

4. Sulfurylchlorid ist nicht, wie aus bisherigen Bestimmungen folgte und in Wirklichkeit nur aus der Reaktionsträgheit zu erklären ist, beständig bis etwa  $180^{\circ}$ , sondern es ist bei Atmosphärendruck schon bei  $100^{\circ}$  im Gleichgewicht zu 91 % dissoziiert.

5. Dies steht in Uebereinstimmung mit den Formeln von Nernst zur Berechnung der Reaktionsisochore. Diese Formeln geben Werte, die zu beiden Seiten der beobachteten fallen, und sind daher durch vorliegende Untersuchung abermals bestätigt.

6. Zur Prüfung der Nernstschen Formeln wurde die Dampfdruckkurve, ferner

7. Die spezifische Dampfwärme bei konstantem Druck,

8. Die Verdampfungswärme bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

9. Die letzten drei Bestimmungen waren nur möglich infolge der Reaktionsträgheit des Sulfurylchlorids.

Physikalisch-Chemisches Institut von Professor G. Meyer. Universität Freiburg i. Br., 26. Mai 1908.

### Diskussion.

Vorsitzender: Was die Berechnung derartiger Gleichgewichte anbetrifft, so ist der Wert 1,5, den ich als Atomwärme für alle Elemente beim Nullpunkt der Temperatur eingeführt habe, natürlich nur provisorisch gewesen. Man könnte denken, daß mein Wärmetheorem kaum auf eine praktisch exakte Anwendung würde rechnen dürfen, solange die Werte beim absoluten Nullpunkt unzugänglich bleiben. Da kann ich hinzufügen, daß dem zum Glück nicht so ist. Es würde vollkommen ausreichen, wenn wir bis zum Siedepunkt des Wasserstoffes die spezifischen Wärmen kennen. Die Sache liegt nämlich so, daß die Grundannahme, wonach die freie und die gesamte Energie, die sich beim Nullpunkt tangieren, praktisch gleich werden, bei allen Berechnungen, die ich ausgeführt habe, schon bei  $+20^{\circ}$  absolut, ja selbst beim Siedepunkt der flüssigen Luft fast immer bis auf z. B.  $\frac{1}{2}$  % erfüllt ist. So brauchen wir also nur die spezifischen Wärmen bis  $20$  oder auch nur  $100^{\circ}$  absolut herab zu kennen und können dann völlig exakt die Gleichgewichte berechnen.

Dr. Weigert-Berlin: Ich möchte nur mit einigen Worten auf das Erste, was der Herr Vortragende hier sagte, eingehen. Es hat ihn interessiert, ob das Dissoziationsgleichgewicht des Sulfurylchlorids im Lichte verschoben wird. Das war der Hauptausgangspunkt der Ueberlegungen. Nun vermute ich allerdings, daß dies

nicht geschieht, ganz analog wie bei der Phosgen-dissoziation, welche durch das Licht nicht beeinflusst wird, wie ich im vorigen Jahr festgestellt habe. Es würde ja interessant sein, wenn sich hier ein anderes Resultat ergibt. Aber es wird fast unmöglich sein, dies experimentell bei den relativ tiefen Temperaturen von etwa  $120^{\circ}$  festzustellen, denn da im Licht ohne Katalysator gearbeitet wird, wird bei den sicherlich dann nur geringen Gleichgewichtsverschiebungen die treibende Kraft der Reaktion zu schwach sein, um in die Erscheinung treten zu können.

Privatdozent Dr. Trautz-Freiburg i. Br. (Schlußwort): In diesem Falle gestattet das System tatsächlich, im Licht trotzdem noch mit dem Katalysator zu arbeiten. Man kann das leicht untersuchen, wenn Kohle darin ist. Wenn man eine ausreichend schlechte Kohle genommen hat, geht die Sache auch im Licht, wie überhaupt die Langsamkeit der Reaktion vieles ermöglicht hat, was ohne das nicht möglich gewesen wäre, z. B. die Bestimmung der spezifischen Dampfwärme war nur möglich, weil der Verlauf des Zerfalles ohne Katalysator so langsam vor sich geht, denn bei den Temperaturen, mit denen wir arbeiteten, wäre der Katalysator imstande, schon 60 oder 70 % zu zersetzen. Also auch an annähernde Resultate wäre da sonst nicht mehr zu denken. Das kommt mir bei der photochemischen Untersuchung auch wieder zunutze.

Herr Professor Bodenstein-Berlin:

### MESSUNGEN VON GASGLEICHGEWICHTEN.

Wenn Gase bei Steigerung der Temperatur Dissoziation erleiden, so steigt der Druck stärker, als es den Gasgesetzen entspricht. Der Druck bei konstantem Volum gibt also ein Maß für den Dissoziationsgrad, und um ihn zu messen auch bei Gasen, die Quecksilber angreifen oder die sich unterhalb der Versuchstemperatur kondensieren, wurde ein Apparat konstruiert, der an sich durchaus nicht neu, doch wegen seiner bequemen Anwendbarkeit eine Beschreibung verdient.

Der Druckmesser ist das Manometer von Ladenburg und Lehmann (Ber. d. Deutsch. phys. Ges. 4, 20 [1906]), aber statt aus Glas aus Quarzglas von Heraeus geblasen. Es ist mit einem passend geformten Quarzglasgefäß verschmolzen; dies wird mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt, zugeschmolzen und nun samt dem Manometer in einer dickwandigen Nickelhöhse im elektrischen Ofen erwärmt. Herausragen nur zwei lange Quarzfäden, mit Spitzen,

die vor einer Skala spielen, der eine fest am Apparat angeschmolzen, als Nullmarke, der andere an dem beweglichen Schenkel des Manometers. Der Abstand der beiden ist das Maß für den Druck, das durch Eichung mit Luft an das Quecksilbermanometer angeschlossen wird.

Die Angaben des Instrumentes sind hinreichend reproduzierbar, und die Ablesegenauigkeit (1 Atm. = 40 mm Aenderung des beweglichen Zeigers) genügt, um Drucke bis auf etwa 1 mm Quecksilber zu bestimmen. Mit steigender Temperatur wird der Apparat ganz unerheblich unempfindlicher, über 550° ist er so nicht mehr zuverlässig, weil bei starker Beanspruchung das Manometer nachgibt. Für diese Temperaturen wurde ein Apparat geblasen (ein Kunstwerk der Quarzglasbläserei von Heraeus), bei dem das Manometer umgeben ist von einem Quarzglas-mantel, so daß der Druck außerhalb desselben

dem inneren gleich gemacht und an einem Quecksilbermanometer abgelesen werden kann (wie bei Johnson, Zeitschr. f. physik. Chemie 61, 457 [1908]). Doch ist dieser Apparat noch nicht in Benutzung genommen worden.

Gemessen worden sind nach der Methode bisher (wenn auch noch nicht abschließend) die Reaktionen  $H_2SO_4 = H_2O + SO_3$  <sup>1)</sup> (durch Dr. Forbes und Dr. Katayama)  $N_2O_4 = 2NO_2 = 2NO + O_2$  (durch Dr. Katayama),  $2HNO_3 = H_2O + NO_2 + O$  (durch Dr. Bergius auf Veranlassung von Nernst),  $COCl_2 = CO + Cl_2$  (durch Herrn Horak) und andere sollen in Angriff genommen werden.

1) Die Resultate wurden in einem Diagramm durchgeführt; bei Atmosphärendruck wäre 100 prozentige Schwefelsäure schon bei 550° absolut = 277° C. zu 50 % in ihre Komponenten zerfallen, wenn keine Kondensation einträte.

### Diskussion.

Dr. Leithäuser-Berlin: Die außerordentlich interessanten Ausführungen von Bodenstein geben mir Veranlassung, auf einen Apparat einzugehen, den Warburg bereits im Jahre 1900 eingehender beschrieben hat und der wohl auch mit ähnlicher Präzision diese Theoreme behandelt. Vielleicht darf ich ihn aufzeichnen. Herr Warburg hat diesen Apparat seinerzeit Differentialozonometer genannt. Es ist aber ganz gleich, ob man eine Ozonisierung mißt oder eine Dissoziation damit bestimmt. Der Apparat besteht aus zwei Glasgefäßen, welche nebeneinander befindlich sind und die mit einer U-förmigen Kapillare miteinander verbunden werden können. Tut man in das eine Gefäß Stickstoff hinein, dann kann man diesen Apparat, zumal wenn er aus Quarzglas besteht, auf jede hohe Temperatur erwärmen und so die Dissoziation verfolgen, indem man als Sperrflüssigkeit in den Kapillaren einen Faden von Schwefelsäure benutzt, deren Steigen und Fallen man sehr genau verfolgen kann. Um nun aber, was natürlich bei der Methode von Bodenstein außerordentlich wichtig ist, die Berührung des Gases mit jeder Flüssigkeit zu verhindern, kann man so verfahren, daß man einen Apparat baut, der zunächst aus Glas ausgeführt ist, und der darin besteht, daß zwei Glaskammern durch eine dünne Glasmembran miteinander verbunden sind.

In die eine Kammer kann man das zu untersuchende Gas einführen, in die andere indifferentes Gas, und man kann nun außerordentlich genau die Bewegung dieser Membran in der Nullage verfolgen. Man kann ein solches Gefäß aus Glas oder Quarzglas auch auf höhere Temperatur bringen.

Professor Bodenstein-Charlottenburg: Es ist zweifellos, daß auch das ein außerordentlich bequemer Apparat ist. Er ist wahrscheinlich etwas genauer als der unsrige, aber ich glaube, der unsrige ist leichter zu handhaben.

Dr. Leithäuser-Berlin: Das mag sein. Das einzige, was mir dabei bedenklich erscheint, ist der Ausschlag der Ladenburgschen Feder. Aber Sie sagten, daß Sie es für Nullmethoden verwenden wollen.

Professor Bodenstein-Charlottenburg: Auch bei dem einfachen Apparat ist die Reproduzierbarkeit der Ausschläge sehr befriedigend. Nur muß man das Instrument für alle Temperaturen eichen. Man bekommt dann eine Gleichung, welche für jede Temperatur die Abhängigkeit der Ausschläge vom Druck angibt, die übrigens unerwartet weitgehend proportional sind. Das verlangt natürlich einige Arbeit, aber wenn man das gemacht hat, ist der Apparat außerordentlich präzise.

Herr Prof. Dr. W. Nernst-Berlin:

### ZUR THEORIE DER ELEKTRISCHEN NERVENREIZUNG.

Vor vier Jahren <sup>1)</sup> berichtete ich über einen Versuch, den elektrischen Reiz auf Konzen-

trationsänderungen zurückzuführen, die überall da auftreten müssen, wo im organisierten Gewebe verschiedene Lösungsmittel aneinander grenzen, insbesondere also an den Berührungs-

1) Z. f. Elektroch. 10, 664 (1904).