	0.1249-4	5.0184	-5891	7.9	
2247	0.7970-4	5.0274	487070	8.3	
2350	0.6871-3	5.0566	201830	8.5	
2399	0.9015-3	5.0704	102448	8.3	
2533	0.2995-2	5.1106	65073	7.8	
			Mittel 170106	8.3	$C = 7.22$

$$\log K = -\frac{37198}{T} + 1.5 \log T + 8.3.$$

Tabelle 20 u. 21.

$$2P = P_2$$

$$2P_2 = P_4.^2$$

T	$\log H$	Q_0	I	$1.5 \log T$	$\log K$	Q_0	I
1073	0.7185-7	42523	-2.31	4.5453	0.9873-5	28071	-2.89
1173	0.5159-6	41668	-2.30	4.6039	0.5336-4	28434	-2.89
1273	0.1794-5	41555	-2.30	4.6572	0.0033-3	26928	-2.88
1373	0.7486-5	41295	-2.30	4.7065	0.3895-3	27806	-2.89
1473	0.2409-4		-2.31	4.7523	0.7358-3		-2.89
	Mitte	41760	-2.30			27806	-2.89

$$\log H = -\frac{9139}{T} + 1.5 \log T - 2.30. \quad \log K = -\frac{6080.4}{T} + 1.5 \log T - 2.89.$$

Tabelle 22 u. 23.

$$2As = As_2.$$

$$2As_2 = As_4.^3$$

T	$\log H$	Q_0	I		$\log K$	Q_0	I	
1073	0.3785-6	34943	-3.19		0.6558-5	21613	-4.58	
1173	0.0442-5	34211	-3.18		0.0899-4	21114	-4.57	
1273	0.5985-5	34217	-3.18		0.4524-4	21149	-4.57	
1373	0.0759-4	33498	-3.18		0.7663-4	20782	-4.57	
1473	0.4839-4		-3.19		0.0368-3		-4.57	
	Mittel	34217	-3.18	$C = -4.27$		21165	-4.57	$C = -5.66$

$$\log H = -\frac{7482}{T} + 1.5 \log T - 3.18. \quad \log K = -\frac{4628}{T} + 1.5 \log T - 4.57.$$

¹ H. BUDDE, *Z. anorg. Chem.* **78** (1900), 169. (Explos.-Meth.)

² G. PREUNER u. J. BROCKMÜLLER, *Zeitschr. phys. Chem.* **81** (1912), 129.

³ l. c.

Tabelle 24.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
273.00	0.23538 - 4	3.65424		1.897	
291.34	0.88040 - 4	3.69660	11952	1.913	
322.88	0.87917 - 3	3.76356	12709	1.992	
346.65	0.47294 - 2	3.80983	11789	2.000	
372.78	0.03862 - 1	3.85717	11723	2.004	
			Mittel 12043	1.961	$C = 0.875$
			ber. 11630		

$$\log K = -\frac{2543.2}{T} + 1.5 \log T + 1.961.$$

Tabelle 25.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
413	0.42177 - 2	3.92392		2.56	
423	0.59945 - 2	3.93951	12949	2.53	
433	0.78283 - 2	3.95473	14085	2.52	
458	0.11893 - 1	3.99130	10866	2.40	
473	0.39620 - 1	4.01229	16926	2.43	
485	0.65658 - 1	4.02861	21336	2.50	
493	0.63317 - 1	4.03927	-4657	2.35	
			Mittel 15232	2.47	$C = 1.38$

$$\log K = -\frac{3331}{T} + 1.5 \log T + 2.47.$$

Tabelle 26.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
657	0.6874 - 4	4.2264		0.649	
672	0.8649 - 4	4.2411	21913	0.629	
677	0.9496 - 4	4.2459	33246	0.650	
698	0.2002 - 3	4.2658	23740	0.641	
723	0.4604 - 3	4.2887	21906	0.612	
748	0.6503 - 3	4.3108	16599	0.531	
773	0.8617 - 3	4.3323	20085	0.489	
			Mittel 22915	0.60	$C = -0.49$
			ber. 24600		

$$\log K = -\frac{5379.4}{T} + 1.5 \log T + 0.60.$$

¹ NATANSON, *Wied. Ann.* **24** [3] (1885), 454; **27** (1886), 606.² C. HOLLAND, Dissertation. Berlin 1911.³ W. NERNST, Berichtigung. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **22**, 37. Dasselbst sollte wohl in Gleichung 3. der Faktor 4 im Nenner fehlen. (Diese Berichtigung erschien während der Korrektur vorliegender Arbeit und wurde noch berücksichtigt. S. auch Tab. 28).⁴ F. HORAK, Dissertation. Berlin 1909.

Tabelle 27.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
375	0.8865 - 2	3.8610		1.02	
382	0.9809 - 2	3.8731	7701.9	0.99	
383.6	0.0702 - 1	3.8758	36269	1.05	
409.8	0.3214 - 1	3.9189	5709.8	0.89	
411.3	0.3758 - 1	3.9212	26772	0.92	
431.6	0.4001 - 1	3.9526	- 287.9	0.66	
449.8	0.5010 - 1	3.9795	3609.6	0.52	
464.1	0.5351 - 1	3.9999	914.6	0.38	
			Mittel 11527	0.8	$C = - 0.3$
			ber. 10280		

$$\log K = - \frac{2248}{T} + 1.5 \log T + 0.8.$$

Tabelle 28.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
439	0.84757 - 4	3.96369		3.98	
443	0.97285 - 4	3.96960	26540	3.95	
462	0.20898 - 3	3.99696	10284	3.71	
485	0.78597 - 3	4.02861	24295	3.76	
495	0.81776 - 3	4.04191	20299	3.58	
534	0.61899 - 2	4.09131	23303	3.61	
556	0.01242 - 1	4.11760	22658	3.62	
574	0.32035 - 1	4.13836	23284	3.63	
613	0.01326	4.18119	26821	3.74	
			Mittel 22185	3.73	$C = 2.64$

$$\log K = - \frac{4851}{T} + 1.5 \log T + 3.73.$$

Tabelle 29.

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
621	0.836 - 3	4.1896		0.97	
653	0.193 - 2	4.2223	18834	0.94	
682	0.473 - 2	4.2507	17627	0.89	
725	0.940 - 2	4.2904	22506	0.92	
741	0.046 - 1	4.3047	13975	0.88	

¹ M. TRAUTZ, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **14** (1908), 534.

² C. HOLLAND, Dissertation. Berlin 1911. Vgl. Tab. 25.

³ M. BODENSTEIN u. M. KATAYAMA, *Zeitschr. phys. Chem.* **69** (1909), 26.

Tabelle 29 (Fortsetzung).

T	$\log K$	$1.5 \log T$	Q_0	I	
646	0.020 - 2	4.2153		0.85	
660	0.201 - 2	4.2292	23258	0.86	
664	0.264 - 2	4.2333	29560	0.88	
693	0.491 - 2	4.2610	14440	0.79	
708	0.721 - 2	4.2750	32309	0.87	
731	0.953 - 2	4.2958	21712	0.88	
756	0.133 - 1	4.3177	15972	0.83	
613	0.732 - 3	4.1812		0.97	
627	0.951 - 3	4.1959	25611	1.01	
639	0.064 - 2	4.2082	15421	0.97	
643	0.125 - 2	4.2123		0.99	
652	0.207 - 2	4.2213	15550	0.96	
660	0.316 - 2	4.2292	24844	0.98	
667	0.398 - 2	4.2361	21569	0.98	
693	0.652 - 2	4.2610	18618	0.95	
729	0.039 - 1	4.2940	22718	0.98	
598	0.579 - 3	4.1650		0.77	
622	0.860 - 3	4.1907	18073	0.98	
635	0.067 - 2	4.2042	26954	1.03	
668	0.410 - 2	4.2372	18222	0.80	
682	0.657 - 2	4.2507	34673	0.99	
701	0.780 - 2	4.2685	12197	1.02	
717	0.955 - 2	4.2832	22985	1.07	
610	0.688 - 3	4.1779		0.97	
635	0.026 - 2	4.2042	22106	0.98	
653	0.246 - 2	4.2223	21490	0.90	
655	0.271 - 2	4.2243	22493	0.99	
680	0.513 - 2	4.2487	17680	0.95	
707	0.796 - 2	4.2741	22689	0.96	
710	0.820 - 2	4.2769	16069	0.95	
747	0.286 - 1	4.3099	28384	1.06	
629	0.855 - 3	4.1970		0.89	
633	0.878 - 3	4.2021	8193	0.86	
653	0.107 - 2	4.2223	20698	0.85	
657	0.217 - 2	4.2264	51991	0.91	
688	0.393 - 2	4.2564	9735	0.75	
711	0.625 - 2	4.2778	20424	0.74	
750	0.893 - 2	4.3126	14569	0.64	
611	0.592 - 3	4.1790		0.86	
629	0.834 - 3	4.1970	21871	0.87	
637	0.942 - 3	4.2061	22674	0.88	
647	0.030 - 2	4.2163	14701	0.84	
660	0.148 - 2	4.2292	15772	0.81	
689	0.473 - 2	4.2573	21297	0.82	
714	0.642 - 2	4.2805	13138	0.73	
			Mittel 20800	0.906	$C = - 0.18$

$$\log K = - \frac{4548.5}{T} + 1.5 \log T + 0.906.$$

Tabelle 30.

T	$\log K$	$3 \log T$	Q_0	I	
973	2.53005	8.9643	16428	-2.11 ¹	
1073	3.00164	9.0918	11733	-2.18	
1203	3.40904	9.2408	13880	-2.34	
1273	3.62148	9.3145		-2.39	
			Mittel 14014	-2.25	
973	2.74372		17886	-1.84 ²	
1073	3.24584		17190	-1.93	
1203	3.77341		13216	-1.98	
1273	3.97918			-2.04	
			Mittel 16097	-1.95	
			ber. 19200		$C = -3.13$ ber. + 0.8

$$\log K = -\frac{4198.5}{T} + 3 \log T - 1.5?$$

Tabelle 31.

T	$\log K$	$3 \log T$	Q_0	I	
573	0.4251-14	8.2744	60564	0.48	
623	0.3892-12	8.3835	60021	0.54	
673	0.0550-10	8.4841	61792	0.58	
723	0.5368-9	8.5774	58266	0.66	
773	0.7639-8	8.6646	57539	0.65	
823	0.8344-7	8.7462	55671	0.64	
873	0.7584-6	8.8230	57402	0.59	
923	0.6099-5	8.8956	56833	0.58	
1123	0.2635-2*	9.1512		0.51	
			Mittel 58511	0.58	$C = -1.60$

$$\log K = -\frac{12795}{T} + 3 \log T + 0.58.$$

Tabelle 32.

T	$\log K$	$3 \log T$	Q_0	I	
823	0.1813-7	8.7462	51574	-2.18	
873	0.0399-6	8.8230	50806	-2.17	
923	0.8019-6	8.8956	49661	-2.16	
973	0.4752-5	8.9643	52383	-2.17	
1023	0.0893-4	9.0030	47366	-2.15	
1073	0.6499-4	9.0918		-2.18	
			Mittel 50858	-2.17	$C = -3.26$

$$\log K = -\frac{11012}{T} + 3 \log T - 2.17.$$

¹ F. HABER u. LE ROSSIGNOL, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **14** (1908), 181.

² F. JOST, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 425.

³ G. PREUNER u. W. SCHUPP, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 148.

⁴ G. PREUNER u. J. BROCKMÜLLER, *Zeitschr. phys. Chem.* **81** (1912), 129.

Tabelle 33.

Reaktion	C gef.	C ber. I	D I	C ber. II	D II
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	-0.7	-1.3	-0.6	-0.7	0
$H_2 + J_2 = 2HJ$	-0.8	-1.3	-0.5	-0.7	+0.1
$N_2 + O_2 = 2NO$	-1.1	-1.6	-0.5	-1.4	-0.3
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	+1.8} +2.0}	+2.3	+0.5 +0.3	+2.4	+0.6 +0.4
$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$	-0.2	+1.4	+1.6	-0.7	-0.5
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	-2.6} -3.1}	-1.2	+1.4 +1.9	-2.1	+0.5 +1.0
$2CO + O_2 = 2CO_2$	+3.4} +0.9}	+3.4	0 +2.5	+2.7	-0.7 +1.8
$2NO + Cl_2 = 2NOCl$	+3.5	+3.8	+0.3	+3.2	-0.3
$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$	-0.3	+1.5	+1.8	+0.6	+0.9
$3H_2 + N_2 = 2NH_3$	-3	+0.8	+3.8	-1.9	+1.1

Tabelle 34.

Stoff	C für ber. I (nach NERNST)	C für ber. II	D
H_2	1.6	1.2	-0.4
N_2	2.6	2.1	-0.5
O_2	2.8	2.7	-0.1
NO	3.5	3.2	-0.3
CO	3.5	3.2	-0.3
HCl	3.0	2.5	-0.5
HJ	3.4	2.9	-0.5
SO_2	3.3	3.0	-0.3
NH_3	3.3	3.8	+0.5
SO_2Cl_2	5	5.5	+0.5
(genauer als 3.3)			

Tabelle 35.

„Chemische Konstante“ berechnet aus den Tabellen, mit den Werten II
aus Tabelle 33.

Stoff	C	Stoff	C	Stoff	C
S_2	-0.2	H	+0.5	N_2O_4	+7.8
O_3	+8.1	J	+1.8	$COCl_2$	+5.8
NO_2	+4.3	S	+3.7	H_2SO_4	+7.6
SO_3	+3.9	[Cl	+0.2?]		

Tabelle 36.

C berechnet aus $C = \log L_0 - 0.6$ verglichen mit dem gefundenen C .

Stoff	C gef.	C ber. II	C ber. aus $\log L_0 - 0.6$.
H ₂	1.6	1.2	1.8
N ₂	2.6	2.1	2.5
O ₂	2.8	2.7	2.7
HCl	3.0	2.5	2.8
Cl ₂	3.1	—	3.1
CS ₂	3.1	—	3.0
CCl ₄	3.1	—	2.9
HBr	3.2	—	3.3
CHCl ₃	3.2	—	3.1
N ₂ O	3.3	—	3.5
NH ₃	3.3	3.8	3.5
SO ₂	3.3	3.0	3.3
Äther	3.3	—	3.3
SO ₂ Cl ₂	3.3–5	5.5	3.3
H ₂ O	3.6	—	3.8
Aceton	3.7	—	4.1
Propylacetat	3.8	—	4.2
Benzol	4.0	—	4.8
Alkohol	4.1	—	4.7

Besprechung der Ergebnisse.

Den Tabellen habe ich wenig hinzuzufügen. Ich glaube den Nachweis darin erbracht zu haben, daß die rechnerische Vereinfachung in der Darstellung von Gasgleichgewichten durch den Additivitätssatz im allgemeinen mit einer recht großen Genauigkeit verbunden ist.

Wo der größte Widerspruch zu erwarten war, bei Kohlensäure, blieb er aus. Wo die Ungenauigkeit der Messungen durch die Unvollkommenheit der berechneten Wärmetönung erwiesen ist, beim umstrittenen Ammoniak, wo der Einfluß ungenauer chemischer Konstanten am größten sein muß ($\Sigma \nu = 2$), ist die Übereinstimmung am wenigsten gut. Beim Wasserdampf zeigen die Wärmetönungen gleichfalls große Schwankungen und doch erreicht hier die Differenz gegen die NERNSTschen Konstanten nur 1.4. Beim Nitrosylchlorid war wegen der Unvollkommenheit des NOCl-Gases, von dem 2 Mole auf der einen Seite stehen, gegenüber einem Mol Cl₂ und dem idealen NO eine große Abweichung zu erwarten. Trotzdem ist gerade hier die Übereinstimmung glänzend, wie ich schon früher ausführlich zeigte.

Die Darstellung des Wassergasgleichgewichts an Hand der Messungen von HABER und seinen Mitarbeitern ist vortrefflich,

ebenso die des NO-Zerfalls und der HCl- und HJ-Gleichgewichte. Die wegen der einseitigen Lage des Gleichgewichts und der Unentbehrlichkeit größerer Katalysatormengen wenig genaue Messung des SO_2Cl_2 -Zerfalls zeigt dementsprechend auch sehr starke Schwankungen der Wärmetönung und hier sind die Zahlenwerte der Konstanten durch Adsorption und unvollkommene Gasnatur der Komponenten sicher stark nach einer Seite verschoben. Auf diese Zahlen kann man also, wie ich glaube, sich nicht in dem Maße stützen, wie auf die anderen Tabellen, vollends, wo ich neuerdings auch hier Störung durch andere chemische Stoffe, als SO_2 , Cl_2 und SO_2Cl_2 bemerkt habe.

Meine Hoffnung, systematische Abweichungen von der Additivität an den homogenen Gasgleichgewichten zu entdecken oder wenigstens Abweichungen da zu finden, wo sie nach den Widersprüchen gegen die spezifischen Wärmen bestehen sollten, hat sich nicht erfüllt. Vielmehr widersprechen die guten Übereinstimmungen der Gleichgewichte nun jenen Widersprüchen. Sollte die Additivität aller Erwartung zum Trotz doch streng gelten? Wie soll man dann freilich die Widersprüche der spezifischen Wärmen selbst erklären?

Der Additivitätssatz hat sich bei den homogenen Gasgleichgewichten ausgezeichnet bewährt, ist nach seinen Voraussetzungen (rein empirischer Satz) einfacher, als bisherige Näherungsformeln zur Berechnung von Gleichgewichten, in der Form genau ebenso einfach, meist innerhalb der Fehlergrenzen auch im Einklang mit den heute angenommenen chemischen Konstanten.

Damit halte ich die Prüfung der Frage nach der Additivität von $C_v - 3/2 R$ für soweit abgeschlossen, als es nur an Hand des heute schon vorliegenden Zahlenmaterials möglich ist. Das Ergebnis ist die Gewißheit, daß der Satz an der Spitze vorliegender Abhandlung (Ungefähradditivität für Gase ähnlicher Idealität; atomare Gase unentschieden) wirklich den Tatsachen entspricht.

Ob die oft merkwürdig unsystematischen Abweichungen (bei den gemessenen spezifischen Wärmen) fehlerhaften Annahmen und nicht doch Tatsachen entsprechen, werden experimentelle Messungen vielleicht entscheiden. Sie erfordern längere Zeit. Deshalb glaubte ich einstweilen schon das heutige Material mit den Forderungen (auch strenger) Additivität vergleichen zu sollen.

Der Vergleich ist so ausgefallen, daß sich Anwendung der ungefähren und genauere Untersuchung der strengen Additivität von $C_p - 3/2 R$ wohl lohnt. Und so habe ich keine Ursache, den Standpunkt zu ändern, den ich am Beginn vorliegender Abhandlung zitiert und nie verlassen habe.

Heidelberg, *Physikalisch-Chemische Abteilung des Chemischen Universitäts-Laboratoriums*, 9. Januar 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1916.