

## Phosphorzerfall und Knallgaskette

im Licht der neuen Theorie der Gasreaktionen und eine Deutung der genäherten Additivität von  $C_v - 3/2R$  bei Gasen.

VON MAX TRAUTZ.

### 1. Der Phosphorzerfall.

Nach Abfassung meiner vorigen Abhandlung<sup>1</sup> ist mir die genaue Arbeit der Hrn. STÖCK, GIBSON und STAMM zu Gesicht gekommen, die in gewisser Hinsicht bereits eine Bestätigung meiner Erwartungen bildet.<sup>2</sup> Aus den verwickelt berechneten Konstanten der Hrn. PREUNER und BROCKMÖLLER<sup>3</sup> folgt für das  $P_4$ -Molekül ein Durchmesser  $s = 106 \cdot 10^{-8}$  cm, also gewiß zu groß. Die Integrationskonstante des Gleichgewichts ergab sich entsprechend zu klein mit  $-5.89$  (Mol/ccm). Die STOCKSchen Zahlen dagegen führen zu  $15.2 \cdot 10^{-8}$  cm, einem Wert, der sich denen für  $H_2SO_4$  ( $12.3 \cdot 10^{-8}$  cm),  $SO_2Cl_2$  ( $16.5 \cdot 10^{-8}$  cm) und  $COCl_2$  ( $20 \cdot 10^{-8}$  cm) vollkommen anschließt. Man findet aus den Zahlen Stocks die Tabelle:

$T$	$K$	$Q_0$	$I$
1173	$6.70 \cdot 10^{-5}$	46158	- 0.369
1273	$3.59 \cdot 10^{-4}$	44800	- 0.354
1373	$1.49 \cdot 10^{-3}$	44868	- 0.350
1473	$5.06 \cdot 10^{-3}$		- 0.352
Mittel 45109 cal			- 0.356 Mol/L
Also $s = 15 \cdot 10^{-8}$ cm			

$$Q_0 = \left( \log \frac{K_2}{K_1} - 1.5 \log \frac{T_2}{T_1} \right) \frac{T_2 T_1 4.573}{T_2 - T_1}$$

Aus diesen Zahlen folgt:

$$\log K = - \frac{9864}{T} + 1.5 \cdot \log T - 0.356$$

$$s^3 = 1.546 \cdot 10^{-21} \cdot 10^{0.356}$$

Auch die Konstanz von  $Q_0$  und  $I$  ist wiederum sehr befriedigend, ein Hinweis auf ausreichend genaue Additivität der inneren Atomwärmern.

### 2. Die Knallgaskette.

1. Widerspruch der neuen Molekulartheorie der Gasreaktionen gegen die bisher angenommenen Zerfallsgrade des Wasserdampfes.

<sup>1</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 96 (1916), 1.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 45 (1912), 3527.

<sup>3</sup> Zeitschr. phys. Chem. 81 (1912), 129.

In meiner vorigen Arbeit ist gezeigt<sup>1</sup>, daß aus den heute als richtig angenommenen Messungen des Wasserdampfzerfalls ein unwahrscheinlich hoher Wert des Moleküldurchmessers von  $\text{H}_2\text{O}_2$  folgt. Nimmt man nämlich an, daß der mittlere Durchmesser eines Wasserstoffsuperoxyd- und eines Wasserstoffmoleküls nur wenig verschieden ist vom Durchmesser des Wasserdampfmoleküls, so erhält man für den Durchmesser des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküls

$$\text{rund } 30 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Der wahrscheinliche Wert dürfte aber größenordnungsweise nur  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{10}$  davon betragen. Um dies zu erreichen, müßte man die aus den Gleichgewichtsmessungen berechnete Integrationskonstante  $-1.50$  (log Mol/Liter) auf  $-0.7$  etwa erhöhen, d. h. man hätte auf einen Wert überzugehen, der mit den früheren chemischen Konstanten für die beteiligten Gase schlecht oder gar nicht vereinbar ist:

$$2 \cdot 1.6 + 2.8 - 2 \cdot 3.6 + 1.1 = -0.1.$$

Wenn, wie wahrscheinlich, die genauen Werte der chemischen Konstanten wesentlich anders liegen, als man bisher annahm, so kann der Betrag  $-0.7$  sehr wohl mit ihnen in Einklang kommen. Denn m. E. besteht kein Anlaß, das NERNSTSCHE Theorem von hier aus in Frage zu ziehen. Die Unabhängigkeit der hier benützten Theorie von ihm ist so vollkommen, daß sie an sich in keinem Widerspruch zu ihm zu stehen scheint.

Diese Fragen sind jedoch nebensächlich für die Aufgabe, die nun zu behandeln ist. Weil die Wärmetönung der Wasserdampfdissoziation auf rund  $\pm 1\%$  doch wohl richtig sein kann, so kann ihre Unsicherheit an der Konstante für  $T = 1400$  nur  $\frac{1}{4}$  Zehnerpotenz und bei  $2000$  noch keine halbe ausmachen, also an der Integrationskonstante nur noch ungefähr  $0.5$ .

D. h. der Zerfall des Wasserdampfes wäre bei den Gleichgewichtsmessungen etwas zu klein gefunden worden, angesichts der großen Schwierigkeit der Messungen bei so hohen Temperaturen und mit einem so leicht entweichenden Gas, wie Wasserstoff, kein merkwürdiger Schluß.

2. Gründe, die für eine größere Zersetzlichkeit des Wasserdampfes, als bisher angenommen wurde, sprechen.

a) Ein mittelbarer, aber für die Mitteilung dieser Vermutungen maßgebender Grund liegt in der ganz kürzlich erbrachten glänzenden

<sup>1</sup> *Z. f. anorg. u. allg. Chem.* **96** (1916), 1.

Bestätigung der neuen Theorie am Nitrosylchlorid.<sup>1</sup> Hier mußten große Abweichungen von den heute geltenden chemischen Konstanten und von der von anderen Forschern angenommenen Wärmetönung (30 bis 40%) behauptet werden und sie haben sich, wie die Mitteilungen von TRAUTZ und HINCK II. und von TRAUTZ und WACHENHEIM zeigen, sehr genau bewährt und damit die Unrichtigkeit der Konstanten und der Wärmetönung erwiesen. Dazu kommt die Bewährung der neuen Grundlagen an einem sehr großen Beobachtungsmaterial, teils von Reaktionsgeschwindigkeiten, teils von Gleichgewichten, die dieser Bestätigung voranging und neue Untersuchungen am Nitrosylchlorid hervorgerufen hatte.

b) Die gemessene spezifische Wärme des Wasserdampfes entspricht bei  $T = 1200$  nicht mehr der Additivität, sondern ist größer und diese Abweichung steigt mit der Temperatur. Beides steht im Einklang damit, daß man eben in diese Zahlen noch Zerfallswärmen eingerechnet hat. Denn man hat — nach der jetzigen Forderung zu urteilen — den Zerfall erst bei zu hoher Temperatur als merklich angesehen.

c) Die EMK. der Knallgaskette, die man heute als richtig ansieht, 1.23 Volt, muß nach der neuen Theorie auch herauskommen.

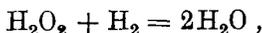
Nimmt man, was für das zahlenmäßige Ergebnis belanglos, für seine Deutung von Interesse ist, an, daß beim Gasgleichgewicht intermediär  $H_2O_2$  entsteht, im Einklang mit der ENGLERSCHEN Autoxydationstheorie, so findet man aus den früher gegebenen Ausdrücken:

$$10^1 = \frac{1.546 \cdot 10^{-21}}{s^3} \text{ (Mol/Liter)}$$

für die Dissoziation des  $H_2O_2$  und

$$10^{11} = \frac{s^2}{s^2} \cdot \sqrt{\frac{M M_1}{M' M'_1}}$$

für die dann folgende Umlagerung



und das Produkt der beiden  $I$  ist die gesuchte Integrationskonstante des Gleichgewichts. Setzt man  $s^2/s^2$  gleich 1 und  $s$  in der ersten Gleichung gleich  $15 \cdot 10^{-8}$  cm, so wird

$$I = -0.68$$

<sup>1</sup> TRAUTZ und HINCK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 96 (1916), 111. TRAUTZ und WACHENHEIM, ebenda im Druck.

und mit  $2.10^{-8}$  erhält man

$$I = + 1.95,$$

Ein wenig kann auch das ausmachen, daß  $\beta = 1$  gesetzt wurde<sup>1</sup> S. a. w. u.

Für  $K_p$  bekommt man an Hand der Additivität von  $C_p - 3/2 R$  die Formel:

$$\log K_p = - \frac{25274}{T} + 2.5 \log T - 1.76 \text{ (bzw. } + 0.86)$$

und für  $T = 290$

$$\log K_{p,290} = - 87.152 + 6.156 - 1.76 \text{ (bzw. } + 0.86) \pm 1$$

(Wärmetönungsunsicherheit)

Daraus ergibt die Umrechnung auf EMK. nach

$$E = - \frac{RT}{4} \ln K_p + \frac{RT}{4} \ln \frac{1}{(0.0191)^2}$$

(die Unsicherheit der Wärmetönung [um etwa  $\pm 1\%$ ] hat hier infolge ihrer Größe viel Einfluß)

EMK. der Knallgaskette nach der neuen Theorie (entsprechend BRÖNSTED, LNWIS u. NNRNST.) = 1.239 bis 1.20 Volt, während E. BOSE<sup>2</sup> seinerzeit fand:

Knallgaskette nach BOSE = 1.124 bis 1.154 Volt  
und CZEPINSKI<sup>3</sup> gefunden hatte: = 1.122 Volt.

Es ist bekanntlich bis heute<sup>2</sup> nicht gelungen, das Platinoxid namhaft zu machen, das man zur Deutung dieser Zahlen annehmen muß, um zu dem Wert 1.23 übergehen zu können.<sup>4</sup>

So spricht viel für und nichts gewiß gegen die Forderung der neuen Theorie, und man wird bei der unsicheren Definiertheit elektro-

<sup>1</sup> Vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **96** (1916), 15.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 742ff.

<sup>3</sup> Vgl. die Arbeiten der LORENZschen Schule: *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 1; **31** (1902), 275; **20** (1899), 419; **51** (1906), 81; **32** (1902), 385. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **8** (1902, 1908), 781; **15** (1909), 157, 206, 293, 349, 661.

<sup>4</sup> Meine kürzlich (*Z. anorg. u. allg. Chem.* **96** [1916], 19) geäußerte Anmerkung, daß BOSES und JAHNS ( $O_3$ )-Werte zu der hier vorgetragenen Theorie stimmen, hat sich nicht bewährt nach den jetzigen Erfahrungen über den Durchmesser vieratomiger Moleküle, wie er für  $s^2/s^2 = 1$  sich ergibt. Vielmehr sind BOSES Knallgas- und JAHNS Ozonpotentiale beide um rund 0.08 Volt zu nieder, ob aus derselben Ursache, bleibt fraglich.

motorischer Kräfte neue und zahlreiche Messungen des Wasserdampfzerfalls durchführen müssen, um zu erfahren, ob die neue Theorie auch hier genau sich bewährt, wie sie sich schon mancherorts bewährt hat, oder ob für so weitgehende Extrapolation auf andere Temperaturen die Abänderung der Berechnung Platz greifen muß, die im weiteren besprochen ist als eine Möglichkeit, die von mir abgeleiteten Formeln auch bei nicht strenger Additivität im Prinzip streng beibehalten zu können.

### 3. Theoretische Erwägungen.

#### Eine Deutung der Additivität von $C_v - 3/2 R$ .

Wenn auch alle Schlüsse, die seit Auffindung der genäherten Additivität von  $C - 3/2 R$  aus ihr gezogen wurden, schon an einem großen und vielseitigen Material bestätigt sind (Gleichgewichte, Reaktionsgeschwindigkeiten, Wärmetönung der NOCl-Bildung) und mehrere experimentelle Untersuchungen im Gange sind, sie weiter zu prüfen, so ist doch gleichzeitig zu versuchen, auf möglichst verschiedenen Wegen Kriterien zu finden zur Bewertung der stellenweise ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ) bestehenden Widersprüche zwischen heute geltenden Werten der spezifischen Wärmen und den aus der Annahme strenger Additivität folgenden.

Insbesondere habe ich meine bisherige Fragestellung neu erwogen: Kann man auch dann mit derselben Annäherung (oder besser) und auf grundsätzlich demselben Weg zur Ableitung der molekularen Größen aus Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten kommen, wenn die Additivität von  $C_v - 3/2 R$  für die genau gemessenen spezifischen Wärmen nach Abzug der Fehlerquellen doch nur genähert gilt?

In diesem Fall muß man aus thermodynamischen Gründen die innere Energie in die Gleichgewichtsgleichungen einführen und also auch in die der Geschwindigkeiten. Es ist nur die Frage, in welcher Form. Es könnte scheinen, daß für Gleichgewichte hier gar nichts fraglich ist und daß man hier die innere Energie in Form der Exponentiellen:

$$E = e^{-\int \frac{dT}{RT^2}} \int_0^T (C_v - 3/2 R) dT$$

einführen muß. Dies trifft aber nur dann zu, wenn man die Annahme macht, (die bisher fast allgemein gemacht wurde): Daß ein

chemisch reines Gas auch grundsätzlich nur aus einer Molekülart besteht. Die seinerzeit von mir zur Diskussion gestellte Auffassung, wonach jedes Gas aus einem Gemisch verschiedener „thermischer Isomeren“ besteht, deren jedes konstante spezifische Wärme besitzt und deren Anteilverschiebung gegeneinander die Temperaturabhängigkeit der gemessenen spezifischen Wärmen idealer Gase bedingt, läßt schon bei zweiatomigen elementaren Gasen 3 Isomere (innere Molarwärme = 0;  $2/2 R$ ;  $4/2 R$ ) zu. Wenn jedes, wie zu erwarten, seine eigene, individuelle Reaktionsfähigkeit besitzt, so hat man bisher mit Gesamtkonzentrationen, anstatt mit wahren „Einzel“-Konzentrationen gerechnet. Dann aber tritt die innere Energie nicht in der obigen Weise ein (s. w. u.).

Grundlegend ist für die Frage nach der Einsetzbarkeit der genannten Exponentiellen  $E$ :

1. Die Größenordnung von  $E$ , die pro Mol zwischen  $T = 300$  und  $T = 800$  für die in Betracht kommenden Molekülarten ( $H_2$ ,  $J_2$ ,  $HJ$  usw.) durch  $T^{-1}$  gegeben ist, also pro Mol um rund 2.5 Zehnerpotenzen verkleinernd wirkt.

2. Wenn  $E$  (Fall 1) in die Geschwindigkeitskonstante II. Ordnung zweimal als Faktor eintritt, so verschlechtert sich die Wiedergabe des Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit sehr bedeutend.

3. Zugleich wächst der daraus sich berechnende Moleküldurchmesser aufs rund 300fache, also auf unmögliche Werte.

Deshalb ist der bloße Fall 1: Einsetzung von  $E$  nach Art der vor der Aufstellung der Additivität von  $C_p - 3/2 R$  entwickelten Theorie, unmöglich, wenn man nicht den Zusatz 1: Gleichzeitige Einsetzung eines zurzeit ungedeuteten Faktors  $X$  in der Größenordnung  $T^2$  macht. Fall 1 und Zusatz 1 ziehen dann die Einsetzung eines entsprechenden  $E$  in die Geschwindigkeitskonstante I. Ordnung nach sich und Zusatz eines Faktors  $Y$  von der Größenordnung  $T$  daselbst. Hinsichtlich des Gleichgewichts ist zu fordern, daß in Strenge der temperaturabhängige Teil von  $X$  gegen den von  $Y$  sich weghebt, andernfalls ist die Thermodynamik verletzt. In  $Y$  kann das bisher vereinfachend gleich 1 gesetzte  $\beta$  aus der VAN DER WAALSschen Theorie enthalten sein. Doch wird letzteres die Größenordnung  $T$  keinesfalls erreichen. Macht man diese Zusatzannahmen nicht, so kommt man nur bei Annahme sehr wenig temperaturabhängigen  $E$  mit den gemessenen Temperaturkoeffi-

zienten der Reaktionsgeschwindigkeit in Einklang und die Beziehung zu den molekularen Größen geht doch auf jeden Fall dabei verloren. Macht man dagegen die Zusatzannahmen, so hat man zwei ungedeutete und in ihrer Bedeutung heute willkürliche Größen  $X$  und  $Y$  eingeführt, über deren genauere Größe man beliebige anpassende Annahmen machen kann, wenn man nur ihre Größenordnung beibehält. Diese erste Möglichkeit ist zu formal, um ohne Deutungsversuche für  $X$  und  $Y$  experimentell prüfbar zu sein. Sie scheint heute unfruchtbar.

Weil man nun wegen der Nichtexistenz prädisponierender Verwandtschaft nicht einfach die Differenz der inneren Energien in die eine der beiden inversen Reaktionsgeschwindigkeiten einsetzen darf, so bleiben nur noch zwei weitere Möglichkeiten, soweit ich heute sehen kann, die die Besprechung lohnen. Die erste davon läuft formal im wesentlichen auf die vorige hinaus. Man kann nämlich, wie ich bereits bei Auffindung der Beziehung zu den molekularen Größen erwähnte, annehmen, daß die innere Energie aus zwei wesensverschiedenen Anteilen besteht, einem Hauptanteil, der dem Additivitätsgesetz („A“) streng gehorcht und einem relativ kleinen Teil, der ein Zusatzgesetz „B“ befolgt. Die Hauptanteile fielen also grundsätzlich immer weg oder vielmehr könnten immer grundsätzlich wegfallen, und um mit der Erfahrung übereinzustimmen und doch zu den molekularen Größen zu führen, müßten sie immer wegfallen. Die Anteile aber, die dem „Gesetz B“ gehorchen, wären meinen bisherigen Formeln als Korrektionsglieder beizufügen. Da wir über die Anteile jedoch nichts wissen, so spielen sie die Rolle von  $X$  und  $Y$  und auch  $\beta$  ist dabei in ähnlicher Weise behandelbar, wie oben beim ersten Fall. Immerhin ist diese Betrachtungsweise vielleicht weniger abstoßend, aber sie ist doch formal und heute unfruchtbar. Bleibt natürlich möglich.

Eine einzige grundsätzlich andere Deutung wollen wir jetzt besprechen, sie mag als die „Mischungsannahme“ bezeichnet sein. Sie erscheint um so einleuchtender, als ihre Grundlage schon 2 Jahre vor Auffindung der Additivität von  $C_v - 3/2 R$  gegeben worden ist.

Damals, 1913, habe ich die Vorstellung entwickelt, wonach Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen im Prinzip ebenso zu deuten sei, wie Temperaturabhängigkeit der Gasdichten, nämlich durch „chemische“ Vorgänge. Wie man abnorme Gasdichten durch Anlagerungen und Zerfälle von Molekülen deutet, so sollten diese abnormen spezifischen Wärmen (die freilich den Normalfall dar-

stellen) durch Aufnahme oder Abgabe von Energiequanten gedeutet werden, also durch eine Art „Isomerisation“. Auf den Namen kommt es nicht an. Grundlegend für die Vorstellung ist nur folgendes:

1. Jede im thermodynamischen Sinne einheitliche Gas-molekülart hat konstante Molarwärme, die aus  $3/2 R$  Fluganteil und  $\sum_N n \cdot 1/2 R$  innerem Anteil besteht. Darin ist  $n = 0, 1$  oder  $2$  und  $N$  die Atomzahl.

Danach sind also zwei sonst identische Molekülarten als thermodynamisch verschieden anzusehen, wenn  $n$  verschieden ist. Deshalb ist zum Übergang von der einen in die andere eine „Isomerisationswärme“ aufzuwenden und es wird wahrscheinlich (?) für diese Umwandlung das thermodynamische Massenwirkungsgesetz gelten, so daß, falls  $x$  Anteile der einen Form  $1-x$  Anteilen der energieärmeren im Gleichgewicht gegenüberstehen, die Beziehung besteht:

$$\frac{x}{1-x} = K = e^{-\frac{Q_0}{RT} + ln x + i}$$

Aber es ist durchaus nicht wahrscheinlich, daß dies Massenwirkungsgesetz hier dieselbe Deutung im kinetischen Sinne zuläßt, wie bei den eigentlich chemischen Reaktionen, bei denen Valenzen getauscht werden. Denn es handelt sich hier um reine Energieunterschiede, über deren Wesen auch kein mechanisches Bild Aufschluß gibt und deren event. Beziehung zu chemischen Vorgängen heute zum mindesten ganz unbekannt ist. Um so mehr, als diese „thermischen Isomeren“ bei jeder Temperatur bis ganz nahe zum absoluten Nullpunkt miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen sollen. Denn diese Annahme liegt allen heutigen Theorien der spezifischen Wärmen zugrunde und man hat noch keinen Anlaß, sie aufzugeben.

Die Begründung der 3 Stufen für  $n$  wird aus der Form der  $C_v$ - $T$ -Kurve z. B. bei Wasserstoff unmittelbar ersichtlich. Wäre die Kurve zur Zeit der Deutung der abnormen Dampfdichten gefunden worden, so hätte man die hier vertretene Deutung sicher sogleich versucht. Daß man mit den 4 Konstanten (den zwei  $Q_0$  und zwei  $i$ ) die ganze Kurve darstellen kann, habe ich schon früher gezeigt, wie auch, daß die Gleichung, die man für  $C_v - 3/2 R$  findet, den quantentheoretischen Ausdrücken nach Form und Größe der Koeffizienten darin sehr nahe kommt. Die heute vorhandene Anpaßbarkeit von  $Q_0$  und  $i$  verringert noch die Fruchtbarkeit der neuen Anschauung,

beweist aber gegen ihre Richtigkeit so wenig, wie die bis vor wenig Jahren unkontrollierbaren Werte der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen und ihrer Temperaturkoeffizienten gegen die Richtigkeit des Massenwirkungsgesetzes bewiesen haben. Im Gegenteil, je allgemeiner eine Theorie sein kann, desto weniger wird man im allgemeinen zuerst über die in ihr vorkommenden Koeffizienten aussagen können. Weiteres über die Theorie ist in meinen früheren Mitteilungen<sup>1</sup> nachzusehen. Wesentlich sind für uns im folgenden die Spezialisierungen, die an ihr vorgenommen werden können und dann ohne weiteres zum Additivitätsgesetz von  $C_v - 3/2 R$  führen. Die erste ist schon genannt:  $n$  bezieht sich aufs einzelne Atom. Die ursprüngliche Theorie habe ich auf den Abfall von  $C_v$  von  $5/2 R$  auf  $3/2 R$  bei zweiatomigen Gasen zugeschnitten und demgemäß nur  $2/2 R$  berücksichtigt. In einer späteren Abhandlung wies ich darauf hin, daß man den Temperaturgang von  $5/2 R$  bis  $7/2 R$  bei denselben Gasen in gleicher Weise mit einem größeren  $Q_0$  und einem anderen  $i$  innerhalb der heutigen Zahlen darstellen kann.

Nach der Auffindung des Additivitätsgesetzes von  $C_v - 3/2 R$  zog ich<sup>2</sup> den Schluß, daß, falls es streng gilt, die Moleküle sich so verhalten, als ob nicht sie, sondern die Atome einzeln und unabhängig voneinander ihren Energieinhalt sprunghaft um je  $1/2 RT$  ändern könnten, und da nur zwei „Terrassen“ in der  $C_v - T$ -Kurve bei symmetrischen zweiatomigen Gasen bekannt waren, der höchste Wert fürs ganze Molekül aber  $7/2 R$  war für  $C_v$ , so lag es nahe, den Höchstwert der Energie eines Atoms in jedem Molekül zu  $2/2 RT$  festzusetzen. Das leuchtet auch unmittelbar ein, denn wenn das Atom selbst  $3/2 RT$  erreicht hat, ist es frei.

Geht man nunmehr zu der Frage über, wie man sich bei nur genäherter Gültigkeit des Additivitätsgesetzes die Stufung der inneren Energie vorzustellen hat, so liegt es am nächsten, alsdann immer noch eine sprunghafte Änderung der inneren Energie der Atome anzunehmen, ganz wie oben, nur daß ihre Erreichung dann von der Art der Bindung abhängt. Der größte Unterschied wird dann zwischen einem gar nicht gebundenen und einem überhaupt gebundenen Atom bestehen. Man kann annehmen, daß

---

<sup>1</sup> Heidelb. Akad. Ber. Math.-Nat. Kl., Abt. A, 1913, Abh. 2. *Verh. d. D. Phys. Ges.* 15 (1913), 969. *Phys. Zeitschr.* 14 (1913), 1176. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 19 (1913), 784. Heidelb. Akad. Ber. Math.-Nat. Kl., Abt. A, 1915, Abh. 2.

<sup>2</sup> Heidelb. Akad. Ber. 1915, l. c.

das freie Atom ungemein selten (also  $Q_0$  sehr groß) sich mit innerer Energie (Rotation) beladet, das gebundene aber dies viel häufiger tut ( $Q_0$  kleiner). Daß die Energie selbst quantenhaft aufgenommen wird, daß dabei jeweils noch eine gewisse Wärmemenge  $Q_0$  „latent“ wird und daß die „Rotation“ zweier miteinander verbundenen Atome gegeneinander in einem Molekül sich so verhalten wird, daß die „Rotations“-Energien der Atome nur um ganze Multipla von  $1/2 R$  sich unterscheiden können, das alles ist mit der Mechanik unvereinbar und spricht anlässlich der doch wohl unumgänglichen Quantentheorie nur für die hier vertretene Ansicht. Man sieht, daß diese Verallgemeinerung nicht zu der bei Annahme strenger Additivität unvermeidlichen Folgerung, daß in stark dissoziiertem Wasserstoff oder Stickstoff die freien Atome weitgehend aus solchen von der Atomwärme  $4/2 R$  oder  $5/2 R$  beständen, führt. Einer Folgerung, die zwar heute noch immer möglich, aber nach Analogien nicht wahrscheinlich und für viele ein starkes Argument gegen die Additivität von  $C_v - 3/2 R$  überhaupt ist, letzteres natürlich ganz ohne Grund.

Wir stellen jetzt die folgende Frage:

Wenn in jedem idealen Gas die Atome nur Werte der inneren Energie  $= 0$ ,  $1/2 RT$  und  $2/2 RT$  haben können (einerlei, ob die Erreichung dieser Werte von der Bindungsweise der Atome abhängt: Additivität von  $C_v - 3/2 R$  besteht für gemessene Molwärmen nicht streng — oder nicht: strenge Additivität besteht schon für die unmittelbar gemessenen  $C_v - 3/2 R$ ), andere innere Energie aber nicht existiert, ist es alsdann möglich, eine einfache und nicht unwahrscheinliche Zusatzannahme zu machen, aus der die Möglichkeit folgt, die inneren Energien aus der Geschwindigkeitsgleichung eines chemischen Molekularganges zu streichen?

Diese Frage ist sehr einfach mit ja zu beantworten durch eine Annahme, die man ganz analog dem GAY-LUSSAC-HOFMANNschen Gesetz der rationalen Gasvolumina formulieren kann. Letzteres besagt bekanntlich:

Bei chemischer Umwandlung ganzer Molzahlen idealer Gase in andere ideale Gase bei konstanter Temperatur ändert sich das Volumen um ein ganzes Multiplum von  $RT/p$ .

Analog dazu sagen wir jetzt über den physikalischen Wärmehalt (definiert durch die spezifische Wärme, die Temperatur und die Massen):

Bei chemischer Umwandlung ganzer Molzahlen idealer Gase in andere ideale Gase bei konstanter Temperatur ändert sich der physikalische Energiegehalt um ein ganzes Multiplum von  $3/2 RT$ .

D. h. es besteht während eines chemischen Molekularprozesses strenge Additivität der inneren Atomwärmen. Die innere spezifische Wärme ist also etwas *sui generis* und ihre Wärmetönung nicht mit den chemischen latenten Wärmen zu parallelisieren, trotzdem das thermodynamische Massenwirkungsgesetz für die verschiedenen „Isomeren“ gelten wird. Der Name Isomere ist also nicht zweckmäßig, und wenn man überhaupt hier einen besonderen Namen benützen will, so wird man am besten auf den Namen Thermotrope zurückgreifen, den ich anlässlich der Additivität von  $C_v - 3/2 R$  in Vorschlag brachte und im weiteren benützen will.

Nach dem chemischen Prozeß kann das Reaktionsprodukt außerordentlich schnell in eine andere thermotrope Form übergehen. Das ist ein Vorgang für sich und man muß für ihn einen außerordentlich raschen Verlauf annehmen, wenn man die Additivität von  $C_v - 3/2 R$  nicht streng annimmt. Denn nur dann kann auch bei schnellster chemischer Reaktion immer Gleichgewicht aller stoffgleichen Thermotropen bestehen. Letzteres ist nur der andere Ausdruck dafür, daß spezifische Wärme nie nachhinkt, wie man das allgemein bisher anerkennt.

Man kann also bei nicht strenger Additivität der gemessenen  $C_v$  beispielsweise den Zerfall von Stickstoff in seine Atome so ansehen, daß für jede Reaktionsstelle das Additivitätsgesetz ganz streng erfüllt ist, chemische Energie also nie unmittelbar in innere Energie übergeht (d. h. in „ $C_v - 3/2 R$ -Anteile“), daß also aus der Kälteform ( $C_v$  für  $N_2 = 3/2 R$ ) entstehende Atome immer selbst der Kälteform angehören ( $C_v$  für  $N = 3/2 R$ ), aus der Mittelform ( $C_v = 5/2 R$ ) entstehende der Mittelform ( $C_v$  für  $N = 4/2 R$ ; der Hitzeform angehörende ( $C_v = 7/2 R$ ) Moleküle müssen sogar Atome mit  $C_v = 5/2 R$  liefern. Zwischen den 3 Thermotropen  $N$ -Atomarten wird sich nachher sehr schnell Gleichgewicht einstellen im Fall nicht strenger Additivität. Im Fall der strengen aber bleibt es unverändert durch die Reaktion und bedarf daher keiner Neueinstellung. Wir betrachten die Folgerungen aus der neuen Annahme:

1. Es ist nicht notwendig, nur die Hitzeform überhaupt als

reaktionsfähig anzusehen, obwohl man leicht zuerst auf den Gedanken kommt und er sicher für Abspaltung von einzelnen Atomen am meisten einleuchtet.

Es hat nämlich auf die Form der Gesetze für Gleichgewicht und Geschwindigkeit keinen Einfluß, welche Stufen man betrachtet. Bedingung ist nur immer, daß die entsprechenden Atome auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung je derselben thermotropen Stufe angehören. Alsdann ist die Gleichgewichtskonstante für den Vorgang: Ausgangsstoffe in Stufe *A*, Überführung in Stufe *B*, chemische Reaktion, Überführung der Produkte in Stufe *A* nur durch einen Faktor von der Form:

$$e^{-\frac{Q_0}{RT} + i}$$

verschieden von der für den Vorgang, der schon von den Stoffen der Stufe *B* ausgeht und bei diesen endet.  $Q_0$  ist die Differenz der Thermotropiewärmen, auf  $T = 0$  bezogen, und  $i$  die Differenz der Integrationskonstanten, die Molekulargrößen enthalten werden. Beide Größen werden bei strenger Additivität der gemessenen inneren Molarwärmern gleich Null und bei nur genäherter können sie z. B. von Null sehr verschieden sein, wenn es sich um Zerfall in freie Atome handelt. Trifft also die Additivität von  $C_v - 3/2 R$  nur genähert auf die gemessenen  $C_v$ -Zahlen zu, so werden die aus Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten berechneten Wärmetönungen, Aktivierungswärmen und Integrationskonstanten somit nicht ganz so einfach definiert sein, wie bei strenger Gültigkeit. (Sonst hätte man ähnlich gerechnet, als ob man bei Reaktionen von Elektrolyten die Gesamtkonzentration statt der Ionenkonzentration eingesetzt hätte.) Und sie könnten bei freien Atomen sogar merkliche Unterschiede zeigen gegen die auf reines Thermotropes einer Stufe berechneten Werte.

2. Man hat also bei nicht strenger Gültigkeit der Additivität für gemessene innere Atomwärmern genau genommen zuerst aus den Kurven für die spezifischen Wärmern die Thermotropiegrade abzuleiten, sich dann auf eine der 3 Formen zu beziehen (kann auch eine „gemischte“ sein, einzelne Atome von der einen, andere von der anderen Form) und somit jede sonst allein eingesetzte Konzentration jetzt mit einem Faktor multipliziert einzusetzen, der, kleiner als 1, den Bruchteil angibt, der als die betreffende gewählte thermotrope Form vorhanden ist.

Kommen nur zwei Thermotrope merklich in Betracht, so hat er die Form:

$$\frac{K}{K+1},$$

worin  $K$  die schon erwähnte Form hat für ein zweiatomiges symmetrisches Molekül. Bei strenger Additivität fallen diese Faktoren infolge ihrer Gleichheit aus den Gleichgewichten heraus.

Wegen der sehr geringen Temperaturabhängigkeit der Molarwärmen und der im Verhältnis zu letzteren sehr bedeutenden Größe der in praxi vorkommenden Wärmetönungen wird man bei Gleichgewichten die Trübung durch diesen Faktor am Temperaturgang, also am berechneten  $Q_0$  nur sehr selten wahrnehmen. Denn dazu stimmt die Additivität rein empirisch zu gut. Man ist versucht, zu glauben, daß sie vielleicht sogar beim Jodzerfall noch gut gilt, weil dort die Wärmetönung eine so vorzügliche Konstanz aufweist, wie auch die Integrationskonstante. Zudem sind die Meßintervalle meist klein, gegen  $300^\circ$ , so daß ohnehin kein großer Gang zu sehen sein kann. Endlich pflegt die Temperatur meist so hoch zu sein, daß bei bloßen Umlagerungen auf beiden Seiten der Reaktion große Einheitlichkeit der Thermotropiestufe herrscht.

Bei Reaktionsgeschwindigkeiten wird man wegen der erst a posteriori zu gewinnenden Aktivierungswärme in diese einen Teil der Temperaturabhängigkeit der Thermotropenkonzentrationen einrechnen und sie daher auch nicht bemerken, wenn nicht grobe Verstöße gegen die strenge Additivität der gemessenen Größen bestehen.

Somit kommt man zu dem wichtigen Ergebnis, daß man bei der bisherigen wie bei der (nur bei nicht strenger Additivität eintretenden) neuen Berechnungsweise bis auf geringe Unterschiede dieselben Zahlen bekommt, und daß deshalb alle unsere bisherigen Schlüsse praktisch auch dann vollkommen in Kraft bleiben. Wegen der Kleinheit der meisten Thermotropiewärmen verhält sich fast alles ausreichend additiv, auch mit bloßen gemessenen  $C_v$ .

Nur weite Extrapolationen auf entfernte Temperaturen können dann praktisch zu Irrtümern führen.

Ich glaube in vorstehender Arbeit den Beweis erbracht zu haben, daß eine nur ungefähr bestehende Gültigkeit der Additivität von  $C_v - 3/2 R$  sich an Hand einfacher Vorstellungen leicht begreifen läßt, und daß sich die grundsätzliche Wichtigkeit strenger Addi-

tivität an Hand derselben Vorstellungen dann von selbst ergibt. Umgekehrt stützt wohl die Bewährung der Additivität an der Erfahrung meine Isomerisationstheorie der spezifischen Wärmen.

Damit sind meine an Hand strenger Additivität abgeleiteten Ausdrücke für die chemischen Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten auch für den möglichen Fall nur genäherter Gültigkeit der Additivität gedeutet und gezeigt, daß sie auch dann in den meisten Fällen in der heutigen Form weitgehend ausreichen werden. Das aber habe ich in den letzten Abhandlungen an Hand der Erfahrung gezeigt. Für einheitliche Molekülarten bleiben aber meine Ansätze alsdann strenge in Kraft und für einheitliche Molekülarten allein waren sie abgeleitet.

**Heidelberg**, *Phys.-Chem. Abteilung d. Chem. Univ. Laboratorium*,  
21. Juni 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1916.

---