

Das Zerfallsgleichgewicht $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$ des Nitrosylchlorids.

Eine Bestätigung des Gesetzes von der Additivität der inneren Atomwärmen.

Von MAX TRAUTZ und CLAUS FRIEDRICH HINCK.

Mit 3 Figuren im Text.

Dieses Gleichgewicht lenkt die Aufmerksamkeit auf sich aus vielen Gründen.

Chemisch merkwürdig ist es, weil neben NOCl allerhand andere Verbindungen¹ angeblich dargestellt wurden aus NO und Cl₂, deren Dasein heute vielfach bezweifelt wird. Dann wegen des heute noch unbekannten Isonitrosylchlorids.²

Die Gleichgewichtslehre hat am Zerfall des NOCl ein Interesse, weil er (vgl. l. c.) der Dynamik zu widersprechen scheint³, so dem Massenwirkungsgesetz, der van't Hoff'schen Isochore und dem NERNST'schen Wärmesatz, ohne daß man die Stoffe oder Reaktionen heute schon kennt, die es bewirken. Denn die BRINER-PYLKOFF'sche Deutung⁴ durch Stickoxydzerfall⁵ kann nur den Widerspruch gegen die van't Hoff'sche Isochore beseitigen, ohne die beiden anderen zu beheben, und nicht einmal das eindeutig. Deshalb muß sie abgelehnt werden.

Die Geschwindigkeitslehre fand in der Bildung von NOCl eine echte Gasreaktion, und die erste Reaktion genau III. Ordnung.⁶ Endlich ein glänzendes Beispiel für die Brauchbarkeit der Theorie der Geschwindigkeitskonstante.⁷ Auch hier kam man zu neuen Fragen, die alle experimentell beantwortbar sind. Weshalb verläuft die Reaktion bei großem NO-Überschuß langsamer? Weshalb versagen die Konstanten bei höheren Temperaturen mehr und mehr, und zwar ziemlich scharf von etwa 120° aufwärts? Rührt das

Ausbleiben des nach der alten Theorie (ohne Additivität der inneren Atomwärmen⁸) berechneten Maximums⁹ von k von der Ungültigkeit der chemischen Voraussetzungen, also vom Auftreten anderer Stoffe als NO, Cl₂ und NOCl oder von Additivität der inneren Atomwärmen? Wenn diese anderen Stoffe aber auftreten, sind es die gleichen, die das Gleichgewicht merklich stören? Auch um diese Fragen zu behandeln, war zuerst festzustellen, wo die Gleichgewichte von NOCl mit NO und Cl₂ allein liegen.

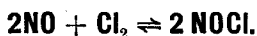
Die Theorie der spezifischen Wärmen hat gleichfalls Interesse an vorliegender Reaktion. Denn die neue Frage nach Additivität der inneren Atomwärmen⁸ ist hier schärfer prüfbar als sonst oftmals. Steht doch auf einer Seite der Reaktion das leidlich ideale Chlor und das sehr ideale Stickoxyd, auf der anderen aber ein sehr unideales Gas, NOCl, und von ihm doppelt soviel Moleküle als von Cl₂. Nach den gemessenen C_p -Zahlen war zu erwarten, daß deshalb die Molarwärme von NOCl die anderen im Gleichgewichtsausdruck überkompensieren würde¹⁰, falls diese C_p nicht, wie das Additivitätsgesetz fordert, solches Verhalten nur wegen Fehlern zeigen. Indirekte Bestimmung des Molarwärmegliedes unmittelbar aus dem Zerfallsgleichgewicht bot hier um so zuverlässigere Entscheidung, als die Messungen des Zerfalls experimentell nicht durch hohe Temperaturen erschwert sind, wie sonst so oft.

Dies alles war Grund genug, eine Anzahl Untersuchungen zu beginnen. Über den Teil der Ergebnisse, der das NOCl-Gleichgewicht betrifft, handelt vorliegende Arbeit.

Zuerst haben SUDBOROUGH und MILLAR¹¹ das Gleichgewicht untersucht. Sie maßen die Dampfdichte von NOCl, unter 816° mäßig genau, darüber recht ungenau. Temperaturmessung und Definiertheit der erreichten Zustände war unvollkommen. Sie schlossen aus den Dampfdichten auf den Betrag des Zerfalls in NO und Cl₂. Ob neben diesen Stoffen und NOCl auch andere sich bildeten oder nicht, wurde weder präparativ, noch durch Anwendung von Massenwirkungsgesetz oder Isochore von ihnen geprüft. Dann hat der eine von uns (1906) die Gleichgewichte zu untersuchen begonnen und einen Teil der Ergebnisse³ veröffentlicht. Später hat VAGÓ¹² dieselbe Aufgabe bearbeitet. Dann bestimmten BRINER und PYLKOFF⁴ die Wärmetönung der Reaktion $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$. Vor kurzem endlich wurde vom einen von uns⁸ eine Beziehung zwischen den Molarwärmen verschiedener Gase bemerkt, die zusammen mit jener Wärmetönung und gleichfalls von BRINER

und PYLKOFF bestimmten Dampfdruckdaten von NOCl das Gleichgewicht genauer vorausberechnen läßt, als bisher möglich war. Außerdem fanden sich in VAGÓs Tabellen systematische Fehler, deren Beseitigung die bisher unumgängliche Deutung seiner Ergebnisse unmöglich macht und zu einer anderen zwingt.

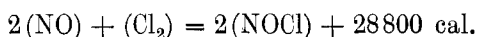
a. Thermodynamische Berechnung des Gleichgewichts



I. Die Zahlwerte.

1. Die Wärmetönung.

Die Wärmetönung, von BRINER und PYLKOFF durch Zersetzung von gasförmigem NOCl in Kalilauge ermittelt, beträgt



Sie kommt auf folgendem Wege heraus. Von den experimentell bestimmten 31500 cal sind zu subtrahieren¹³:

für Zerfall	von 2KOH	-234200 + 1080?
„ Bildung	„ KNO ₂	+ 88900
„ „	„ KCl	+ 101200 ± 50
„ „	„ H ₂ O	+ 68400 ± 100
	zusammen:	+ 24300 ± 150 + 1080?

Der letzte unsichere Summand deutet an, daß die Zerfallswärme von KOH vielleicht um 1080 cal zu verkleinern ist. Um so viel unterscheidet sich THOMSENS und BERTHELOTS Zahl. Für gasförmiges NOCl berechnet sich daher

$$-5950 \text{ bis } -7400 \text{ cal.}$$

Hierzu Bildungswärme des endothermen NO, nach BERTHELOT 21600 cal, nach THOMSEN 21570 cal. Endlich ist zu verdoppeln, weil 2 Mole auftreten. So wird:

$$Q = 31300 - 28340 \text{ cal für } 2(\text{NO}) + (\text{Cl}_2) = 2\frac{1}{2}(\text{NOCl}).$$

Die Wärmetönung ist um rund 10%, also 3000 cal, unsicher. Wahrscheinlich fällt die wahre Wärmetönung nicht außerhalb dieser Grenzen; aber man wird auch wohl nicht leicht kalorimetrisch die Zahl wesentlich genauer bestimmen können.

2. Die spezifischen Wärmen.

Man kann in die thermodynamische Gleichung entweder die empirisch gefundenen Werte, ergänzt durch nach Analogie davon geschätzte, einsetzen. Dann gehen die Unsicherheiten der spezifischen Wärmemessungen in sie ein. Oder man setzt Gültigkeit des Additivitätsgesetzes der inneren Atomwärmen voraus und hat damit eine einzige Annahme, die alle Schätzungen überflüssig macht. Zunächst beschreiten wir den ersten Weg.

a) Gemessene und geschätzte spezifische Wärmen. Nach NERNST'S Wärmesatz für ideale Gase¹⁵ und einer 5 Jahre früher¹⁶ von TRAUTZ geäußerten Vermutung nähert sich die spezifische Wärme aller Gase beim absoluten Nullpunkt asymptotisch dem Werte Null. Doch scheint der Abfall unter $\frac{3}{2} R$ allgemein erst so nahe bei $T = 0$ einzutreten, daß man ihn bei Berechnung der Wärmeinhalte wohl vernachlässigen darf.

Vorher wird analog den Ergebnissen von EUCKEN¹⁷ und SCHEEL und HEUSE¹⁸ die Molarwärme aller idealen Gase bei tiefen Temperaturen asymptotisch auf $\frac{3}{2} R$ sinken. Dies wird für NO, Cl₂, NOCl jetzt ebenfalls angenommen. Für die einzelnen Gase wurde verfahren wie folgt.

1. NO. Bei tiefen Temperaturen, vielleicht bei allen, wird C_v fast gleich sein dem von CO. REGNAULT fand aus C_p für etwa 93° $C_v = 4,95$. Herr Dr. HELMER¹⁹ maß auf Veranlassung von TRAUTZ α und erhielt für 18° $C_v = 5,03$. Letztere Zahl dürfte richtiger sein. Sonst liegt noch keine Zahl für NO vor. So wurde Kurve I in Fig. 1 konstruiert.

2. Cl₂. Kurve II stützt sich oberhalb Zimmertemperatur auf die von NERNST angegebenen Werte. Der Teil für tiefere Temperatur ist hypothetisch. Nach den heute üblichen Erklärungen dieses Abfalles auf $\frac{3}{2} R$ durch Rotationen, die bekanntlich im einzelnen große Schwierigkeiten bergen, müßte der Abfall erst unterhalb der Temperatur merklich werden, wo er bei NO schon erheblich ist. An sich kann er aber auch schon bei höheren Temperaturen behoben sein als dort. Das kann nur die Erfahrung entscheiden.

3. NOCl. Die spezifische Wärme des Dampfes ist noch nicht gemessen. Solche Messung böte auch wenig Aussicht auf Brauchbares. Denn Herr BERNEIS, der auf TRAUTZ' Anregung hin die Durchströmungsmethode benutzt hat zu C_p -Bestimmungen an unidealen Gasen²⁰, fand bei Chlor, daß Reduktion der Messungen auf

idealen Zustand heute noch so unsicher ist, daß die ohnehin ungenauen gefundenen Zahlen mit weiterer Unsicherheit beschwert werden. So ist einstweilen von einer Messung abgesehen worden, bis genauere Meß- und Reduktionsmethoden vorliegen. Man kann aber C_v gerade für NOCl sehr wohl schätzen, und kaum wesentlich ungenauer, als eine Messung es wäre. Das kommt so zustande:

Gase etwa gleichem Molekulargewichtes und gleicher Atomzahl haben etwa gleiche Molarwärmen, vor allem, wenn auch die einzelnen Atomgewichte in den verglichenen Molekülen nicht zu verschieden sind. Die Atomgewichte und Molekulargewichte von

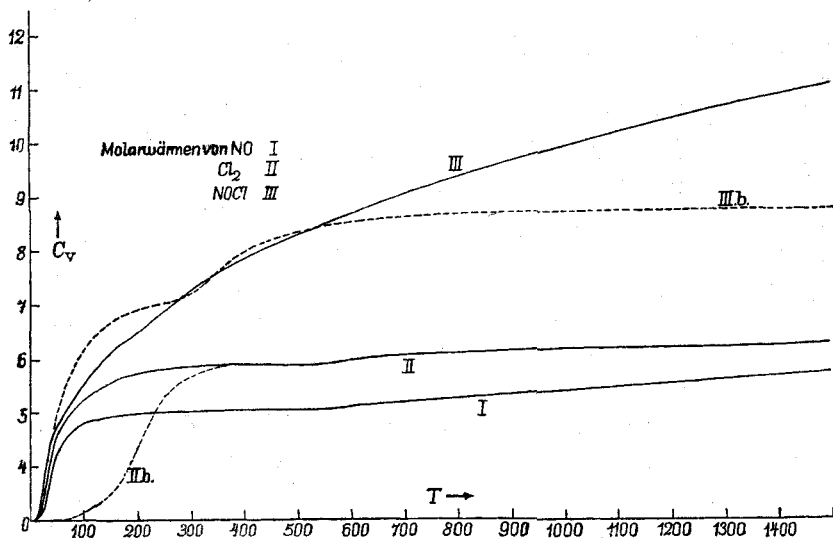


Fig. 1.

NOCl und SO_2 sind nahe gleich; denn Chlor und Schwefel haben nahe gleiches Atomgewicht und ebenso O und N. Deshalb wird man mit einiger Annäherung einen analogen Verlauf von C_v bei beiden erwarten.

Man besitzt aber auch für SO_2 nur wenig unmittelbar gemessene Zahlen. Die von Herrn BERNEIS gemessenen stimmen wohl untereinander am besten. Sie sind mit der Durchströmungsmethode ermittelt und sind infolge davon²¹ größer, als die aus α von FÜRSTENAU²² berechneten, passen andererseits gut zu der Zahl von REGNAULT, die auch mit der Durchströmungsmethode erhalten ist. Sie wachsen aber stärker mit der Temperatur als die anderer Forscher. Daß dies apparativ bedingt ist und mit der sehr großen

Strömungsgeschwindigkeit zusammenhängt, ist sehr wahrscheinlich; doch läßt sich eine Entscheidung noch nicht treffen. Nur soviel steht fest, daß bei großen absoluten Strömungsgeschwindigkeiten die C_p , die man mißt, nicht mehr vom Betrag der Strömungsgeschwindigkeit abhängen. Hat man zur Erzielung dieser Unabhängigkeit große Absolutgeschwindigkeit nötig, so liegt das wohl an bestimmten Apparatbedingungen. In Rücksicht auf diese Tatsachen ist die geschätzte Kurve für NOCl zwar durch die BERNEISCHEN Punkte gelegt, aber weniger steil als diese angeben. Systematische Untersuchung der Fehlerquellen der Durchströmungsmethode für nicht ideale Gase ist sehr wünschenswert. Nimmt man denselben großen Temperaturkoeffizienten für höhere Temperaturen an, wie er z. B. aus NERNST²³ Zahlen sich ergibt, so erhält man die Kurve III, Fig. 1. Auch hier ist der Abfall auf $\frac{3}{2} R$ nach Lage und Steilheit hypothetisch. Sollten die BERNEISCHEN Zahlen schon den Beginn dieses Abfalles darstellen, oder kommt unterhalb von ihnen noch einmal eine Abflachung wie bei NO und Cl₂? Wahrscheinlicher ist letzteres, was durch die punktierte Kurve IIIb angedeutet ist. Bei Chlor war es durch IIb gegeben.

In diesen durch *b* gekennzeichneten Kurven läge angenähert Additivität der inneren Atomwärmen vor. Sie vertragen sich mit den heute vorliegenden Zahlen.

b) Die spezifischen Wärmen an Hand des Gesetzes von der Additivität der inneren Atomwärmen braucht man ihren Zahlwerten nach nicht zu kennen, um sie in Gasgleichgewichten zu verwerten. Denn sie heben sich stets bis auf eine bekannte Temperaturfunktion gegeneinander weg (vgl. weiter unten). Man sieht, wieviel Willkür dadurch beseitigt würde.

3. Die chemischen Konstanten.

Für NO gibt NERNST 3.5, für Cl₂ 3.1. Für NOCl ergibt die TROUTONSche Konstante 2.91—2.97, die revidierte TROUTONSche¹⁴ Regel 2.97, ein Beleg für unbedeutende Assoziation im flüssigen NOCl. Da man seine spezifische Wärme und dL/dT nicht kennt, so kann man *C* nicht mit strengeren Formeln berechnen. Die VAN DER WAALSSche Formel

$$\log \frac{\pi_0}{p} = a \left(\frac{\theta_0}{T} - 1 \right)$$

bietet weitere Sicherheit. BRINER und PYLKOFF berechneten π_0

aus einer Formel von DUTOIT und FRIDERICHs zu 92.4 Atm. und fanden experimentell die kritische Temperatur ϑ_0 zu $167^\circ \pm 2^\circ$.

Ist $C = 1,1 \cdot a$, so wird $C = 3,36$.

Also liegt C zwischen 2,91 und 3,36, rund 2.9 und 3.4.

II. Einsetzung der Zahlwerte.

1. Spezifische Wärme.

a) Gemessene und geschätzte Werte, nach Fig. 1. Man bedarf der Integrale

$$\int \frac{dT}{RT^2} \left(\int_0^T C_v dT \right).$$

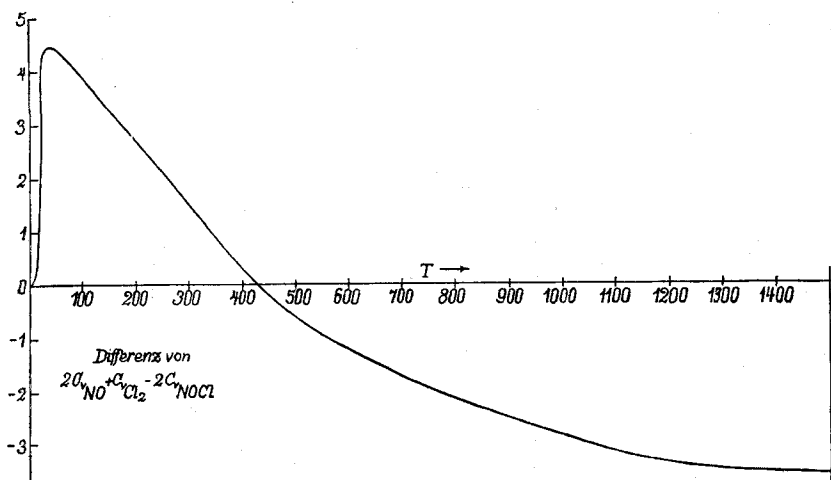


Fig. 2.

Zu diesem Ende wurden zuerst die Zahlwerte von

$$W = \int_0^T C_v dT$$

für eine Reihe von Temperaturen durch graphische Integration der Fig. 1 ermittelt. Dann die algebraische Summe jeweils dieser Molarwärmen berechnet (vgl. Fig. 2) und durch die zugehörigen RT^2 dividiert. Dies nach T als Abszisse aufgetragen und wiederum graphisch integriert für eine Reihe von Temperaturen, gab folgende Tabelle 1.

Tabelle 1.

$\int \frac{dT}{2.3026 \cdot RT^2} \left(\int_0^T C_v dT \right)$ für die Reaktion $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$.

T	f	T	f	T	f
250	1.345	550	1.7627	900	1.8670
300	1.4635	600	1.7915	1000	1.8710
350	1.5557	650	1.8142	1100	1.8698
400	1.6282	700	1.8320	1200	1.8648
450	1.6857	750	1.8455	1300	1.8558
500	1.7267	800	1.8555	1400	1.8438

b) Die Zahlwerte der Integrale nach dem Additivitätsgesetz. Die inneren Atomwärmen hylotroper Gruppen heben sich gegeneinander weg. Nur die algebraische Summe der Flugenergien bleibt in der Summe der Wärmeinhalte übrig, hier $\frac{3}{2} RT$. Division durch RT^2 und Integration nach T ergibt $1.5 \cdot \log T$ für dekadische Logarithmen. So findet man an Stelle der Zahlen in Tabelle 1 Werte von 3.6 langsam ansteigend bis 4.7.

2. Wärmetönung.

Ohne Additivität ist von Q 850, mit Additivität 894 cal zu subtrahieren, um Q_0 , die Wärmetönung bei $T = 0$, zu erhalten. Daher wird ohne Additivität der inneren Atomwärmen:

$$Q_0 = 30450 - 27490 \text{ cal,}$$

mit ihr:

$$Q_0 = 30406 - 27446 \text{ cal.}$$

3. Chemische Konstante.

NERNST gibt sie in Atmosphären. Wir rechnen um auf Mol/Liter durch Addition von $-\log R = +1,086$. Dann wird die Summe der $C' = 4.4 - 5.4$.

4. Die Schlußgleichung lautet daher:

a) Ohne Additivität der inneren Atomwärmen:

$$1. \log K_c = -\frac{6659}{T} + \int \frac{WdT}{mRT^2} + 4.4 \text{ bis}$$

$$2. \log K_c = -\frac{6011}{T} + \int \frac{WdT}{mRT^2} + 5.4, \text{ im Mittel also:}$$

$$3. \log K_c = -\frac{6335}{T} + \int \frac{WdT}{mRT^2} + 4.9,$$

worin m stets = 2,3026.

b) Mit Additivität der inneren Atomwärmen:

$$1. \log K_c = -\frac{6649}{T} + 1.5 \cdot \log T + 4.4 \text{ bis}$$

$$2. \log K_c = -\frac{6002}{T} + 1.5 \cdot \log T + 5.4, \text{ im Mittel also:}$$

$$3. \log K_c = -\frac{6325}{T} + 1.5 \cdot \log T + 4.9.$$

Zur Beurteilung der Fehlergrößen und Vergleichung mit unmittelbar gemessenen K_c wurden Tabellen berechnet. Sie enthalten die Mittelwerte und den oberen und unteren Extremwert von K , also die Zahlen nach a. 1. und b. 2., ferner a. 3. und b. 3.

Selten wird man bei Gasgleichgewichten überhaupt kleinere Fehler im ersten und dritten Glied zu gewärtigen haben. Da die Unsicherheit im zweiten (wegen der schwankenden Entscheidung über die Molarwärmen) die der anderen erheblich übertrifft, so gewinnt man durch Vergleichung der berechneten und gefundenen Zerfallskonstanten einen Beleg für Richtigkeit oder Unrichtigkeit des Additivitätsgesetzes. Wie günstig die Zahlen dafür liegen, wie groß die Unterschiede sind, zwischen denen das Experiment zu entscheiden hat, zeigt folgende

Tabelle 2.

Thermodynamisch berechnete Zerfallskonstanten für
 $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}.$

T	$K_{\min.}$	$K_{\text{nicht add.}}$	$K_{\text{add.}}$	$K_{\max.}$
250	$1.26 \cdot 10^{-21}$	$7.95 \cdot 10^{-20}$	$1.59 \cdot 10^{-17}$	$9.77 \cdot 10^{-16}$
300	$4.57 \cdot 10^{-17}$	$1.74 \cdot 10^{-15}$	$3.47 \cdot 10^{-13}$	$1.29 \cdot 10^{-11}$
350	$8.51 \cdot 10^{-14}$	$2.29 \cdot 10^{-12}$	$4.47 \cdot 10^{-10}$	$1.18 \cdot 10^{-8}$
400	$2.40 \cdot 10^{-11}$	$4.90 \cdot 10^{-10}$	$9.77 \cdot 10^{-8}$	$1.95 \cdot 10^{-6}$
450	$1.95 \cdot 10^{-9}$	$3.24 \cdot 10^{-8}$	$6.61 \cdot 10^{-6}$	$1.10 \cdot 10^{-4}$
500	$6.46 \cdot 10^{-8}$	$9.12 \cdot 10^{-7}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$2.82 \cdot 10^{-3}$
550	$1.12 \cdot 10^{-6}$	$1.38 \cdot 10^{-5}$	$3.24 \cdot 10^{-3}$	$3.98 \cdot 10^{-2}$
600	$1.23 \cdot 10^{-5}$	$1.35 \cdot 10^{-4}$	$3.39 \cdot 10^{-2}$	$3.71 \cdot 10^{-1}$
650	$8.51 \cdot 10^{-5}$	$9.33 \cdot 10^{-4}$	$2.45 \cdot 10^{-1}$	2.45
700	$5.25 \cdot 10^{-4}$	$4.79 \cdot 10^{-3}$	1.35	$1.26 \cdot 10^1$
750	$2.35 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	6.03	$5.13 \cdot 10^1$
800	$8.71 \cdot 10^{-3}$	$6.92 \cdot 10^{-2}$	$2.24 \cdot 10^1$	$1.78 \cdot 10^2$
900	$7.41 \cdot 10^{-2}$	$5.37 \cdot 10^{-1}$	$2.00 \cdot 10^2$	$1.45 \cdot 10^3$
1000	$4.07 \cdot 10^{-1}$	2.75	$1.18 \cdot 10^3$	$7.94 \cdot 10^3$
1100	1.66	$1.02 \cdot 10^1$	$5.13 \cdot 10^3$	$3.16 \cdot 10^4$
1200	5.24	$3.09 \cdot 10^1$	$1.78 \cdot 10^4$	$1.05 \cdot 10^5$
1300	$1.35 \cdot 10^1$	$7.59 \cdot 10^1$	$5.13 \cdot 10^4$	$2.82 \cdot 10^5$
1400	$3.09 \cdot 10^1$	$1.66 \cdot 10^2$	$1.10 \cdot 10^5$	$6.76 \cdot 10^5$

Maxima und Minima liegen je etwa eine Zehnerpotenz entfernt vom Mittel, bei tiefen Temperaturen mehr, bei höheren weniger. Zwischen den Mittelwerten beträgt der Unterschied je etwa 2.5 Zehner-

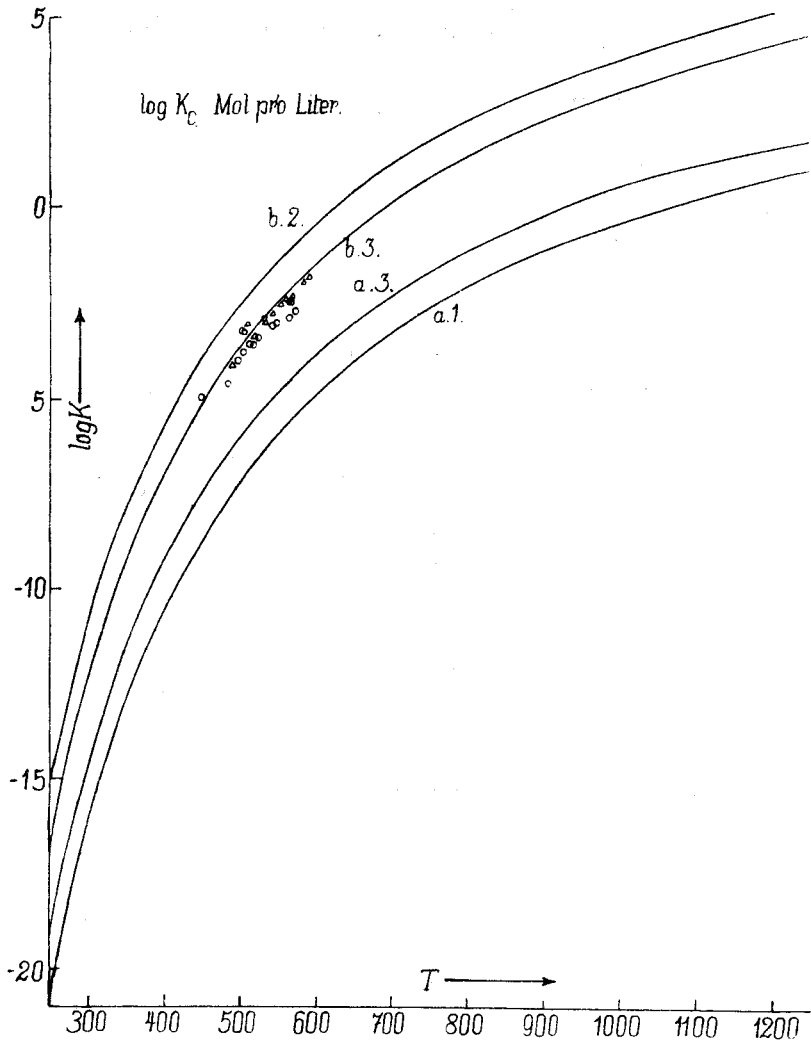


Fig. 3.

potenzen. Das Minimum bei Additivität und das Maximum ohne solche kommen somit einander zwar nahe, aber selbst zwischen ihnen bleibt noch ein Bereich frei. Es ist sehr günstig für die Entscheidung zwischen beiden Berechnungsarten, daß sich die Gebiete

ihrer wahrscheinlichen Werte, selbst wenn man sie recht weit annimmt, wie hier geschehen, noch nicht überschneiden. Der sehr ähnliche Temperaturgang eignet sich weniger zur Entscheidung. Aber er ist bei den meisten untersuchten Gleichgewichten noch weit weniger dazu zu brauchen. Denn meist ist die Wärmetönung wesentlich größer. Immerhin ist er im Fall von NOCl wohl noch groß genug, um merkbliche Unterschiede zu geben.

Fig. 3 zeigt die Kurven für $\log K_c$ gegen T aufgetragen. Die Bedeutung der Punkte wird weiter unten erörtert. Fallen die beobachteten Werte nicht zu genau in die Mitte in das Zwischengebiet zwischen den Mittelwertskurven, so darf man recht wohl auf eine Entscheidung hoffen.

b. Vergleichung von Berechnung und Beobachtung.

a. Allgemeines über Reproduzierbarkeit der von beiden Seiten her erreichten Zustände und ihre Deutung.

Die ungenauen Messungen von SUDBOROUGH und MILLAR^{2, 11} wo von NOCl ausgegangen wurde, lassen zum mindesten eine große Regelmäßigkeit im Anstieg mit der Temperatur erkennen. Die bei hoher Temperatur gewonnenen Zahlen sind für unsere Zwecke nicht sicher genug, um da ihre Reproduzierbarkeit behaupten zu können. Die bei tiefer Temperatur wegen zu geringen Zerfalles nicht genau genug.

Die Zahlen von TRAUTZ waren innerhalb rund 1—1.5 mm Gesamtdruck reproduzierbar, gewonnen von reinem NO und Cl₂ aus, in der Nähe von Atmosphärendruck, meist mit NO-Überschuß.

Ebenfalls reproduzierbar, mit ähnlicher Genauigkeit, waren die Zahlen von C. F. HINCK. Sie umfaßten ein größeres Temperatur- und Konzentrationsgebiet. Ausgangsstoffe waren auch hier Cl₂ und NO. Mangelhaft wurde die Reproduzierbarkeit nur bei großen absoluten und relativen Chlorkonzentrationen. Hier blieb die von der Reaktion veranlaßte Kontraktion oft weit und nicht ganz regelmäßig hinter der zurück, die zufolge den Versuchen mit NO-Überschüssen zu erwarten war. Der Apparat ist abgebildet, das Wesentliche der Methode beschrieben *Z. f. anorg. Chem.* 88 (1914), 285—320, ferner in der *Inaug.-Diss.*

VAGÓ zersetzte unabhängig von uns NOCl und fand gleichfalls reproduzierbare Zahlen. Obwohl von der Zersetzungsseite her gewonnen, reihen sie sich unseren von NOCl-Bildung aus erhaltenen gut an, wie schon in der ersten Mitteilung bemerkt.

Dieser Befund deutet auf Gleichgewichte. Bei Abfassung der ersten Abhandlung³ war die Berechnung der VÁGÓschen Zahlen durch ihn von uns übernommen worden. Er fand bei Chlorüberschuß fast genau dieselben Zerfallskonstanten auf NOCl berechnet, wie beim Ausgehen von reinem NOCl, in einem weiten Temperaturintervall von mehreren 100°. Das schloß Störungen durch chlorreichere Verbindungen daselbst aus. An VÁGÓs Zahlen zu zweifeln, hatten wir keine Ursache, da er das Chlor bei tiefer Temperatur mit NOCl gemischt hatte, wo in der Tat eine merkliche Vereinigung beider durch unsere Versuche ausgeschlossen schien, und also somit sein experimentelles Verfahren hier recht einwandfrei war. Zudem hatten wir die von ihm für Chlorüberschüsse abgeleitete Gleichung nachgeprüft und richtig befunden.

Bei Abfassung der ersten Mitteilung (1913) fehlte auch noch das Prinzip der Additivität der inneren Atomwärmen. Deshalb mußte die Fehlergrenze der thermodynamisch berechneten Konstanten viel weiter gezogen werden als jetzt. Damals war es noch möglich, die spezifischen Wärmen so zu wählen, daß die Konstanten bei Chlorüberschuß und tiefen Temperaturen reinem NOCl-Zerfall entsprochen hätten, die kleineren aber bei NO-Überschuß (und bei höheren Temperaturen auch ohne ihn) Störungen zuzuschreiben. Da VÁGÓs Tabelle nun Störung bei Chlorüberschüssen ausschloß und das von BRINER und PYLKOFF untersuchte Gefrierdiagramm Cl_2 —NOCl für tiefe Temperaturen eine Chloranlagerung gleichfalls ausschloß, so blieb nur eine durch NO-Anlagerung übrig, also Annahme NO-reicherer Stoffe. In der Tat hatten wir schon bei gewöhnlicher Temperatur eine wenn auch sehr geringe NO-Anlagerung gefunden. Kiss hatte unabhängig von uns auf dasselbe hingewiesen, wovon wir keine Kenntnis besaßen. Endlich beobachtete er bei NO-Überschuß Störungen im Geschwindigkeitsverlauf der NOCl-Bildung bei gewöhnlicher Temperatur, und der eine von uns hat dasselbe gefunden auch bei höheren Temperaturen.⁷ Endlich lagen — infolge zu geringen Zerfalles — noch keine Angaben vor über den Zerfallsgrad von NOCl zwischen 20° und 160°. Darüber aber stieg mit wachsender Temperatur der Unterschied zwischen berechnetem und gefundenem Zerfall bei NO-Überschüssen immer mehr an. Der Zerfall schien immer mehr zu gering, die Kontraktion zu groß. Das alles zusammen zwang zur Annahme von schnell und vielleicht endothermisch sich vollziehender NO-Anlagerung.

Nacheinander sind alle diese Gründe gefallen. Am wichtigsten

war die Entdeckung, daß VÁGÓs Ansatz zwar richtig gewesen, daß er aber nicht damit gerechnet, sondern bei der Rechnung den Summanden 100 übersehen hat, der bei seiner Tabelle für Chlorüberschuß einzusetzen ist. Ich fand den Fehler auf, als ich durch eine doppelte Reduktion in seinen Zahlen auf die Möglichkeit weiterer Irrtümer aufmerksam geworden war. Diese Reduktion findet sich in allen seinen Versuchsergebnissen wieder, entstellt sie aber nur unbedeutend, da es sich nur um den Faktor $T/273$ handelt. Auch dieses Versehen VÁGÓs ist leicht begreiflich, da er eine etwas ungewöhnliche und dadurch für die Vorstellung umständliche Berechnung benutzte. So fiel die Notwendigkeit, chlorreichere Stoffe als Ursache der Störungen, vor allem der viel zu kleinen Wärmetönung, auszuschließen. Weiterhin zwangen jetzt die VÁGÓschen Zahlen für Chlorüberschuß unmittelbar zur Annahme solcher Stoffe für hohe Temperaturen. Denn mit steigender Temperatur sanken die Zerfallsgrade bei Chlorüberschuß immer weiter unter diejenigen, die zufolge den anderen Versuchen zu erwarten waren.

Zweitens wurde erkannt, daß die Molarwärme des Chlors, den BERNEISSchen Messungen entnommen und in die thermodynamische Berechnung eingesetzt, zu hoch ist und viel zu großen Temperaturkoeffizienten zeigt. Diese Erkenntnis einer Besonderheit der Zahlen aus Durchströmungsversuchen wurde gestützt:

Drittens durch Auffindung der mindestens genähert bestehenden Additivität der inneren Atomwärmen.

So kam jetzt ein anderes Bild zustande. Unsere von NO und Cl_2 ausgehenden Versuche hatten bei Cl_2 -Überschuß auffallend hohen Zerfall, die unter gleichen Bedingungen von NOCl aus von VÁGÓ unternommenen Versuche auffallend geringen Zerfall ergeben. Dies weist darauf hin, daß unter diesen Umständen vielleicht die Gleichgewichtseinstellung sich verzögert. Die Einsetzung der neuen an Hand der Erfahrung geschätzten Molarwärmen führte aber auch jetzt bei Ausschließung der Atomwärmenadditivität noch immer zu keiner Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung. Denn die an Hand der Erfahrung (d. h. der C_p -Messungen) geschätzten C_v führten zu Konstanten, die mit den beobachteten nirgends parallel gingen, sondern ein ganz anderes Temperatugesetz befolgten. Erst sind sie viel zu klein, werden dann von der Reihe der beobachteten K gekreuzt und sind nun mehr und mehr zu groß. Die frühere, rohe Berechnung hatte nur zum letzteren Ergebnis geführt gehabt. Und zwar versagt die neue genauere

Formel, ganz wie die frühere, den Dienst auch in eben dem Gebiet, wo sich aus den gefundenen Konstanten eine völlig richtige Wärmetönung berechnet. Das letztere Ergebnis hängt bekanntlich von den Annahmen über die spezifischen Wärmen so gut wie gar nicht ab. Deshalb muß eine thermodynamisch abgeleitete Gleichung bei richtigen Molarwärmen und chemischen Konstanten zum beobachteten Ergebnis führen, wenn man nicht ganz sonderbare Kompensation verschiedener Reaktionen gegeneinander annehmen will, also eine Täuschung durch fremde Reaktionen trotz Konstanz von K und Q . In diesem Gebiet richtiger Wärmetönungen hat erst der Satz von der Additivität der inneren Atomwärmen eine Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung ergeben, dafür allerdings auch sogleich eine geradezu glänzende.

Zugleich mit diesem Gesetz ist ein anderer molekulartheoretischer Satz¹⁸ besprochen worden, der unter Beiziehung chemischer Analogien die alte Deutung gleichfalls ausschließt, die neue fast selbstverständlich werden läßt: der Stoßdauersatz. Er schließt Reaktionen höherer als zweiter Ordnung aus und deutet diejenigen von scheinbar höherer Ordnung durch übergelagerte Gleichgewichte. Bei gewöhnlicher Temperatur und bis etwa 100° folgt die Reaktion zwischen NO und Cl_2 dem Schema $2\text{NO} + \text{Cl}_2$, wie die Reaktionsgeschwindigkeit beweist.^{6,7} Im Sinne genannten Satzes ist das so zu deuten, daß zwei Reaktionen sich übereinanderlagern, deren erste unmeßbar schnell zu einem Gleichgewicht führt, das die zweite meßbar verlaufende in jedem Augenblick wieder stört. Die erste muß zu einem Primäranlagerungsprodukt führen, das bei Nichtexistenz von $(\text{NO})_2$ nur NOCl_2 sein kann. Diese Ersetzung verwickelter Reaktionsschemata durch einfache, zu der der erfahrene Chemiker schon von jeher neigte, war bisher eine qualitative Ansichtssache und nur im Prinzip der Einfachheit begründet. Man konnte sie also annehmen oder nicht. Nicht immer trifft das Einfachste zu. Den Beweis hat erst der Stoßdauersatz geliefert und mit ihm die quantitative Form. $(\text{NO})_2$ als Primärstoff anzunehmen, macht heute noch Bedenken, da es nicht nachgewiesen, allerdings auch nicht sorgfältig gesucht worden ist, und da seine Bildung die Annahme eines chlorreicheren Stoffes wegen Vágós Versuch mit Chlorüberschuß doch nicht entbehrlich macht. $(\text{NO})_2$ durch Dampfdichtemessungen oder Gefrierdiagramme auszuschließen, ist natürlich nicht möglich, weil seine Existenz in kleinen Konzen-

trationen oder bei hohen Temperaturen mindestens dadurch nicht ausgeschlossen wird.

Da NOCl_2 schneller entstehen soll, als NO sich an es anlagert, wird seine Bildungswärme wohl kleiner sein als die der Umlagerung von NOCl_2 mit NO zu 2NOCl . Dann wird bei steigender Temperatur das NOCl -Gleichgewicht das von NOCl_2 immer weniger stören, und wenn letzteres nicht zu nahe beim Zerfall liegt, wird dann ein immer größerer Teil der Kontraktion nicht mehr auf NOCl -, sondern auf NOCl_2 -Bildung entfallen. Berechnet man, wie bisher versuchsweise geschehen, die Geschwindigkeit der NOCl -Bildung im ganzen Temperaturgebiet so, als ob sich nur NOCl bilde und kein NOCl_2 bestehen bleibe, so rechnet man mit um so mehr zu großen Kontraktionen, je höher die Temperatur. Geschwindigkeit und Temperaturkoeffizient werden also beide zu groß. Sie werden zugleich verschieden je nach den Konzentrationen, und für Chlorüberschüsse zu groß. Das paßt gut zum bisherigen Befund, selbst die Vergrößerung der Geschwindigkeit bei Chlorüberschuß. Denn es war ja schon beobachtet, daß bei NO -Überschuß die Geschwindigkeit zu klein ausfällt. Das steht nur scheinbar im Widerspruch zu der Langsamkeit, womit vielleicht bei Cl_2 -Überschuß Gleichgewichte erreicht werden. Denn gemessen wurden die Anfangsgeschwindigkeiten vor allem, und wenn diese auffallend groß sind, so kann sehr wohl — das hängt von den Einzelheiten des kinetischen Verlaufes ab — ein früheres Erlahmen der Kontraktion stattfinden. Doch das sind kinetische Fragen, die später behandelt werden. Man braucht den genannten Befund zudem einstweilen nicht als Bestätigung des gezogenen Schlusses aufzufassen, da auch noch andere Deutungen möglich sind. Wohl aber wird man einem NO -Anlagerungsprodukt an NOCl größere Bildungswärme zuschreiben als dem NOCl . Denn dieses wieder muß ja jetzt exothermischer sein als NOCl_2 . Dieser Schluß, obwohl nur chemische Analogie, schließt wohl die Existenz von NO — NOCl -Verbindungen bei höheren Temperaturen aus, vollends, wo es gelungen ist, für merkliche Beteiligung von NOCl_2 an den Gleichgewichten und für die Kleinheit seiner Bildungswärme tatsächliche Belege beizubringen. Über diese wird in der folgenden Mitteilung berichtet.

Entstünden außer NOCl , NOCl_2 und vielleicht bei tiefen Temperaturen $(\text{NO})_2\text{Cl}$ in merklicher Menge noch andere Produkte, so würde die Verwirrung unübersehbar. Doch ist das nicht wahrscheinlich. Denn die Bildung von jedem von ihnen vergrößert den

Molekülkörper erheblich, so daß hier, auch nach Analogie, noch merkliche Wärmetönungen und somit merkliche Stufung der Beständigkeit vorliegen wird. Letztere wächst noch durch die steigende Abnahme der Molekülzahl, die *cet. par.* schnell zu immer größerem Zerfall führen muß. Dies trifft auch Polymere. $(\text{NOCl})_2$ hat man gesucht, doch nicht gefunden, nicht einmal im flüssigen NOCl . So kann man allenfalls an NOCl_3 denken. Es wird aber nach den durchgeführten Überlegungen noch mehr zersetzt sein als das ohnehin stark zersetzte NOCl_2 . Auch könnte es nur bei höheren Temperaturen und hohen Chlorkonzentrationen erst erscheinen, weil das Gefrierdiagramm es bei tiefen ausschließt.

b. Die Messungen von Vágó.

Die Druckzunahme in Quarzgefäßen eingeschmolzenen, reinen Nitrosylchlorids wurde bestimmt bei verschiedenen Temperaturen. Nach den Messungen stellte sich heraus, daß beim Abschmelzen etwas NO zerfällt. Deshalb hält Vágó seine Zahlen nur für genähert richtig. Für die Umrechnung seiner Ergebnisse habe ich trotzdem nicht die von ihm mit immerhin unsicheren Korrekturen versehenen Angaben, sondern die unmittelbar beobachteten genommen, soweit ich das nach dem magyarischen Text beurteilen kann.

Von den Zahlen sind zur Vergleichung mit den berechneten nur die folgenden brauchbar.

Tabelle 3.

Zerfallskonstanten von NOCl nach Vágó. Umgerechnet.

T	$C \cdot 10^3 = 7.17$ K	8.38 K	9.41 K	14.1 K
450	$9.77 \cdot 10^{-6}$	—	—	—
483	$2.57 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
492	—	$7.17 \cdot 10^{-5}$	—	—
498	—	—	—	$1.09 \cdot 10^{-4}$
503	$1.66 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
514	—	—	—	$2.82 \cdot 10^{-4}$
515	—	—	$2.75 \cdot 10^{-4}$	—
523	—	$3.81 \cdot 10^{-4}$	—	—
543	$8.37 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
546	—	—	$8.66 \cdot 10^{-4}$	—
565	—	—	—	$1.45 \cdot 10^{-3}$
572	—	$1.72 \cdot 10^{-3}$	—	—

Die C bedeuten die Konzentration des unzersetzten NOCl , von dem ausgegangen wurde.

Eine Messungsreihe mit Cl_2 — NOCl -Gemisch ergab wesentlich kleinere K . Deshalb ist da eine Chloranlagerung, bzw. Bildung chlorreicherer Verbindung als NOCl , wahrscheinlich. Doch kennt VÁGÓ die Chlorkonzentration hier nur dann, wenn bei der Vermischung bei gewöhnlicher Temperatur noch keine merkliche Kontraktion eintrat. Das ist allerdings wahrscheinlich, so daß dieser Einwand, dessen oben schon gedacht wurde, nicht allzu schwer wiegt.

Die Zahlen von Tabelle 3 fallen bis etwa $T = 523$ herauf in die Nähe der Additivitätswerte, sind in Fig. 3 durch Ringe bezeichnet. Darüber wird ihr Temperaturanstieg schnell zu klein. Deshalb berechnet sich dann im Gegensatz zu den ersten Punkten eine zu kleine Wärmetönung. VÁGÓ hat die ersten Zahlen zur Berechnung der Wärmetönung überhaupt nicht verwertet, sondern nur solche von höheren Temperaturen. Deshalb erhielt er auch in keinem Temperaturgebiet gangfreie Zahlen dafür.

c. Messungen von C. F. Hinck.

Hier wurde von reinem NO und Cl_2 ausgehend manometrisch mit Hg-Manometer die Bildung von NOCl verfolgt.²⁴ War a die anfängliche NO -Konzentration, b die des Chlors, x die beobachtete Abnahme der molaren Gesamtkonzentration, so ergab sich:

$$\frac{(a - 2x)^2(b - x)}{(2x)^2} = K.$$

Die K mochten im allgemeinen mit etwa 4% zufälligem Fehler belastet sein. Von den HINCKSchen Zahlen seien folgende angeführt:

Tabelle 4.
Zerfallskonstanten von NOCl nach HINCK.

T	$b \cdot 10^3$	$a \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$	K	Nr.
492.07	4.05	20.61	4.02	$7.8 \cdot 10^{-5}$	7, 3
511.38	4.13	20.49	3.93	$5.0 \cdot 10^{-4}$	9, 3
521.12	4.10	10.92	2.14	$4.7 \cdot 10^{-4}$	10a, 5, 6
„	„	11.60	2.24	$4.7 \cdot 10^{-4}$	
532.85	3.05	20.08	2.89	$1.02 \cdot 10^{-3}$	11, 1
542.60	2.77	6.41	1.48	$1.76 \cdot 10^{-3}$	12, 6
554.93	6.34	3.51	1.01	$2.89 \cdot 10^{-3}$	13, 1—6
„.86	„	3.97	1.13	$2.93 \cdot 10^{-3}$	
554.93	„	4.45	1.25	$3.05 \cdot 10^{-3}$	
„	„	4.97	1.39	3.10 „	
554.86	„	5.54	1.53	3.11 „	
„.93	„	6.16	1.69	3.11 „	
561.5	3.75	4.45	1.00	$4.08 \cdot 10^{-3}$	14b, 1—6
„	„	4.81	1.09	3.91 „	
„.4	„	5.18	1.23	3.05 „	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

<i>T</i>	$b \cdot 10^3$	$a \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$	<i>K</i>	Nr.
561.4	3.75	5.59	1.24	$3.96 \cdot 10^{-8}$	
„	„	6.05	1.32	4.02 „	
„	„	6.54	1.41	4.00 „	
565.15	6.24	3.58	0.993	3.37 „	15, 1—6
.17	„	4.03	1.11	3.46 „	
.18	„	4.52	1.22	3.65 „	
.22	„	5.06	1.35	3.75 „	
.15	„	5.65	1.51	3.62 „	
.13	„	6.28	1.66	3.62 „	
565.81	3.28	4.70	1.02	3.78 „	15a, 1
.5	3.11	4.74	0.993	4.06 „	15b, 1
571.45	2.99	6.95	1.27	5.13 „	16
.44	„	13.88	2.07	5.14 „	
583.24	5.77	3.38	0.782	6.74 „	17, 1—6
„	„	3.84	0.980	4.42 „	
„	„	4.29	0.961	7.33 „	
.30	„	4.82	1.08	7.21 „	
„	„	5.39	1.19	7.32 „	
„	„	6.01	1.28	8.19 „	
583.15	6.13	3.55	0.770	9.14 „	17a, 1—6
.13	„	4.01	0.852	9.68 „	
„	„	4.52	0.941	1.02 „	
.15	„	5.06	1.02	$1.11 \cdot 10^{-2}$	
.18	„	5.67	1.15	1.07 „	
.20	„	6.34	1.25	1.16 „	
593.43	6.01	3.59	0.725	1.16 „	
.36	„	4.06	0.795	1.26 „	
.43	„	4.56	0.859	1.41 „	
.40	„	5.12	0.948	1.47 „	
593.40	„	5.74	1.06	1.46 „	
.43	„	6.42	1.14	1.61 „	
593.42	5.98	3.49	0.687	1.26 „	18a, 1—6
.45	„	3.95	0.763	1.31 „	
„	„	4.46	0.859	1.30 „	
.43	„	5.01	0.941	1.39 „	
.46	„	5.62	1.04	1.44 „	
.45	„	6.29	1.16	1.40 „	

Die übrigen Zahlen von HINCK sind teils wegen zu großer Chlorkonzentration mit Störungen behaftet, teils unsicher in der Deutung oder weniger genau.

Die Zahlen der Tabelle schließen im ganzen sehr gut an die VÁGÓSchen Zahlen an. Sie sind in Fig. 3 durch Dreiecke bezeichnet. Doch sind dort nur die Mittelwerte aus Tab. 4 eingesetzt, um das Bild nicht unübersichtlich groß machen zu müssen. Denn trotz einiger größerer Schwankungen, auch solcher, die nicht gangfrei aussehen, liegen doch die Einzelkonstanten sehr nahe an den Mittelwerten.

Da sie zu VÁGÓS Zahlen passen, so liegen HINCKs Zahlen auch sehr nahe an den bei Additivität geforderten. Am besten stimmen

die Versuche mit NO-Überschüssen und wenig Cl_2 . Auch liefern sie — wiederum unabhängig von Annahmen über Molarwärmen — gute Werte für die Wärmetönung. Auch dies fügt sich in das neue Bild.

d. Messungen von Trautz.

Ein Teil davon ist schon l. c.³ mitgeteilt, und stimmt gut zu HINCKS und VÁGÓS Zahlen. Die Messungen sind mit der damals noch nicht ausgebildeten Methode HINCKS angestellt, also nicht so genau wie jene von HINCK. Dasselbe gilt von Gleichgewichtsmessungen, die verbunden worden waren mit der Geschwindigkeitsmessung der NOCl-Bildung.⁷ Auch hier ließen sich Gleichgewichte bei geringen Drucken schnell erst bei $T = 500$ etwa erreichen. So ergab sich

Tabelle 5.

Zerfallskonstanten von NOCl nach TRAUTZ.²⁴

T	$b \cdot 10^3$	$a \cdot 10^3$	K
505.8	1.65	1.72	$6.03 \cdot 10^{-4}$
565.9	1.49	1.70	$3.75 \cdot 10^{-3}$
566.4	0.897	1.18	$3.13 \cdot 10^{-3}$

Bei der ersten Zahl war offenbar noch nicht vollkommen Gleichgewicht erreicht.

T	$b \cdot 10^3$	$a \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$	K
503.4	1.262	4.68	1.18	$5.2 \cdot 10^{-4}$
533.0	„	1.96	0.655	9.4 „
„	„	2.08	0.669	$1.2 \cdot 10^{-3}$
„	„	2.91	0.826	1.6 „
533.5	„	4.21	1.055	1.3 „

Auch diese Zahlen passen zu denen HINCKS, VÁGÓS und der Additivitätsberechnung. Sie sind mit Vierecken eingetragen in die Kurve Fig. 3.

Versuche bei gewöhnlicher Temperatur wurden auch angestellt. Dabei bekommt man Überkontraktionen über die von NOCl herführende. Zum Teil werden Abweichungen vom Gasgesetz sie hervorbringen, zum Teil aber auch vielleicht $(\text{NO})_2\text{Cl}$. Darauf deutet eine gewisse Gesetzmäßigkeit bei den Versuchen, ja eine angenäherte Konstanz der auf $(\text{NO})_2\text{Cl}$ als Ursache berechneten Überkontraktionen.

Tabelle 6.

Zerfallskonstanten von $(\text{NO})_2\text{Cl}$ nach TRAUTZ. (Geben nur die Größenordnung an.)
Um die Fehlereinflüsse hervorzuheben, sind als a , b und x die Drucke in
mm Hg eingetragen.

T	b	a	x	K'
282.1	91.6	335.2	3.3	$4.6 \cdot 10^{-1}$
"	"	357.5	7.7	2.15 "
"	"	369.3	3.4	4.9 "
"	"	406.3	4.1	5.5 "
"	"	450.0	4.2	6.4 "
"	"	504.8	4.6	7.0 "
"	"	575.1	6.8	5.7 "
"	"	675.0	6.2	7.9 "
"	"	735.9	8.1	6.7 "
"	"	810.4	8.7	7.0 "
"	"	898.7	10.3	6.7 "
"	"	1008.8	11.5	6.9 "
281.7	51.4	441.4	2.6	
"	"	479.3	1.5	
"	"	526.5	2.0	
"	"	583.1	2.0	
"	"	654.0	1.9	
"	"	744.5	2.6	
"	"	774.6	—	
"	"	846.9	3.3	
"	"	929.5	3.1	
"	"	1008.2	4.2	

Die Überkontraktionen sind also in jedem Fall sehr gering, und es ist nicht wahrscheinlich, daß sie auf die Geschwindigkeitsmessungen bei diesen Temperaturen, wenn man von NO und Cl_2 ausgeht, irgend merklichen Einfluß haben.

e. Die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Zerfallskonstanten.

Fig. 3 zeigt, daß die Messungen von VAGÓ, HINCK und TRAUTZ sehr gut untereinander übereinstimmen, daß ihre Schwankungen nur klein sind. Das spricht alles schon scharf dafür, daß wir alle denselben Zustand maßen und daß Gleichgewichte vorlagen. Zieht man jetzt neben dem Massenwirkungsgesetz, das sich so gut bewährt hat, die VAN'T HOFFsche Isochore bei, so muß sie eine gut konstante und der gemessenen naheliegende Wärmetönung geben. Für diese ist das Temperaturgebiet von $T = 450\text{--}600$ nur klein, so daß man die Isochore ohne Berücksichtigung der spezifischen Wärmen integrieren darf. Man findet die

Tabelle 7.

Bildungswärme von 2NOCl aus 2NO und Cl_2 berechnet aus den Gleichgewichtsmessungen.

T_1	T_2	K_1	K_2	Q	Beobachter
450	483	$9.77 \cdot 10^{-6}$	$2.57 \cdot 10^{-5}$	12650 cal	VÁGÓ
483	503	$2.57 \cdot 10^{-5}$	$1.66 \cdot 10^{-4}$	44996 „	
503	543	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$8.37 \cdot 10^{-4}$	21920 „	
492	523	$7.17 \cdot 10^{-5}$	$3.81 \cdot 10^{-4}$	27520 „	
498	514	$1.09 \cdot 10^{-4}$	$2.82 \cdot 10^{-4}$	30215 „	
Mittel:				27461 „	
561,5	571,4	$3.05 \cdot 10^{-3}$	$5.13 \cdot 10^{-3}$	33404 cal	HINCK
565,5	571,4	$3.78 \cdot 10^{-3}$	$5.13 \cdot 10^{-3}$	25780 „	
571,4	583,2	$5.20 \cdot 10^{-3}$	$8.23 \cdot 10^{-3}$	25862 „	
583,2	593,4	$8.23 \cdot 10^{-3}$	$1.29 \cdot 10^{-2}$	30271 „	
Mittel:				28829 „	

Gesamtmittel: 28069 cal.

Kalorimetrisch gemessen: 28800 cal.

Die vorzügliche Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Wärmetönung gibt uns das Recht, die in Tab. 7 gegebenen Zerfallskonstanten anzusehen als genau und definiert. Und anzunehmen, daß an den Gleichgewichten, aus denen sie berechnet worden sind, nur NOCl , NO und Cl_2 in merklichen Konzentrationen teilnahmen. Ferner, daß es wirklich Gleichgewichte waren.

Wenn also das Gesetz der Additivität der inneren Atomwärmen wirklich streng gelten soll, dann müssen eben diese Konstanten sich innerhalb der Fehlergrenze der mit diesem Gesetz berechneten Kurve anschließen. Fig. 3 zeigt, daß der Anschluß ganz ausgezeichnet ist; er könnte gar nicht besser sein. Man bedenke dabei vollends noch, daß die Abweichung der Logarithmen von den berechneten Werten gangfrei etwa 0.3 beträgt und daß die chemische Konstante (wegen NOCl allein) schon um mehr als den doppelten Betrag unsicher ist! Diese vorzügliche Übereinstimmung geht ganz verloren, wenn man spezifische Wärmen analog den gemessenen annimmt. Die Konstanten werden dann nicht, wie bei Annahme der Additivität, nur halb so groß als die berechneten, sondern 50- bis 160mal so groß, so daß der Unterschied der Logarithmen gefundener und berechneter Konstanten von $T = 450$ bis $T = 600$ wüchse von 1.7 auf 2.2. Damit entsteht sich dann auch der Temperaturkoeffizient.

Sofern man also überhaupt den heutigen Zahlenwerten der Wärmetönung und der chemischen Konstanten und vor allem dem NERNSTschen Theorem Glauben schenken darf, bilden die mitgeteilten Gleichgewichtsmessungen am NOCl-Zerfall eine mittelbare und vorzüglich genaue Bestätigung des Gesetzes von der Additivität der inneren Atomwärmen. An diesen Unterlagen für die Berechnung aber zu zweifeln, liegt bei der vielseitigen Bewährung des NERNSTschen Wärmesatzes und angesichts der oben behandelten Fehlermöglichkeiten in Q und C kein zureichender Grund vor.

f. Abweichungen gemessener Konstanten von berechneten.

Unter $T = 450$ ist NOCl so gut wie gar nicht zerfallen bei Drucken nahe dem Atmosphärendruck. Insofern liegen hier Abweichungen nicht vor. Aber auch quantitative Übereinstimmung hier zu erreichen, steht noch aus und wird wegen des geringen Zerfallsgrades nicht leicht zuverlässig sein.

Über $T = 450$ bedingen folgende Umstände Abweichungen der gemessenen Zustände von den thermodynamisch berechneten:

Hoher Chlordruck, hohe Temperatur, kleiner NO-Druck.

Die Richtung der Abweichungen ist folgende:

Die Konstanten sind nicht mehr unabhängig von den Konzentrationen, sinken mit steigendem Chlordruck, steigen ein wenig mit wachsendem Gesamtdruck, letzteres vor allem bei hoher Temperatur. Dieses deutet sich wohl durch NO-Zerfall, jenes durch chlorreichere Verbindungen als NOCl.

Die Wärmetönungen sind nicht mehr fast unabhängig von der Temperatur, sinken mit steigender Temperatur und, wenn man das Ergebnis über die Konstanten hinzunimmt, mit steigendem Chlordruck. Dies deutet sich gleichfalls durch chlorreichere Verbindungen.

Der Betrag der Abweichungen ist bei höherer Temperatur ziemlich groß.

Die Konstanten sinken daselbst, wie die obersten Ringe in Fig. 3 schon erkennen lassen, immer weiter unter die berechnete Kurve, so daß sie selbst die beiden tiefsten Kurven unter erheblichem Winkel überschneiden und alsbald weit unter ihnen verlaufen, fast temperaturunabhängig, am flachsten bei Chlorüberschuß, wo z. B. bei $T = 1063$ die Konstante etwa $\frac{1}{1000}$ des berechneten Minimalwertes ausmacht.

Die Wärmetönung wird somit auch vollkommen falsch, immer mehr zu klein, schließlich beträgt sie knapp einige 100 Kalorien.

Das beweist, daß hier NOCl nicht einmal mehr vorwiegen kann, sondern daß hier mindestens ein anderer Stoff das Gleichgewicht beherrscht.

Die Messungen von HINCK reichen nicht bis zu den hohen Temperaturen, wo die Störungen sich geltend machen; die von SUDBOROUGH und MILLAR zeigen zwar noch größere Abweichungen im gleichen Sinn, sind aber kaum genau genug. So bleiben für das Studium der Abweichungen nur die Ergebnisse VAGÓs übrig. Eine weitere Abhandlung befaßt sich damit.

Zusammenfassung.

1. Gleichgewichte zwischen NO und Cl_2 werden von beiden Seiten aus schnell erreicht zwischen $T = 450$ und $T = 600$, falls die Ausgangskonzentrationen etwa in folgenden Grenzen liegen (Mol/Liter):

NOCl: $7 - 14 \cdot 10^{-3}$; oder NO: $5 - 32 \cdot 10^{-3}$; Cl_2 : $4.5 - 10 \cdot 10^{-3}$.

2. Dabei entsteht merklich nur NOCl, denn

a) Die Zerfallskonstanten hängen nicht ab von den Konzentrationen, so daß das thermodynamische Massenwirkungsgesetz erfüllt ist.

b) Die Wärmetönung, berechnet aus den Konstanten bei verschiedenen Temperaturen, hängt nicht merklich von der Temperatur ab, und ihr Zahlwert fällt sehr genau mit dem thermochemisch gemessenen zusammen.

3. Die Zerfallskonstanten von NOCl, thermodynamisch berechnet an Hand des NERNSTschen Wärmesatzes und mittels der gemessenen Wärmetönung und gemessener chemischer Konstanten für alle Reaktionsteilnehmer, fallen rund 2 Zehnerpotenzen verschieden aus, je nachdem man die Molarwärmen nach Analogie der heute vorliegenden Messungen von C_p schätzt, was im vorliegenden Fall sehr genau möglich ist oder je nachdem man Additivität der inneren Atomwärmen bei idealen Gasen annimmt.

4. Die gemessenen Zerfallskonstanten betragen rund das 50- bis 160fache der ohne Annahme der Additivität berechneten, dürften aber, ohne die Fehlergrenze zu überschreiten, höchstens das 10fache von den so berech-

neten Werten ausmachen. Die genauen und zuverlässigen Messungen am Nitrosylchloridgleichgewicht, unabhängig von zwei verschiedenen Beobachtern von verschiedenen Seiten des Gleichgewichts her gewonnen, sind also mit den heute angenommenen Zahlen für C_p bei Chlor und Schwefeldioxyd (Analogon von NOCl) nicht vereinbar.

5. Die gemessenen Zerfallskonstanten betragen fast genau die Hälfte der thermodynamisch unter Annahme der Additivität der inneren Atomwärmen idealer Gase berechneten und dürften, ohne die Fehlergrenze zu überschreiten, auch noch $\frac{1}{10}$ von den so berechneten Werten ausmachen. Die Übereinstimmung besteht mit gleicher Vollkommenheit im ganzen Temperaturgebiet ($T = 450$ bis $T = 600$), worin sich aus den Konstanten eine richtige Wärmetönung berechnet. Der Faktor $1/2$ läßt sich bereits durch eine Ungenauigkeit der chemischen Konstante von NOCl im Betrag von 0.15 erklären, eine Unsicherheit, die wohl heute noch jeder chemischen Konstante überhaupt anhaftet.

Das Gleichgewicht $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$, in drei verschiedenen Apparaten zu verschiedenen Zeiten von drei zum Teil unabhängigen Beobachtern (VAGÓ; TRAUTZ, HINCK) von verschiedenen Seiten her gemessen vor Aufstellung des Gesetzes der Additivität der inneren Atomwärmen idealer Gase hat somit zu einer ausgezeichnet genauen Bestätigung dieses Gesetzes²⁵ geführt.

Anmerkungen.

¹ $\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$; $\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Cl}_2$; NO_2Cl . S. GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM. I. 2. 7. Aufl. (1909), 180—183.

² SUDBOROUGH u. MILLAR, *Journ. Chem. Soc.* **59** (1891) 73—81.

³ M. TRAUTZ, *Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. Math. Nat. Kl. A.* 1. Abh. (1914) 31. — Derselbe, *Ber. d. Vers. Deutsch. Naturforscher u. Ärzte*, Wien 1913. *Chem. Ztg.* (1913) 1159. — CL. F. HINCK, Über die Vereinigung von Stickoxyd mit Chlor zwischen 160° und 320° C. *Inaug.-Diss. Heidelberg* (1913) (75 Seiten). In letzterer sind einige Fehler zu beseitigen: S. 32 r. u. die drei letzten Zahlen auf je 0,1 ihres Betrages zu verkleinern. S. 40 k Nr. 1 auf den 100fachen Betrag zu vergrößern. S. 45 n auf 0,1 seines Betrages zu verkleinern. S. 51 mußes heißen $P = -235$ (Z. 7 v. o.). S. 64, Vers. 18 alle K auf den 10fachen Betrag zu erhöhen und danach der unterste Satz abzuändern.

⁴ E. BRINER u. Z. PYLKOFF, *Journ. chim. phys.* **10** (1912) 640—679. — M. TRAUTZ, *Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss.* 1914, Nr. 1. Vgl. vorige Anmerkung.

⁵ K. JELLINEK, *Z. f. anorg. Chem.* **49** (1906) 229.

⁶ A. KISS, A nitrogenoxyd és chlor egymásra hatásának sebességéről. *Magyar chemikusok lapja* 1913, Evi 7 u. 8. Budapest. (26 Seiten.)

⁷ M. TRAUTZ, *Z. f. anorg. Chem.* 88 (1914) 285—320.

⁸ M. TRAUTZ, Die Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit und ein neues Grenzgesetz für ideale Gase: Die Additivität der inneren Atomenergie. *Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. Math. Nat. Kl. Abt. A.* 2. Abh. 1915 (44 Seiten). — Ferner: Die Additivität der inneren Atomwärmen bei idealen Gasen. *ELSTER-GEITEL-Festschrift* 1915, 333—360 (spätere Abh.).

⁹ M. TRAUTZ, *Z. f. phys. Chem.* 76 (1911) 129—144 und *Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. Math. Nat. Kl. Abt. A.* 1. Abh. 1914 (31 Seiten).

¹⁰ *Elster-Geitel-Festschrift*, S. 354 u. a.

¹¹ l. c., vgl. auch *Journ. Chem. Soc.* 59 (1891) 270 u. 271.

¹² VÁGÓ IMRE, A nitrosylchlorid hőközta disszociációjáról. *Inaug.-Diss.* Budapest 1911 (32 Seiten).

¹³ Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, *Phys. Chem. Tabellen*, 3. Aufl.

¹⁴ W. NERNST, *Theor. Chemie.* 7. Aufl. (1913) 295.

¹⁵ W. NERNST, *Z. f. Elektroch.* 1914. Jahresvers. d. Deutsch. Bunsen-Ges. Leipzig.

¹⁶ M. TRAUTZ, *Z. f. phys. Chem.* (1909) 68, 314.

¹⁷ EUCKEN, *Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss.* 1912. V. VI.

¹⁸ K. SCHEEL u. W. HEUSE, *Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. Phys.-math. Kl.* 1913. II. S. 44.

¹⁹ Vgl. Anm. 8. 2. Abh.

²⁰ B. BEBNEIS, Bestimmungen der spezifischen Wärme unvollkommener Gase nach der Durchströmungsmethode. *Inaug.-Diss.* Heidelberg. 1914 (83 Seiten).

²¹ *Elster-Geitel-Festschrift*, S. 353.

²² FÜRSTENAU, *Inaug.-Diss.* Gießen 1908.

²³ *Theor. Chemie.* 7. Aufl. S. 267.

²⁴ Apparat und Methode vgl. *Z. f. anorg. Chem.* 88 (1914) 285ff.

²⁵ (Anm. bei der Korrektur.) Seine Allgemeingiltigkeit auch nur für ideale, nicht einatomige Gase habe ich nicht behauptet, wie es nach den Diskussionsbemerkungen von Herrn NERNST (Bunsen-Gesellschaft, Berlin, 18. Okt. 1915) scheinen muß. Vgl. vor allem ELSTER-GEITEL-Festschrift 1915. S. 355, Z. 4 v. u. bis S. 356, Z. 2 v. o. ferner die Diskrepanz von 10% von Cp für NH₃ nach den Messungen von NERNST gegen die von HABER-TAMARU (*Z. f. Elektroch.* 1915, S. 240). Welche von beiden Zahlen soll richtig sein?

Heidelberg, *Phys.-chem. Abteilung des Chem. Universitäts-Laboratoriums*,
den 14. August 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1915.