
I. Ueber die *Deville'sche Dissociationstheorie*;
von *Dr. H. W. Schroeder van der Kolk*.

Vor Kurzem hat Hr. H. Sainte-Claire-Deville in einer ausführlichen Abhandlung¹⁾ die verschiedenen Versuche beschrieben, auf welche er seine Theorie der Dissociation gründet. Es werden hier die sorgfältigen und mühevollen Versuche des gelehrten Verfassers beschrieben, und deutlich wird angegeben, was man unter Dissociation verstehen soll, — von um so größerem Interesse, da diese Theorie mehr und mehr in die Chemie eingebürgert zu werden scheint.

Auch in anderer Hinsicht ist die Abhandlung von Interesse. Es erhebt der Verfasser seine Stimme gegen die vielen Scheinerklärungen, mit welchen man sich so oft in der Chemie begnügt hat; mit Recht bemerkt er, daß Affinität ein sehr unbestimmter Begriff ist, woraus sich nichts mit Nothwendigkeit deduciren lasse (p. 258); das nämliche gelte vom *Status nascens* und von der katalytischen Kraft, welche Deville mit vollem Rechte nennt: *cause de phénomènes très-obscurs, et qui selon moi le deviennent davantage, si on les rapporte en bloc à une cause entièrement inconnue*. So an einer anderen Stelle, p. 306: *si au lieu d'étudier des causes occultes, qui nous échappent et quelquefois nous égarent, nous nous bornons à rechercher leurs effets . . . , nous pouvions espérer de faire profiter la chimie des réformes, que la mécanique de la chaleur doit aux physiciens modernes*.

Gewiß ist es sehr zu würdigen, wenn ein Chemiker,

1) *Leçons sur la dissociation*. Société chimique de Paris. 1864 — 65.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXIX.

wie Hr. Deville, seine Stimme erhebt gegen diese inhaltsleeren Begriffe, und die theoretische Chemie von einem sie irre leitenden Wege zurückzuführen versucht.

Indessen kann ich mich im Allgemeinen mit der Theorie des geehrten Verfassers nicht einverstanden erklären. Zwar bemerkt Hr. Deville selbst, p. 373: *„je n'ai pas la prétention de considérer comme définitives les interprétations que j'ai données à des faits établis sans préventions théoriques, je ne dis pas sans idées préconçues.“* Indessen ist die Dissociation als ziemlich fertiger Begriff schon in vielen Abhandlungen und sogar in Lehrbüchern¹⁾ als Erklärungsmittel angewandt worden. Hier scheint sie jedoch oft, wie die Affinität, in eine Scheinerklärung zu entarten, was ich um so eher glaube, als ich einige, meiner Meinung nach, schwache Punkte der Theorie nirgendwo hervorgehoben sehe.

Es läßt sich die Dissociationstheorie in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Aus der Verbrennungswärme zweier Gase und der specifischen Wärme des Compositums läßt sich die Temperatur der Flamme berechnen. So findet man als berechnete Temperatur der Knallgasflamme 6880°. Deville meint nun, daß Wasserdampf bei dieser Temperatur gar nicht existiren könne; daß dagegen die Zerlegungstemperatur von Wasserdampf etwa 2500° betrage. Der Wasserdampf in der Flamme könne also keine höhere Temperatur haben. Aehnliches würde bei anderen Gasen stattfinden. Es liegt also die Zerlegungstemperatur unter der berechneten Temperatur der Flamme.

2. Diese Zerlegungstemperatur ändert sich mit dem Drucke, und ist in dieser Beziehung der gleichfalls vom Druck abhängigen Condensationstemperatur der Dämpfe analog.

3. Sey diese Temperatur beim Druck einer Atmosphäre für Wasserdampf = t , wie die Condensationstem-

1) Naquet, *Principes de chimie* 1865, p. 5. — Riche, *Leçons de chimie* T. I, p. 145.

peratur in diesem Falle 100° ist. Wird nun ein Gefäß, worin im Anfange Wasserdampf von 100° unter dem Druck einer Atmosphäre sich befindet, zu einer niederen Temperatur abgekühlt, so condensirt sich Wasserdampf; im umgekehrten Fall wird ein Theil des Wassers verdampfen. Man hat dann eine *évaporation ou transformation partielle d'un liquide en vapeur*. In Analogie hiermit nimmt Deville an, dafs unter t° Wasserdampf sich theilweise zerlegt in Knallgas; es soll sich dann im Dissociationszustande, oder *état de décomposition partielle* befinden.

4. Der Grad dieser Dissociation wird dann mittelst einer Zahl angegeben, welche in Analogie mit der Dampfspannung die *tension de dissociation* genannt wird. Hat nämlich der Wasserdampf sich theilweise zerlegt, befindet sich also im Gefäße Wasserdampf und Knallgas, und ist der Totaldruck einer Atmosphäre gleich, so berechnet er den partiellen Druck des gebildeten Knallgases und nennt diesen die *tension de dissociation* des Knallgases bei dieser Temperatur.

Es wird also eine vollständige Analogie zwischen Condensation und chemischer Verbindung angenommen ¹⁾.

1) Ich halte mich hier strenge an die Deville'sche Definition. Der Ausdruck Dissociation hat aber bei verschiedenen Verfassern durchaus nicht die nämliche Bedeutung, wiewohl immer die Deville'sche Theorie damit gemeint ist. So findet man in: »*Les Mondes*, 31. Mai 1866, p. 197« in einer Mittheilung von Secchi: *La masse du soleil doit consister non seulement en matière à l'état de gaz, mais même à un état que les chimistes appellent dissociation, c'est-à-dire à l'état où les corps sont sous leur forme élémentaire et simple, mais où ils ne se combinent pas, parcequ'ils en sont empêchés par leur température élevée.*

In der nämlichen Lieferung p. 212 sagt Hr. Deville in einer Mittheilung einiger Dissociationsversuche: *que tous ce corps sont soumis à la loi de décomposition successive ou dissociation.* Auch dieser Ausdruck ist nicht identisch mit der oben angegebenen Definition einer *décomposition partielle*.

Im Allgemeinen vermißt man bei dieser Theorie öfters die mathematische Strenge, und daraus läßt sich die schwankende Terminologie erklären.

I.

Deville hat mittelst einiger Versuche zu beweisen sich bestrebt, daß die Zerlegungstemperatur unter der berechneten Temperatur der Flamme liegen soll. Diese Versuche sind aber ganz überflüssig, wenn es sich nur darum handelt, nachzuweisen, daß die erstgenannte Temperatur unter der letzten liege, denn dies läßt sich *a priori* aus folgender Betrachtung ableiten.

Ich nehme mit Deville an, daß alle Körper bei hinreichender Erhitzung in ihre Componenten sich zerlegen. Dies fängt nothwendig bei einer für jeden Körper unveränderlichen Temperatur an; mag nun diese vom Druck abhängen: bei dem nämlichen Druck muß sie immer dieselbe seyn. Diese sey die Zerlegungstemperatur genannt.

Die Temperatur der Flamme läßt sich aus der Verbrennungswärme der Componenten und der specifischen Wärme des Compositums berechnen, wenn man annimmt, die entwickelte Wärme werde sämmtlich zur Temperaturerhöhung des gebildeten Gases verbraucht, und die specifische Wärme ändere sich nicht bei höheren Temperaturen, was in vielen Fällen nahe der Fall seyn mag. So entwickelt 1 Grm. H mit 8 Gr. O 29413 Wärme-Einheiten (diese Einheit bezogen auf 1 Gr. Wasser), und also 1 G. Knallgas $\frac{29413}{9} = 3268$ Einheiten. Sey die specifische Wärme von Wasserdampf = 0,475, so findet sich die Temperatur $= \frac{3268}{0,475} = 6880^\circ$.

Bei der Verbindung von 1 Gr. H mit 35,5 Gr. Chlor entwickeln sich 23783 Wärme-Einheiten; die spec. Wärme von ClH ist = 6,760; man findet also $\frac{23783}{36,5 \times 6,760} = 3518^\circ$.

Für die Flamme von Kohlenoxyd und Sauerstoff ergibt sich 7067°.

Hierbei ist aber vorausgesetzt, daß die Temperatur der Componenten vor der Verbindung = 0° ist, daß z. B. Knallgas von 0° mittelst eines einzelnen elektrischen Funkens dessen Wärmeentwicklung wir vernachlässigen können,

sich in Wasserdampf umsetze. Ist aber diese Temperatur vor der Verbindung eine andere, so ändert sich hiermit zugleich die berechnete Temperatur der Flamme.

Sey k die entwickelte Wärme bei der Verbindung von 1 Gr. H mit 35,5 Gr. Chlor zu 36,5 Gr. ClH; a die absolute Menge an Energie des Gemenges der Componenten, b die des Compositums, beide bei 0° , so hat man die Gleichung¹⁾

$$a = k + b \text{ oder } a - b = k.$$

Die specifischen Wärmen sind (Clausius, Abhandlungen über die Mechanische Wärmetheorie S. 296) pro Grm. verglichen mit Wasser:

| | |
|-----|--------|
| H | 3,409 |
| Cl | 0,1210 |
| ClH | 0,1852 |

und also pro Aequivalent:

| | | | |
|------|--------|-------|---------|
| 1 | Grm. H | 3,409 | } 7,704 |
| 35,5 | " Cl | 4,295 | |
| 36,5 | " ClH | 6,760 | |

Bei t° findet man also die Verbindungswärme:

$$k' = a + 7,704t - (b + 6,760t) \\ = a - b + 0,944t = k + 0,944t,$$

was schon früher von Kirchhoff, und wie es scheint, am ersten von Watt²⁾ gezeigt wurde. Die berechnete Temperatur T der Flamme wird jetzt:

$$T = t + \frac{k + 0,944t}{6,760}, \text{ während sie für } t=0^\circ \text{ ist: } \frac{k}{6,760} = 3518^\circ.$$

So findet man für

$$\begin{aligned} t = 100^\circ & \quad T = 3632 \\ t = 1000^\circ & \quad T = 4658. \end{aligned}$$

Dieses Resultat ändert sich fast nicht, falls die Verbindungswärme von der Temperatur unabhängig ist. In diesem Falle würde die Differenz $T - t$ immer $= 3518^\circ$ seyn.

Die berechnete Temperatur

$$T = t + \frac{k + 0,944t}{6,760} = t + 3518 + 0,139t$$

1) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 441.

2) Phil. Mag. April 1865, p. 279.

ist also eine Function von t , und es kann, wenn wir die Zerlegungstemperatur τ nennen, $T <$, $=$ oder $> \tau$ seyn. Ist $T < \tau$, so hat die Flamme die Temperatur T ; wenn dagegen $T =$ oder $> \tau$ ist, so wird das gebildete Gas in der Flamme nicht die Temperatur T , sondern τ haben. Wäre z. B. bei ClH $\tau = 4000^\circ$, so würde für $t = 0^\circ$, die Temperatur der Flamme $= 3518$ seyn; für $t = 1000^\circ$ dagegen nicht $= 4658$, sondern $= 4000^\circ$.

Es muß also bei jeder Verbrennung unter geeigneten Umständen der Fall eintreten, daß die Temperatur der Flamme unter der berechneten liegt. Man denke sich ein mit äquivalenten Mengen Chlor und Wasserstoff gefülltes Gefäß, und bei einer Temperatur, welche die Zersetzungstemperatur τ übertrifft. Sobald jetzt die Abkühlung bis τ fortgeschritten ist, wird sich Chlorwasserstoff bilden, und es wird die Temperatur erst weiter sinken können, nachdem die ganze Masse sich verbunden hat. Bei der Verbindung wird Wärme frei; dennoch haben wir nicht anzunehmen, daß die Temperatur höher als τ steigen werde, da dies sich aus Analogie mit der Condensation erklären läßt. Beim Druck einer Atmosphäre findet diese regelmäsig statt bei 100° und bei fortwährender Wärmeentwicklung. In beiden Fällen schreitet die Wirkung in dem Maasse fort, als Wärme vom Gefäß abgegeben wird.

Bei Chlorwasserstoff wird überdies der Druck in einem geschlossenen Gefäß während der Verbindung sich nicht ändern, da während der Bildung dieser Gase aus den Componenten das Volumen sich nicht ändert. Wo aber Contraction stattfindet, wie bei Knallgas, kann diese auf das thermische Verhalten von Einfluß seyn.

Bei weiterer Abkühlung bleiben die Gase verbunden, bis zuletzt Condensation stattfindet.

Bringt man die einzelnen bis nahe zur Zersetzungstemperatur τ erhitzten Gase z. B. Cl und H zusammen, so bildet sich etwas ClH ; die freiwerdende Wärmemenge erhitzt aber das Gemisch bald bis τ , und die weitere Ver-

bindung wird erst unter Fortführung von Wärme stattfinden können.

Bei Erhitzung eines Gemisches von Cl und H wird die Verbindung erst bei einer gewissen Temperatur stattfinden, welche man die Verbindungstemperatur ϑ nennen kann. Bei unverändertem Druck sind sodann ϑ und τ zwei für jedes Gas absolut constante Temperaturen.

Zwischen ϑ und τ verbinden sich die Gase direct, unter ϑ kann man sich die Verbindung mittelst eines elektrischen Funkens hervorgerufen denken.

Sey t die Temperatur des Gemenges, so wird die Menge der gebildeten Säure (wenn keine Wärme fortgeführt wird) steigen mit der Differenz $\tau - t$.

Wie groß diese Menge ist, läßt sich leicht berechnen. Es seyen in einem für Wärme undurchdringlichen Gefäße 1 Gr. H und 35,5 Gr. Chlor von der Temperatur t ; es tritt dann zugleich Verbindung ein, wenn t zwischen ϑ und τ liegt. Liegt t unter ϑ , so denke man sich die Verbindung mittelst des elektrischen Funkens hervorgerufen.

Es verbinde sich nun der Theil x der Masse; es bilden sich $36,5x$ Grm. Salzsäure, indem $(1-x)$ 36,5 unverbunden bleiben. Die Verbindungswärme ist bei $t^0 = k + 0,944t$; also entwickelt sich die Wärmemenge $36,5x(k + 0,944t)$.

Diese Wärme erhitzt $36,5x$ Salzsäure und $(1-x)36,5$ des Gemisches von t bis τ , wofür erforderlich sind die Wärmemengen:

$$36,5x(\tau - t) 6,760 \text{ und } 36,5(1-x)(\tau - t) 7,704,$$

Man hat also die Gleichung:

$$36,5x(k + 0,944t) = 36,5x(\tau - t) 6,760 \\ + 36,5(1-x)(\tau - t) 7,704,$$

oder nach Reduction:

$$x(k + 0,944t) = (\tau - t) [6,760x + (1-x) 7,704] \\ = (\tau - t) [7,704 - 0,944x],$$

woraus folgt:

$$x = \frac{(\tau - t) 7,704}{k + 0,944\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

k ist hier nahe = 23783.

Für $t = \tau$ ist $x = 0$; es findet keine Verbindung statt.

Die ganze Masse verbindet sich wenn $x = 1$ ist; dann hat man:

$$(\tau - t) 7,704 = k + 0,944 \tau,$$

woraus man ableitet:

$$\tau = t + \frac{k + 0,944 t}{6,760},$$

welche Formel mit der oben für die berechnete Temperatur T gefundenen zusammenfällt. Sobald also $T = \tau$ ist, und *a fortiori* wenn $T < \tau$, verbindet sich die ganze Masse auf einmal.

Aus I. folgt, daß die Menge x sich berechnen läßt sobald die Zersetzungstemperatur bekannt ist, und umgekehrt. Deville setzt diese Temperatur beim Wasserdampf $= 2500^\circ$ und findet sodann $x = 0,44$.

Es wird also in vielen Fällen nur eine partielle Verbindung stattfinden und erst bei Abkühlung die übrige Masse sich verbinden. Hierbei ist zu bemerken, daß Explosion nicht als Merkmal völliger Verbindung zu betrachten ist, da diese vom Druck abhängt, welcher, wenn einmal die Temperatur τ erreicht ist, sich nicht mehr ändert bei der weiteren Verbindung, falls keine Contraction stattfindet, und bei stattfindender Contraction (Knallgas) sogar bei fortschreitender Verbindung abnimmt¹⁾.

Obengesagtes bezieht sich auf Gase, welche bei der Zersetzung Wärme absorbiren. Findet das Entgegengesetzte statt, wie bei NO, so ist das Verhalten ein anderes. Es zerlegt sich dann plötzlich; eine partielle Zersetzung mittelst Erhitzung kann nicht stattfinden, da jedes sich zerlegende Theilchen die Zerlegung der Nachbartheilchen erregt. Gase, wie NO, ClO, JdH, welche zu dieser Gruppe gehören, können nicht mittelst einfacher Erhitzung aus den Componenten gebildet werden.

Est ist bei diesen Ableitungen die specifische Wärme bei constantem Drucke angewandt worden; die Resultate

1) Daß die Explosion schon der geringen Wärmeleitung wegen nicht momentan ist, hat Bunsen bemerkt. Gasometr. Methoden S. 257.

beziehen sich also auf den Fall einer Verbrennung unter constantem Drucke oder bei einer Verbindung in einem geschlossenen Gefäß, etwa auf ein Eudiometer, worin der Druck constant erhalten wird. Ist dagegen das Gefäß unveränderlich, so hätte man die spezifische Wärme bei constantem Volumen anzuwenden, was indessen auf das erhaltene Endresultat ohne wesentlichen Einfluß ist. Deswegen habe ich hier die Berechnung für diesen Fall nicht wiederholt.

Ich habe hier das physikalische Verhalten dieser Verbindungen etwas ausführlicher besprochen, da sich dieß als nothwendige Folge bekannter Sätze ableiten läßt und bei der Prüfung der Dissociationstheorie von Werth ist.

Es hat nun Deville versucht diese Zersetzungstemperatur zu bestimmen. Wie er bemerkt, gelingt dieser Versuch nicht beim einfachen Durchführen der Gase durch eine erhitzte Röhre; die Gase mögen sich trennen: bei nachfolgender Abkühlung verbinden sie sich wieder. Es hat Deville deswegen folgendermaassen diese Temperatur zu bestimmen versucht. Es ist die berechnete Temperatur der Chlorwasserstoffflamme $= 3518^{\circ}$, wenn die Temperatur vor der Verbindung $= 0^{\circ}$ ist; es sollte also Platin mit dem Schmelzpunkte 2000° darin schmelzen, was nicht der Fall ist. Ebenso sollte die Knallgasflamme eine Temperatur von 6800° haben, hat aber nach Deville nie eine höhere wie 2500° . Hieraus würde also folgen, daß die Zersetzungstemperatur von Salzsäure unter 2000° , von Wasserdampf bei etwa 2500° liegt.

Diese Versuche scheinen mir jedoch nicht einwurfsfrei. Hinsichtlich der Chlorwasserstoffflamme zeigt der Verfasser keineswegs, daß die Bemerkung Debray's ¹⁾, die Temperatur der Flamme müsse die Schmelztemperatur bedeutend übersteigen, da das glühende Platin viel Wärme ausstrahlt und also bei einer niederen Temperatur im thermischen Gleichgewicht ist, zur Erklärung dieser Differenz nicht hinreicht. Was die Wasserstoffflamme betrifft, so hat Deville

1) *Société de chimie, Paris 1861, p. 68.*

deren Temperatur, welche er $= 2500^{\circ}$ fand, auf folgendem Wege bestimmt (p. 281): er schmilzt Platin in einem Kalkofen mittelst der Knallgasflamme, deren Temperatur der des Platins gleichgesetzt wird. Das Metall wird in Wasser geworfen und dessen Temperaturerhöhung bestimmt, woraus nach der Mischungsmethode sich die Temperatur des Platins berechnen läßt.

Dewille giebt nicht an, wie er sich überzeugt habe, daß die Temperatur des Platins und der Knallgasflamme einander gleich sind. Freilich wird dies nach langer Dauer nahe der Fall seyn; nimmt man aber mit Debray an, daß 180 Liter Knallgas zur Schmelzung eines Kilogrammes Platin erforderlich sind (bei 2000°), so wird im Falle die Temperatur der Flamme 6800° beträgt, erst nach sehr langer Zeit das Metall diese Temperatur annehmen können. Wird nun das so geschmolzene Platin in Wasser geworfen, so wird (p. 330) immer etwas Wasser zersetzt; es bildet sich Knallgas, der bekannte Grove'sche Versuch. Hierbei wird aber eine beträchtliche Wärmemenge gebunden, was nicht in Rechnung gezogen zu seyn scheint, und wodurch die berechnete Temperatur des Platins jedenfalls zu niedrig ausfällt. Um wie viel, läßt sich nicht angeben, da die Quantität des entwickelten Gases nicht mitgetheilt wird. Vielleicht fand Dewille diesen Einfluß unbeträchtlich; bei einem Fundamentalversuche wäre es aber von Wichtigkeit dies anzugeben.

Wenn aber diese Versuche nicht als ganz unzweideutig zu betrachten sind, so scheint mir dennoch der oben angegebene Dewille'sche Satz im Allgemeinen richtig.

Man kann also Folgendes behaupten:

Bei jeder Verbrennung kann unter Umständen die Temperatur der Flamme unter der berechneten liegen.

Die Versuche machen es wahrscheinlich, daß dieser Fall bei der Knallgasflamme für $t = 0^{\circ}$ eintritt.

II.

Die Zerlegungstemperatur betrachtet Dewille als vom Druck abhängig. Man kann dies freilich *a priori* nicht

unmöglich nennen; zum Beweise eines Satzes, der zum Ausgangspunkt einer Theorie gewählt wird, reicht aber die bloße Möglichkeit nicht hin.

Deville gründet den Satz auf die Analogie zwischen Condensation und chemischer Verbindung. Dafs Analogie zwischen beiden Wirkungen stattfindet, haben wir oben bemerkt; in beiden Fällen wird Wärme frei, und die Condensation, sowie die chemische Verbindung können in einem geschlossenen Gefäfs nur in dem Maaße fortschreiten als Wärme fortgeführt wird. Bis so weit ist die Analogie vollständig; Deville geht aber weiter. Wie in einem geschlossenen Gefäfs die Temperatur des Condensationspunktes vom Wasserdampf mit dem Drucke sich ändert, so betrachtet Deville auch die Temperatur der Verwandlung von Knallgas in Wasserdampf als eine Function des Druckes. Im ersten Falle wird bei jeder niederen Temperatur eine gewisse Wassermenge gebildet seyn. In einem solchen Gefäfs ist also bei einer niederen Temperatur nur ein Theil des Wasser im Dampfzustande, man hat eine partielle Dampfbildung, *évaporation partielle*. Nach Analogie nimmt Deville an, auch bei Knallgas finde unter der dem Druck entsprechenden Zerlegungstemperatur eine partielle Wasserdampfbildung statt. Ein Theil ist dann Wasserdampf, das übrige ist Knallgas geblieben. Hat man also umgekehrt im Anfange nur Wasserdampf, so wird bei Erhitzung, z. B. bei 1500°, ein Theil in Knallgas sich umsetzen; es ist dann im Dissociationszustande oder *état de décomposition partielle*.

Nach Analogie mit der Dampfspannung spricht nun auch Deville von einer *tension de dissociation* des gebildeten Knallgases.

Diese Analogie bildet also bei Deville die Hauptstütze für die oben citirten Sätze II, III und IV; es fragt sich aber, ob man Recht habe, diese Analogie so weit durchzuführen. Ich glaube es nicht. Das Verhalten von Wasserdampf und Knallgas ist nur deswegen und in so weit einander analog, als in beiden Fällen Wärmewirkun-

gen bei Zustandsänderungen betrachtet werden, welche bei einer bestimmten Temperatur stattfinden. Diese Wirkungen sind immer die nämlichen, bei Condensation und chemischer Verbindung, sowie beim Schmelzen oder beim Uebergange eines Körpers in einen allotropischen oder isomeren Zustand. Sie scheinen mir aber gar keinen Beweis für eine weitere Uebereinstimmung zwischen beiden Wirkungen abgeben zu können.

Experimentell ist der oben citirte Satz nie bewiesen. Wenn man bedenkt, daß für sehr wenige Körper diese Zerlegungstemperatur annähernd bestimmt ist, wird man sich nicht wundern, daß deren Veränderungen mit dem Druck unbekannt sind.

Aus dem Satze würde folgen, daß Knallgas bei hinreichender Zusammendrückung in Wasserdampf sich umsetzen werde, um bei abnehmendem Drucke wieder Knallgas zu bilden. Soviel ich weiß, ist jedoch kein einziges Beispiel eines dergleichen Vorganges bekannt. Knallgas hat man mittelst Druck nie in Wasserdampf umsetzen können; Ammoniak, das sonst ziemlich leicht bei Erhitzung sich zerlegt, ebenso wenig.

Wenn man aber die Analogie weiter durchzuführen versucht, findet man statt Uebereinstimmung erhebliche Differenzen.

Bei der Condensation, sowie beim Erstarren oder Gefrieren wird immer Wärme frei. Der Einfluß des Druckes ist aber verschieden; es condensirt sich Dampf mittelst Druck, d. i. die Condensationstemperatur steigt; im Allgemeinen steigt nun auch der Gefrierpunkt beim Druck, beim Wasser aber sinkt er. Diefs hängt nach der mechanischen Wärmetheorie mit den Volumenänderungen beim Schmelzen zusammen. Da Wasserdampf ein größeres Volumen hat als das gebildete Wasser, so läßt sich denken, daß das Zusammenbringen der Theilchen mittelst Druck schon bei einer höheren Temperatur Condensation hervorrufen muß. Gleiches gilt, wo beim Gefrieren das Volumen sich verringert; hier sind die Theilchen im festen Zustande ein-

ander näher; das Zusammenrücken mittelst Druck ruft schon eher das Erstarren hervor, steigert also den Gefrierpunkt. Wo aber, wie beim Wasser, das Volumen beim Gefrieren zunimmt, hat der Druck die entgegengesetzte Wirkung; der Gefrierpunkt sinkt bei steigendem Drucke.

Der Einfluß des Druckes hängt also mit den Aenderungen des Volumens zusammen.

Nach dieser Analogie würde bei Gasen, welche sich wie Chlorwasserstoff ohne Contraction bilden, der Druck auf die Verbindungstemperatur ohne Einfluß seyn; nur bei stattfindender Contraction, wie bei Wasserdampf, würde der Druck Verbindung hervorrufen. Auf dieses verschiedene Verhalten der Gase, zu welchem die vollständig durchgeführte Analogie leitet, nimmt aber Deville keine Rücksicht.

Mag immerhin *a posteriori* diese Analogie sich bestätigen, was mir nicht wahrscheinlich vorkommt, so scheint es mir doch jedenfalls unerlaubt diese *a priori* anzunehmen.

Ohne also die Unwahrheit des obengenannten Satzes behaupten zu wollen, scheint er mir dennoch völlig unbewiesen, und für Gase ohne Contraction sogar sehr unwahrscheinlich.

III.

Ist der zweite Satz unbewiesen, so gilt das nämliche, und zwar *a fortiori* vom dritten. Wäre aber der zweite bewiesen, so, daß die Zersetzungstemperatur bei zusammengesetzten Gasen vom Drucke abhinge, so wäre damit für den dritten Satz noch nichts gewonnen.

Deville nimmt den Satz an nach Analogie mit Wasserdampf: *Si dans tous les faits (p. 295) qui viennent d'être exposés nous remplaçons le mot condensation par le mot combinaison, le mot ébullition par le mot décomposition, si au lieu de parler d'un liquide qui donne des vapeurs, on parle d'un corps composé qui se résout en ses éléments, si on fait intervenir la chaleur latente de décomposition au lieu de la chaleur latente des vapeurs, on voit*

que tout est absolument parallèle dans les phénomènes qu'on attribue aujourd'hui à l'affinité et à la cohésion. La nomenclature reste la même, seulement il faut trouver un mot, qui dans les phénomènes de transformation partielle d'un corps composé en ses éléments, corresponde à l'évaporation ou transformation partielle d'un liquide en vapeur. C'est le mot *dissociation* que j'ai proposé depuis longtemps et que je vous propose encore aujourd'hui d'adopter pour exprimer le fait correspondant à ce que nous appelons évaporation.

Dafs diese Analogie mir viel zu weit getrieben scheint, ist schon oben gesagt. Wasserdampf sollte unter der Zersetzungstemperatur sich schon zerlegen, jedoch theilweise. Es geht aber Wasser bei jeder Temperatur in Dampf über, Wasserdampf dagegen nur bei sehr hoher in Knallgas. Bei 100° siedet das Wasser; das heifst: der Dampf hat in diesem Falle die Kraft den auf ihm lastenden Druck der Atmosphäre zu überwinden und sich Raum zu schaffen; diefs hängt also mit dem Umstande zusammen, dafs der Dampf ein gröfseres Volumen als das Wasser einnimmt. Bei Gasen ohne Contraction, wo nach Deville doch Dissociation stattfindet, fällt dieser Umstand aber fast ganz weg. Im Gegensatz vom *état de décomposition* bei Gasen und *état d'ébullition* bei Dämpfen spricht Deville von Gasen, welche im Dissociationszustande sind, wie Wasserdampf im Verdampfungszustande oder *état d'évaporation* sich befindet. Dieser Verdampfungszustand ist aber in diesem Sinne gar nicht im Wesen der Dämpfe begründet und findet nur statt hinsichtlich eines bestimmten Volumens; die Verdampfung ist vollständig, sobald ein hinreichendes Volumen sich vorfindet. Ich sehe deshalb nicht ein, wie Analogie bestehen soll zwischen Verdampfung, welche vollständig seyn kann, und einer Zersetzung oder Dissociation, welche bei einer bestimmten Temperatur und Druck immer partiell seyn soll. Auch mag es schwer seyn einzusehen, was es bedeuten soll, dafs Knallgas im Dissociationszustande sich befinde, da diefs dem Ausdruck, dafs Wasserdampf

im Verdampfungszustande ist, analog ist. Dennoch wird dieser Zustand als Ursache gewisser Erscheinungen betrachtet.

Dafs Deville den Dissociationszustand nicht mit dem ungesättigten Zustand der Dämpfe vergleicht, ist aus dem oben citirten deutlich.

IV.

In Analogie mit Dampfspannung spricht Deville von einer *tension de dissociation* und bestimmt diese für Wasserdampf folgendermaassen.

Wenn man eine gewisse Knallgasmenge in ein für Wärme undurchdringliches Gefäß mittelst eines elektrischen Funkens explodiren läßt, wird nur ein Theil der Masse sich verbinden, falls die Zersetzungstemperatur des Wasserdampfes 2500° beträgt. Dieser Theil beträgt 0,44, wenn die Anfangstemperatur $= 0^{\circ}$ ist, wie unter I angegeben wurde. Man hat also im Gefäß 0,44 Wasserdampf und 0,56 Knallgas, beide von 2500° . Ist der Gasdruck dieser Masse $= 760^{\text{mm}}$, so ist der des Wasserdampfes nach Deville $= 0,44 \times 760 = 334^{\text{mm}}$ und der des Knallgases $= 426^{\text{mm}}$, welche letztere Gröfse der Verfasser *la tension de dissociation du gaz tonnant* nennt. Demzufolge sagt der Verfasser, p. 292: »*Si je continue ma comparaison entre les phénomènes de combinaison et de condensation, je dirai que la température fixe de combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, à la pression de 426^{mm} de mercure, est de 2500° , de même que le point fixe de condensation ou point de rosée de la vapeur d'eau est de $84^{\circ},6$ à la même pression de 426^{mm} , und etwas weiter: Dans la flamme à 2500° le gaz tonnant est mélangé avec de la vapeur d'eau, sa pression est de 426^{mm} , la tension totale étant 760^{mm} .* Diefs scheint mir aber aus mehreren Gründen unzulässig. Die Maximumspannung hängt einzig ab von ihrer Temperatur; der Werth 0,44, woraus Deville die Dissociationsspannung ableitet, ist überdies von der Anfangstemperatur der Gase (in diesem Falle 0°) abhängig, und setzt voraus, dafs die

Wände keine Wärme durchlassen. Ist dieß nicht der Fall, so bildet sich mehr Wasserdampf, wiewohl die Temperatur dabei 2500° bleibt, und die Zahl 0,44 sowie die daraus abgeleitete Spannung ändern sich.

Wenn aber der Werth 0,44 sich wie die Dampfspannung nur mit der Temperatur änderte, so wäre die Deville'sche Berechnung der Dissociationsspannung von Knallgas doch unzulässig. Da bei der Verbindung Condensation stattfindet, wird der Druck nicht proportional seyn der Masse des Knallgases. Das Volumen der Masse 0,44 von Knallgas hat sich bei der Verbindung auf $\frac{2}{3}$ zusammengezogen; es verhalten sich also die Volumina von Wasserdampf und Knallgas wie $\frac{2}{3} \times 0,44 = 0,29 : 0,56$ und die Dissociationsspannung sollte also jedenfalls seyn $= \frac{0,56}{0,85} 760 = 501^{\text{mm}}$ statt 426.

Ueberdies liegt dieser Berechnung das Dalton'sche Gesetz eines Partialdruckes zu Grunde, was wohl schwerlich sich noch annehmen läßt.

Es geht die Deville Theorie hauptsächlich aus der Meinung hervor, den Processen der Condensation und der chemischen Verbindung liege die nämliche Molecularwirkung zu Grunde. Wie aber die Molecüle sich verhalten bei chemischen Wirkungen, ist völlig unbekannt, und bei der Condensation giebt bis jetzt nur die Theorie von Clausius im Allgemeinen einigermaßen Rechenschaft von den Erscheinungen. Es läßt sich also aus den Ursachen keineswegs auf Analogie schließen, und da die Wirkungen auch gar keine unzweideutige Uebereinstimmung zeigen, so scheint es mir sehr gewagt und keineswegs im Interesse der Wissenschaft, *a priori* ein analoges Verhalten in beiden Fällen anzunehmen.

Die Untersuchungen von Deville über die Flamme.

Es hat Deville experimentell nachzuweisen versucht, daß die Temperatur der Flamme viel niedriger ist als die

theoretische. In einer Flamme von Kohlenoxyd und Sauerstoff von 7 bis 10 Centim. Länge bestimmt er das Verhältniß der Gase und die Temperatur an verschiedenen Stellen. In der Nähe der Ausflusssäule befindet sich ein nicht leuchtender Kegel von etwa 1 Centim. Länge; hier haben die Gase sich noch nicht mit einander verbunden. In sehr ingenieürer Art bestimmt Deville die Zusammensetzung der Flamme und findet den Kohlenoxydgehalt abnehmend von der Oeffnung bis zu der Spitze, wo er = 0 ist. Die Temperatur nimmt von der Spitze bis zu der Oeffnung zu, und ist am höchsten im dunklen Kegel. Diese Temperatur wird aus dem Verhalten eines eingetauchten Platindrahtes bestimmt. Da die Temperatur am höchsten ist im nicht verbrennenden Theil der Flamme, meint Deville, so könne CO^2 bei der theoretischen Temperatur nicht bestehen; dagegen kommt ein Theil der entwickelten Wärme dem Kohlenoxyde an der Oeffnung zu Gute, wo es eben zu heiß ist für die Bildung von Kohlensäure. Diese Erklärung ist, nach dem oben unter I auseinandergesetzten, zulässig. Die gleichzeitige Abnahme des Kohlenoxydgehaltes und der Temperatur erklärt Deville aus der Anwendung des dritten und vierten Satzes auf Kohlensäure; es wird nämlich Kohlensäure in einer Porzellansäule bei 1000° theilweise zerlegt in CO und O, und um so mehr je höher die Temperatur ist. Der Kohlenoxydgehalt und die Temperatur nehmen also zusammen ab, wie es auch in der Flamme von der Oeffnung bis zur Spitze der Fall ist.

Dies scheint mir aber aus bekannten Sätzen erklärt werden zu können. Die experimentelle Bestimmung des Kohlenoxydes in der Flamme ist überflüssig, wenn man nur zeigen will, daß dessen Gehalt abnimmt. Die Flamme ist die Folge der chemischen Verbindung, und wo diese nicht mehr stattfindet ist selbstverständlich auch keine Flamme. Die Flamme bleibt so lange als sich noch Kohlenoxyd vorfindet.

Deville fügt zur Kohlenoxyd- und Sauerstoffmischung
Poggendorff's Annal. Bd. CXXIX.

1 bis 2 Proc. Stickstoff. Er bestimmt nun an verschiedenen Stellen der Flamme den Gehalt des Gases an Kohlenoxyd und Stickstoff, und das Verhältniß beider giebt also an, wieviel Kohlenoxyd sich noch vorfindet. Man kann also folgende Tabelle aus den Deville'schen Zahlen ableiten. Die erste Spalte giebt die Distanz in Millimetern vom Anfange der Flamme, die zweite die Menge CO auf 1 Vol. N.

| | | | | |
|----|-----------------|-----|------------------|-------|
| | ^{mm} 0 | 29 | ^{mm} 28 | 0,4 |
| 10 | } | 6,7 | 35 | 0,3 |
| | | 5,9 | 44 | 0,14 |
| 12 | | 2,8 | 54 | 0,09 |
| 15 | | 1,5 | 67 | 0,003 |
| 18 | | 0,6 | | |

Hieraus erhellt, daß in den ersten 10^{mm} schon nahe $\frac{4}{5}$ des Kohlenoxydes sich in Kohlensäure verwandelt hat. Hier muß also die größte Wärmeentwicklung stattfinden. Aber auch die Temperatur muß hier die höchste seyn. Das erhitzte Gas verliert seine Wärme sehr bald mittelst Strahlung und Luftcontact, was aus dem Umstande erhellt, daß zugleich mit dem Schließen des Hahnes die Hitze beträchtlich sinkt. Die Kohlensäure hat also den größten Theil seiner Wärme im weiteren Theile der Flamme schon wieder verloren, so daß die Temperatur an jeder Stelle hauptsächlich von der dort stattfindenden chemischen Wirkung abhängt.

Deville fand die größte Hitze in der dunkeln Spitze des inneren Kegels, wo nach ihm keine chemische Wirkung stattfindet. Dieß stimmt aber nicht genau mit seinen Beobachtungen überein, denn er fand die größte Hitze (p. 302) »10 millimètres au sommet du cône intérieur, un peu en dedans«. Vergleicht man aber den Kohlenoxydgehalt im Verhältniß zum Stickstoff, so findet man, wie oben angegeben ist, an der Oeffnung 29 und an der fraglichen Stelle 6,7. Es muß aber die Temperatur in dem unverbundenen Theile der Flamme jedenfalls eine sehr hohe seyn, denn:

- 1) wird diese Spitze von allen Seiten von der gebildeten Kohlensäure umgeben,
- 2) tritt hier vielleicht der in Satz I. besprochene Fall ein. Liegt die wirkliche Temperatur der Kohlensäure unter der berechneten, so kann unmöglich die ganze Gasmenge sich auf einmal in Kohlensäure umsetzen; ein Theil bleibt unverbunden, hat aber mit der gebildeten Kohlensäure die gleiche Temperatur.
- 3) Kommt das ungleiche Emissionsvermögen der Gase für Wärme in Betracht. Nach Tyndall ist diefs Vermögen beim CO_2 gröfser als bei CO , und bei Sauerstoff fast gleich Null. Die gebildete Kohlensäure wird also mehr Wärme ausstrahlen, als die unverbundenen Gase, deren Temperatur demzufolge eine höhere seyn kann. Vielleicht könnte also unter Umständen die Temperatur am höchsten seyn im untern Theile der Flamme, wo keine chemische Wirkung stattfindet.

Die gleichzeitige Abnahme des Kohlenoxydgehaltes und der Temperatur läfst sich also aus bekannten Sätzen erklären, und eine neue Theorie, wie die der Dissociation, scheint mir hiezu ganz überflüssig.

Nur eins bleibt zu erklären übrig. Wenn Kohlenoxyd der Wasserstoff in der Atmosphäre verbrennt, mufs die Flamme nothwendig eine gewisse Länge haben, da die inneren aus der Röhre fliefsenden Theilchen nicht zugleich mit dem zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff in Contact kommen. Wenn aber Knallgas oder mit Sauerstoff vermischtes Kohlenoxyd in der Atmosphäre verbrennt, önnte man fragen: weshalb nicht schon an der Oeffnung die ganze Gasmasse sich verbinde und also nur eine sehr kurze Flamme bilde. Liegt aber in diesen Fällen die Zersetzungstemperatur des Compositums unter der berechneten Temperatur, so kann, wie aus Satz I folgt, die ganze Masse auf einmal sich nicht verbinden; es wird der übrige Theil weiter fortgeführt und verbrennt erst in einiger Entfernung von der Oeffnung.

Nach dieser Betrachtung bedarf man also zu dieser Erklärung des ersten Satzes von Deville, scheinen aber die zwei letzteren zur Erklärung ganz überflüssig; die Versuche können also nicht, wie Deville meint, eine Bestätigung dieser Sätze abgeben.

Deville vergleicht nämlich eine Knallgasflamme mit einem Dampfstrahle. Bei der Flamme befindet sich in der Nähe der Oeffnung ein Kegel, worin sich kein Wasserdampf bildet; von hier bis zu der Spitze der Flamme hat man eine zunehmende Menge Wasserdampf bei abnehmender Temperatur. Vom Wasserdampf sagt er, p. 304: *»Quand un jet de vapeur se projette dans l'atmosphère sous une faible pression, il se produit un cône intérieur où la condensation est nulle. A partir de l'orifice (ou plus exactement du sommet de ce cône) et en montant la température va en diminuant, et la quantité d'eau condensée va en augmentant à cause du rayonnement et à cause du contact de l'air. Par suite la tension décroît elle-même, jusqu'à devenir nulle au sommet du jet de vapeur, si la température ambiante est suffisamment basse«,* und weiter: *on voit jusqu'à quel point se confondent dans ces phénomènes les effets de deux forces, deux agents hypothétiques, que l'on appelle l'affinité et la cohésion.*

Es ist wahr, dafs bei einem Dampfstrahle die Temperatur, wie beim Knallgase, in der Nähe der Oeffnung am höchsten ist. Uebrigens ist nach den Resultaten der mechanischen Wärmetheorie der Vorgang ein ganz anderer.

Nach dieser Theorie (Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl. S. 412) wird, wenn reiner Dampf in einem Dampfkessel sich befindet, beim Hinströmen nach der Oeffnung eine gewisse Dampfmenge in Wasser sich umsetzen. Es bildet sich nun im Strahle ein kurzer Kegel von grauer Farbe, welcher aus mit Wasser vermischtem Dampfe, und nicht, wie Deville sagt, aus reinem Dampfe besteht. Ausser diesem Kegel befindet der Dampf sich dagegen im überhitzten Zustande und es findet also gerade das Entgegengesetzte einer Condensation statt;

der Dampf breitet sich unter constantem Druck aus, wobei sich seine Bewegung in Wärme umsetzt. Erst weiterhin wird der Strahl durch Luftcontact wieder abgekühlt und trübe; es findet von neuem Condensation statt.

Es ist also das Verhalten des Dampfstrahles dem von Deville angegebenen fast gerade entgegengesetzt, womit zugleich die Analogie zwischen Dampf und Knallgas verschwindet. Nach dieser Analogie sollte bei der Flamme der innere Kegel aus Knallgas und Wasserdampf bestehen und der übrige Theil aus reinem Knallgase; erst weiterhin würde das Knallgas nach Abkühlung durch die Luft, sich theilweise in Wasserdampf umsetzen.

Aus allen diesen Betrachtungen glaube ich also Folgendes ableiten zu können: es giebt keine Analogie zwischen Verdampfung und chemischer Zerlegung; es läßt sich demzufolge das Wort *Dissociation* oder *décomposition partielle* als parallel mit *Evaporation* nicht beibehalten, und gleiches gilt vom Ausdruck *tension de dissociation*, welcher sich ganz auf dieser vermeintlichen Analogie stützt.

Die Dissociationsversuche von Deville.

Die mitgetheilten Versuche sind hauptsächlich folgende: Wasserstoff, durch eine poröse Röhre geleitet, diffundirt mit der umgebenden Luft. Statt Wasserstoff findet man am Ende der Röhre Luft.

Wird die Thonröhre in eine verglaste Porcellanröhre geschoben, H geleitet durch die innere Röhre, CO_2 durch den ringförmigen Zwischenraum, so wechseln die Gase mit einander; die Ableitungsröhre aus dem innern Raum giebt nur Kohlensäure, der Wasserstoff geht in den ringförmigen Zwischenraum über.

Wie oben bemerkt wurde, gelingt es nicht die Zerlegung des Wasserdampfes zu zeigen beim einfachen Durchführen des Wasserdampfes durch eine glühende Röhre; das Gas mag sich zersetzen: es bildet sich wieder bei nachfolgender Abkühlung. Deshalb müssen die Gase nach der Zersetzung von einander getrennt werden; Regnault lei-

tete dazu den Dampf über geschmolzenes Silber, welches den Sauerstoff auflöst. Deville wandte die letztgenannte Vorrichtung mit zwei Röhren an und leitete im Innern Wasserdampf durch. Die Temperatur der Röhre schätzte Deville auf 1100 bis 1300°; ein Theil des Dampfes wird zerlegt, und Wasserstoff tritt in den ringförmigen Zwischenraum über; dieser Wasserstoff reducirt wieder theilweise die Kohlensäure zu Kohlenoxyd.

Leitet man feuchte Kohlensäure durch eine glühende Röhre (die Temperatur wird nicht angegeben), so wird der Wasserdampf zerlegt. Man findet jedoch eine geringere Menge Knallgas als im vorhergehenden Versuch, offenbar weil die Gase sich leichter wieder vereinigen, da sie nur durch die Kohlensäure von einander getrennt sind; es bleibt indess ein Theil unverbunden, da die Gasteilchen bei der stattfindenden Geschwindigkeit sich bald unter ihre Verbindungstemperatur abkühlen.

Kohlensäure wird in einer erhitzten Röhre bei 1300° theilweise zerlegt in CO und O.

Eine zweite Reihe von Versuchen wurde mit einer glühenden Röhre angestellt, in deren Innern eine zweite Röhre sich befindet, welche fortwährend von Wasser durchströmt wird. Hier hat man also auf einen kleinen Raum sehr verschiedene Temperaturen.

Kohlenoxyd wird in diesem Apparate zerlegt in Sauerstoff, welcher mit unzerlegtem Kohlenoxyd Kohlensäure bildet, und in Kohlenstoff, welcher auf die kalte Röhre sich niederschlägt.

Schweflige Säure zersetzt sich in Schwefel und anhydrierte Schwefelsäure. Salzsäure gleichfalls, wiewohl in sehr geringem Maasse. Der Verfasser vermuthet, daß bei 1200° Kohlensäure sie sich zerlegt. Es werden jedoch nur Versuche mit dem elektrischen Funken mitgetheilt; es möchte schwer seyn für diesen Fall die Temperatur der sich zerlegenden Kohlensäure zu bestimmen.

Eine Mischung von N, H und ClH bildet in dieser Röhre Chlorammonium.

Diese Beobachtungen werden sämmtlich von Deville mittelst seiner Dissociationstheorie aus Analogie mit Verdampfung erklärt. Indem bei t^0 Kohlensäure oder Wasserdampf sich vollständig zerlegt, zersetzt sich bei $1000 < t$ nur ein bestimmter Theil der Masse. So heisst es p. 315: *que cette expérience ne permet pas, en supposant même que la température soit connue, de calculer la tension de dissociation de l'acide carbonique à cette température, car une partie des gas dissociés a pu se recombinaer pendant le refroidissement.* P. 326 wird gesagt hinsichtlich der partiellen Zersetzung von Kohlenoxyd in Kohlensäure und Kohlenstoff: *Mais cette tension (de l'oxyde de carbone) est suffisante- pour qu'on puisse, en la détruisant à chaque instant obtenir la décomposition totale de l'oxyde de carbone en charbon et acide carbonique.* Wie also Wasser in einem begränzten Raum nur theilweise verdampft, die ganze Masse jedoch verdampfen kann, wenn der Dampf fortwährend fortgeführt wird, so soll auch CO nur theilweise in CO_2 und C sich umsetzen, falls die gebildeten Producte nicht fortwährend weggeführt werden. Es scheint mir aber schwer einzusehen, weshalb der Druck der gebildeten Kohlensäure die weitere Zerlegung des Kohlenoxydes verhindern würde. Aus einer Zunahme des Druckes läßt sich dieß nicht erklären, da CO und CO_2 gleiches Volumen haben, und die Reaction ist $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$. Statt 2 Vol. CO erhält man 1 Vol. CO_2 , und der Druck nimmt also ab.

Wenn wir nun aber Recht haben, die Analogie zwischen Condensation und chemischer Verbindung nur scheinbar zu nennen, so fällt damit zugleich diese Erklärung. Mag man immerhin diese Erscheinungen Dissociationserscheinungen nennen, so stehen doch diese Versuche bis jetzt unerklärt da, wenn die Deville'sche Theorie einer *décomposition partielle* unbegründet erscheint.

Die Versuche müssen also in anderer Weise interpretirt werden.

Als Hauptmoment bei diesen Versuchen betrachtet De-

ville die partielle Zerlegung. Dafs aber die Zerlegung bei obengenannten Versuchen partiell seyn mufs, läfst sich aus bekannten Sätzen ableiten.

Wenn ein Gas sich bei einer bestimmten Temperatur z. B. 1000° zerlegt, so wird deshalb die ganze Masse beim Durchführen durch eine Röhre sich nicht zerlegen, da es sehr fraglich ist, ob alle Gastheile diese Temperatur während der kurzen Zeit des Durchströmens erhalten können. Bei Wasser, Kohlensäure und überhaupt bei allen von Deville angewandten Gasen kommt eine zweite Ursache hinzu, welche vielleicht von einem viel gröfseren Einflusse ist. Es fällt nämlich auf, dafs die Versuche sich gerade auf Körper beziehen, welche bei der Zerlegung Wärme absorbiren; von einem Dissociationszustande bei NO , ClO , JdH , C_2N , CS_2 usw., welche bei der Zerlegung Wärme entwickeln, ist gar nicht die Rede¹⁾. Es wird bei diesen Gasen auch wohl keine partielle Zersetzung stattfinden; wenn aber ein Wasserdampftheilchen auf die die Zersetzung hervorrufende Temperatur kommt, so absorbirt es zugleich eine beträchtliche Wärmemenge, und wirkt also abkühlend auf die Nachbarmolecüle ein. Sogar wenn die ganze Masse die erforderliche Temperatur hätte, würde doch in der Regel nur ein Theil sich zersetzen beim Durchführen durch eine glühende Röhre. Befindet sich dagegen der Wasserdampf in einem geschlossenen Raum, so scheint mir die ganze Masse bei fortgesetztem Erhitzen sich zerlegen zu müssen. Ich kann nicht einsehen, weshalb bei 1200° z. B. einige Theilchen sich zerlegen sollten und andere nicht, wenn nicht, was hier der Fall ist, die Zerlegung einiger, mittelst der Abkühlung die der übrigen verhindert.

Bei der heifsen und kalten Röhre kann selbstverständlich schon aus dem Umstande, dafs hier die Gastheilchen in der Nähe der kalten Röhre die erforderliche Temperatur nicht erhalten können, nur eine partielle Zerlegung stattfinden.

Deville meint, diese partielle Zersetzung hänge mit der

1) Vergleiche hiermit: Fortschritte der Physik, Berlin 1860 S. 379.

niederen Temperatur, bei welcher sie stattfindet, zusammen. Auf diese Art erklärt er den bekannten Versuch von Grove, wobei geschmolzenes und sogar glühendes Platin in Wasser geworfen etwas Knallgas entwickelt, während die Knallgasflamme selbst Platin schmilzt. Wenn aber Wasserdampf bei der Temperatur t sich durch Wärme allein zersetzt, wird die Flamme auch keine höhere Temperatur haben, das Platin also nur bis t^0 erhitzt werden können. Der Verfasser versucht den Widerspruch zu heben mittelst seiner Theorie, der zufolge Wasserdampf, wenn auch nur partiell, unter t^0 sich zerlegt. Diese Zerlegung bei niedriger Temperatur betrachtet er mittelst obengenannter Versuche als bewiesen.

Diese Theorie scheint mir aber einen inneren Widerspruch zu enthalten. Wasserdampf zerlegt sich bei t^0 mittelst einfacher Erhitzung; diese Zerlegung schreitet allmählich fort und muß bei unveränderter Temperatur t^0 immer vollständig seyn, falls nur die hinreichende Wärmemenge zugeführt wird. Diese Temperatur t mag mit dem Drucke sich ändern, jedenfalls ist sie bei gleichem Drucke immer dieselbe. Bei einer niederen Temperatur kann nun offenbar keine Zerlegung stattfinden, denn sonst wäre nicht t , sondern eine niedere die Zerlegungstemperatur. Zwar meint der Verfasser, die Zerlegung sey in diesem Falle nur partiell; wenn sie aber partiell stattfindet, muß sie auch total seyn können, sobald die Zersetzung, wie bei Deville der Fall ist, nur als Function der Temperatur betrachtet wird. Wenn dennoch bei den Versuchen von Erdmann und Marchand bei kohlen-saurem Kalk sogar in der Weis-glühhitze etwas Kohlensäure zurückbleibt, muß hier eine neue Wirkung im Spiele seyn. Diese mag in einer Einwirkung der umgebenden kaustischen Masse bestehen oder bis jetzt noch ganz unbekannt seyn: sie zu ignoriren, wie es im Grunde die Dissociationstheorie mit sich bringt, wird uns auf diesem Gebiete nicht weiter führen.

Ich will hiermit nicht behaupten, daß die Temperatur ohne Einfluß sey auf die Kraft, welche im gebildeten Kör-

per die Molecüle zusammenhält; diese mag bei steigender Temperatur abnehmen, bis bei einer gewissen Temperatur der Körper sich zerlegt. Unter dieser Temperatur findet aber nach dieser Betrachtung keine partielle Zerlegung statt.

Wenn nun Deville doch bei niederer Temperatur Zerlegung findet, muß eine andere Ursache im Spiele seyn.

Wenn Wasserdampf mit einem dritten Körper in Contact ist, der ungleich auf die beiden Componenten einwirkt, so muß, wenn bei t^0 Wärme allein den Dampf zerlegt, diese neue Wirkung die der Wärme unterstützen und also schon unter t^0 Zersetzung hervorrufen. Beim Grove'schen Versuch hat man nur eine ungleiche Wirkung vom Platin auf die Componenten des Wasserdampfes anzunehmen. Eine derartige Ursache läßt sich beim Wasserdampf immer nachweisen. Es ist nämlich bekannt, daß das gebildete Knallgas sich bei Abkühlung in Wasserdampf umsetzt; die Componenten müssen also von einander getrennt werden, was nur möglich ist, wenn ein dritter Körper ungleich einwirkt. So benutzt Deville eine Thonröhre, durch welche der Wasserstoff diffundirt, der Sauerstoff aber nicht; ist dieß nun freilich keine chemische Wirkung, so verhält diese Röhre sich doch verschieden gegen die Componenten. Zwar findet Deville auch Zersetzung des Wasserdampfes, der mit Kohlensäure gemischt eine Röhre durchstreicht; hier wird aber die Temperatur (p. 311) nicht angegeben und möglicherweise mag die Zersetzungstemperatur des Wassers erreicht worden seyn.

Auch wird hier Kohlensäure zerlegt und die Wirkung ist also jedenfalls nicht so einfach, wo noch folgendes hinzukommt. Es bleibt bei nachfolgender Abkühlung etwas Knallgas zurück, da ein neutrales Gas, die Kohlensäure, mechanisch die Wiederbildung verhindert; es sollte dann auch, wenn nur Wasserdampf durch die Röhre geführt wird, eine geringe Knallgasmenge auftreten, da der Wasserdampf gleich gut wie Kohlensäure, als neutrales Gas, die Wiederbildung verhindern muß. Dieß ist jedoch nicht der Fall.

Es wird, p. 306, Wasserstoff durch eine poröse Röhre geführt, welche von einer zweiten umgeben ist; in den ringförmigen Zwischenraum leitet man Kohlensäure. »*Ainsi, sagt Deville, »en vertu de l'endosmose les deux gaz ont changé de lieu*«. Da nun aber die poröse Röhre homogen ist, läßt sich schwer einsehen, weshalb die Gase ganz wechseln, und der Proceß nicht aufhört, wenn an beiden Seiten die Gemische die nämlichen sind. So bleibt bei den Versuchen öfters eine Unsicherheit übrig.

Ob schliesslich die partielle Zerlegung mit der niederen Temperatur direct zusammenhänge, läßt sich aus diesen Versuchen nicht folgern; sie läßt sich dagegen, wie oben angegeben wurde, aus bekannten Ursachen ableiten, und es wird von Deville nicht gezeigt, daß diese zur Erklärung unzureichend sind. Das Partielle scheint mir bei diesen Versuchen etwas Unwesentliches zu seyn; die Zersetzung könnte ebenso gut total seyn.

Wenn mir also bei den Dissociationsversuchen die Einwirkung eines dritten Körpers nothwendig erscheint, so will ich doch dieser Erklärung kein zu großes Gewicht beilegen. Es ist hier der Mangel einer Moleculartheorie der chemischen Verbindungen (etwa wie die von Clausius für die Verdampfung) äußerst fühlbar. Sogar scheint es mir *a priori* nicht unmöglich, daß aus einer solchen Theorie eine partielle Zerlegung, welche dann mit der Wirkung der Masse zusammenhangen muß, hervorgehen könnte; so lange wir aber eine solche Theorie vermissen, müssen wir uns an die bekannten physikalischen Gesetzen halten, und vor allem uns hüten eine Theorie als zuverlässig zu betrachten, welche einerseits auf nicht ganz unzweideutigen Versuchen, andererseits auf völlig unbewiesenen Analogien beruht.

Diese Erörterung hätte viel kürzer seyn können, wenn nur die Hauptsätze besprochen wären: die großen wissenschaftlichen Verdienste des Hrn. Sainte-Claire-Deville scheinen mir aber dieser Theorie eine Sanction verliehen zu haben, welche sie meiner Ansicht nach nicht verdient,

derentwegen sie aber eine mehr eingehende Widerlegung erfordert. Mögen immerhin meine Bemerkungen unrichtig seyn: jedenfalls wird es seinen Werth haben eine Theorie von so großer Tragweite einer näheren Prüfung unterworfen zu haben.

Zütphen, September 1866.

II. *Ueber das Spectrum des elektrischen Büschel- und Glimmlichtes in der Luft;*

von A. Schimkow,

Docent der Physik in Charkow ¹⁾).

(In dem Laboratorio des Prof. Magnus zu Berlin ausgeführt.)

Die Lichterscheinungen, welche bei den verschiedenen Entladungen der Elektrizität sich zeigen, sind vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Insbesondere sind sie von Faraday studirt worden. In der Serie XII seiner *Experimentaluntersuchungen* unterscheidet er die Funkenentladung, die Büschel- und die Glimmlicht-Entladung und giebt eine ausführliche Beschreibung der Eigenthümlichkeiten, so wie auch der Bedingungen, bei welchen er diese verschiedenen Arten der elektrischen Entladung erhalten hat. Die neue elektrische Maschine von Hrn. Holtz bietet ein geeignetes Mittel, diese verschiedenen Arten der elektrischen Entladung mit Leichtigkeit hervorzubringen. Wenn man nämlich die kleine Leydener Flasche, welche Hr. Holtz mit seiner Maschine verbunden hat, auf die Conductoren auflegt, so erhält man in der Luft die gewöhnliche Funkenentladung. Nimmt man die Flasche fort, so geschieht die Entladung als Büschel, in welchem man einzelne schwach leuchtende, röthlich-violett gefärbte Streifen unterscheiden kann. Diese Streifen enden in der Nähe der Elektroden

1) Aus dem Monatsbericht der Akademie der Wissenschaften, zu Berlin für 1866. S. 375.