

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze

Bodenstein, Max

Leipzig, 1894

Feststellung der Gleichgewichtszustände für verschiedene Temperaturen

[urn:nbn:de:bsz:31-2420](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-2420)

während unerhitzt geöffnete Kugeln nur 0.0002 ergeben haben würden. Durch dieses Resultat glaube ich den experimentellen Nachweis geliefert zu haben, dass in der That ein wesentlicher Unterschied zwischen hohen und niederen Wärmegraden mit Rücksicht auf die Reaktion des Zerfalls von Jodwasserstoff nicht besteht, dass der letztere vielmehr bei allen Temperaturen — bei denen Jodwasserstoff gasförmig ist — vor sich geht, wobei seine Geschwindigkeit allerdings in hohem Grade mit der Temperatur wächst.

Feststellung der Gleichgewichtszustände für verschiedene Temperaturen.

Während es bei diesen niedrigen Wärmegraden ungeheuer lange ausgedehnter Versuche bedurfte, um eine Zersetzung des Jodwasserstoffs beobachten zu können, wächst die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit steigender Temperatur in ganz enormer Weise. Gleichzeitig geht aber bei der erhöhten Temperatur wie bekannt auch die entgegengesetzte Reaktion vor sich. Joddampf und Wasserstoff verbinden sich bei den Bedingungen des Versuches, und die beiden inversen Vorgänge streben einem Gleichgewichtszustande zu, der natürlich, einmal erreicht, durch noch so langes Erhitzen nicht mehr verändert wird. Derselbe ist bei verschiedenen Temperaturen ein wechselnder. Ich beschäftigte mich damit, für einige leicht konstant zu erhaltende Temperaturen denselben festzustellen. Meine ersten Versuche zielten dahin, dies für die

Temperatur des siedenden Schwefels auszuführen. Diese anfänglichen Versuche wurden unter Benutzung von Wasser als Absorptionsmittel angestellt. Ihre Resultate sind die folgenden:

Zeit der Erhitzung		Zersetzte Menge Jodwasserstoff
Stunden	Minuten	
8	25	0.2528
7	20	0.2026
16	00	0.1892
16	00	0.1970
18	00	0.1906
18	00	0.1830
22	08	0.1800
34	50	0.1760
34	50	0.1820
2	45	0.2202
2	00	0.1970
2	00	0.1900
2	00	0.1864
2	00	0.1980
		0.1950

Die Ubereinstimmung der Zahlen ist sehr wenig befriedigend: es sind eben die ersten Versuche, die ich anstellte. Ihr Mittelwert ist ferner naturgemäss zu klein, da das als Absorptionsmittel verwendete Wasser auch etwas Wasserstoff auflöste. Bringt man aber bei ihnen eine Korrektur an, die sich aus der Menge eingedrungenen Wassers und dem Absorptionskoeffizienten desselben für Wasserstoff (0.019 nach Bunsen) ergibt — dieselbe beträgt etwa 0.016 — so ergeben sie den, wie ich später fand, ziemlich richtigen Wert 0.2110. Doch sind diese Versuche nur als vorläufige anzusehen und werden daher im weiteren nicht berücksichtigt werden.

Unter Anwendung von Kalilauge als Absorptionsmittel stellte ich nun zunächst 8 Versuche an, bei denen die Temperatur- und Druckunterschiede beim Füllen und Wägen nicht in Betracht gezogen wurden, und die demgemäss noch immer etwas unsicher sind.

Ihre Wägungen ergaben folgende Resultate:

Zeit der Erhitzung		Volum	Gesamt-	Zersetzer	Abweichung vom Mittel
Stunden	Minuten	Wasserstoff ¹⁾	Volum ¹⁾	Jodwasserstoff	
2	24	1.84	17.15	0.2146	— 0.0004
2	24	1.85	17.00	0.2176	+ 0.0026
2	24	1.86	17.09	0.2176	+ 0.0026
3	—	1.79	16.53	0.2166	+ 0.0016
3	—	1.81	17.19	0.2106	— 0.0044
4	—	1.87	17.45	0.2143	— 0.0007
4	—	1.82	17.02	0.2138	— 0.0012
4	—	1.78	16.58	0.2147	— 0.0003

Mittel 0.2150

Mit Berücksichtigung von Druck und Temperatur beim Füllen und Wägen ergaben 4 Versuche folgende Zahlen:

Zeit der Erhitzung	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum H	Korrigiertes Volum Wasserstoff	Zersetzer Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel	
5 ¹ / ₂ Std.	1.83	16.99	1 + 18.2 α	749.5	1.824	0.2151	
			1 + 18.0 α	753.6			
5 ¹ / ₂ „	1.77	16.56	1 + 15 „	749.5	1.766	0.2133	— 0.0010
3 „	1.82	16.46	1 + 19.4 α	760	1.767	0.2153	+ 0.0010
			„	„			
3 „	1.81	16.49	„	„	1.758	0.2136	— 0.0007

Mittel 0.2143

Der Mittelwert dieser letzten Versuche, der übrigens von dem der vorher besprochenen 8 sehr wenig abweicht, wird als der genaueste späteren Berechnungen zu grunde gelegt werden.

¹⁾ Immer ausgedrückt in Grammen der verwendeten Kalilauge.

Ähnliche Resultate erhielt ich bei Versuchen, die vom freien Jod und Wasserstoff ihren Ausgang nahmen. Wie weiter oben angegeben, waren die für dieselben bestimmten Gefässe so beschickt worden, dass ihr Inhalt unter gleichen Bedingungen in Reaktion treten konnte, wie der unter gewöhnlichem Druck in die Erhitzungsgefässe gefüllte Jodwasserstoff. Dem Begriff der inversen Reaktionen zufolge müssten diese Versuche zu demselben Gleichgewichtszustand führen, wie die obigen: innerhalb der hier ziemlich weiten Versuchsfehlergrenzen wurde das vollkommen erreicht. Die einzelnen Resultate sind folgende:

Zeit der Erhitzung	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum H	Korrigiertes Volum H	Gebildeter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel	Freigebliebene Elemente
70 Min.	4.61	39.55	$\frac{735}{760}$	4.459	0.7925	+ 0.0029 —	0.2075
70 „	4.41	39.76	„	4.265	0.7852	— 0.0052 +	0.2148
80 „	4.54	39.57	„	4.394	0.7776	— 0.0120 +	0.2224
120 „	3.98	37.26	nicht beobachtet		0.7864	— 0.0032 +	0.2136
130 „	3.88	37.19	„	„	0.7913	+ 0.0017 —	0.2087
180 „	3.84	37.56	„	„	0.7956	+ 0.0060 —	0.2044
480 „	3.98	39.53	„	„	0.7986	+ 0.0090 —	0.2014
Mittel: 0.7896							0.2104

Ihre Übereinstimmung unter einander ist aber eine ziemlich mittelmässige; die Übereinstimmung des aus ihnen sich ergebenden Mittelwertes für die frei bleibenden Elemente (0.2104) mit dem aus den massgebenden Zersetzungsversuchen abgeleiteten (0.2143) ist also ganz befriedigend zu nennen. Den gleichen Grad von Genauigkeit zeigen die bei der

Temperatur des siedenden Quecksilbers durchgeführten Versuche. Vom fertigen Jodwasserstoff ausgehend stellte ich zunächst 12 Versuche an ohne Berücksichtigung von Druck und Temperatur beim Füllen und Wägen. Dieselben lieferten nachstehende Tabelle:

Zeit der Erhitzung Stunden	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
96	1.56	17.85	0.1749	+ 0.0018
96	1.45	16.94	0.1712	— 0.0019
96	1.51	17.49	0.1727	— 0.0004
96	1.41	16.88	0.1670	— 0.0061
120	1.49	17.29	0.1724	— 0.0007
120	1.52	17.17	0.1770	+ 0.0039
120	1.48	17.18	0.1720	— 0.0011
120	1.41	16.69	0.1690	— 0.0041
200	1.50	16.92	0.1773	+ 0.0042
200	1.46	17.04	0.1713	— 0.0018
260	1.44	16.59	0.1736	+ 0.0005
400	1.44	16.07	0.1792	+ 0.0061
Mittel 0.1731				

Unter Beobachtung der Korrekturen erhielt ich später Folgendes:

Zeit der Erhitzung	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korr. Volum Wasserstoff	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
Stunden 96	1.39	16.80	$1 + 15 \alpha \cdot 751.5$	1.500	0.1751	— 0.0012
			$1 + 21.2 \alpha \cdot 760$			
140	1.51	17.34	$1 + 18.2 \alpha \cdot 757.3$	1.525	0.1759	— 0.0004
			$1 + 16.5 \alpha \cdot 753.6$			
140	1.69	19.41	$1 + 22.0 \alpha \cdot 757.3$	1.725	0.1778	+ 0.0015
			$1 + 16.5 \alpha \cdot 756.0$			

Mittel 0.1763

Die letztere Zahl wurde als die massgebende angenommen.

Von den freien Elementen ausgehend, führte ich hier nur zwei Bestimmungen aus:

Zeit der Erhitzung	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korr. Vol. Wasserstoff	Gebildeter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel	Freigebliebene Elemente
Stunden 96	3.20	37.09	$1 + 15 \alpha \cdot 754.8$	3.156	0.8298	+ 0.0036	— 0.1702
			$1 + 17.0 \alpha \cdot 760$				
120	3.34	37.12	$1 + 15 \alpha \cdot 754.8$	3.293	0.8226	— 0.0036	+ 0.1774
			$1 + 17.5 \alpha \cdot 760$				

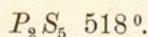
Mittel 0.8262

0.1738

Auch hier ist die Übereinstimmung mit den Zersetzungsversuchen wohl befriedigend. Für alle übrigen von mir verwendeten Temperaturen ausser diesen beiden habe ich einmal keine Bildungsversuche mehr angestellt, andererseits bei den durchgeführten Zersetzungsversuchen die Temperatur und den Druck beim Füllen und Wägen beobachtet und die bezügliche Korrektur in die Berechnung der Resultate einbezogen. Nur bei der Temperatur des siedenden Diphenylamins ist das letztere noch in mangelhafter Weise geschehen, indem die nötigen Beobachtungen nicht zur Zeit der Füllungen und Wägungen ausgeführt worden sind, weshalb nur die anderweit beobachteten Barometerstände nachträglich als Korrekursionsgrössen eingeführt werden konnten.

Die höchste von mir verwendete Temperatur ist die

Temperatur des siedenden Fünffach-Schwefelphosphors



Viel höher kann man nicht wohl mit Versuchen über das Verhalten des Jodwasserstoffs gehen. Denn bei diesen Wärmegraden gehen die Reaktionen mit solcher Geschwindigkeit vor sich, dass während der Ab-

kühlung noch merklich Zersetzung oder Bildung von Jodwasserstoff eintreten kann, demnach der gefundene Wert für das Gleichgewicht nicht der angewandten Temperatur, sondern einer etwas tieferen entsprechen würde und dann natürlich höchst ungenau sein müsste.

Für Schwefelphosphor ist indes dieser Umstand noch nicht störend, wie die ausgezeichnete Übereinstimmung der erhaltenen Zahlen beweist. Die Herstellung des Gleichgewichts braucht immerhin noch 15 Minuten. Ich erhielt bei dieser Temperatur folgende Resultate:

Zeit der Erhitzung	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
Minuten						
15	1.95	16.86	$\frac{1 + 19.8 \alpha}{1 + 17.5 \alpha} \cdot \frac{757.7}{749.2}$	1.988	0.2358	— 0.0005
15	2.01	17.19	„	2.049	0.2384	+ 0.0021
20	1.92	16.73	$\frac{1 + 19.8 \alpha}{1 + 16.5 \alpha} \cdot \frac{757.7}{749.2}$	1.964	0.2348	— 0.0015
20	1.95	16.88	„	1.995	0.2363	± 0.0000
Mittel						0.2363

Weiterhin bestimmte ich das Gleichgewicht für die

Temperatur des siedenden Retens.

Dieselbe ist von R. Schweitzer¹⁾ im hiesigen Laboratorium zu 394° bestimmt worden. Sie steigt bei längerem Kochen infolge Verharzung etwas, doch lässt sich dieser Übelstand in einer für den vorliegenden Zweck vollkommen ausreichenden Weise durch häufiges Nachschütten neuer nicht zu geringer Substanzmengen vermeiden. Sechs Versuche lieferten nun die nachstehenden Zahlen:

Stunden						
24	1.89	18.64	$\frac{1 + 22.0 \alpha}{1 + 17.5 \alpha} \cdot \frac{731}{757}$	1.849	0.1989	+ 0.0032
24	2.02	20.32	„	1.981	0.1950	— 0.0007
24	1.98	20.02	„	1.942	0.1940	— 0.0017
30	1.73	18.07	$\frac{1 + 22.0 \alpha}{1 + 17.0 \alpha} \cdot \frac{752}{757}$	1.748	0.1935	— 0.0022
30	1.77	18.15	„	1.789	0.1971	+ 0.0014
30	1.74	18.27	„	1.758	0.1958	+ 0.0001
Mittel						0.1957

Ich beschloss nun auch für die

Temperatur des siedenden Diphenylamins (310°)

ähnliche Ermittlungen anzustellen. In Verfolgung der bisher erhaltenen Gleichgewichtszahlen vermutete ich für Diphenylamin etwa 0.155 zu finden. Nun hatten aber einige inzwischen angestellte Versuche im

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 193.

Diphenylamindampf ein so langsames Fortschreiten der Zersetzung erkennen lassen, dass ich zum Zustandekommen des Gleichgewichts etwa 2000 Stunden lang hätte erhitzen müssen. So lange kann man zwar Diphenylamin nötigenfalls im Sieden erhalten, indes die angewandten Glaskugeln würden bei so langer Dauer des Versuchs unbedingt gesprungen sein. Schon bei einer Erhitzung von 400 Stunden wird das Glas so spröde und zerbrechlich, dass es nur noch bei der allersubtilsten Behandlung zur Wägung gebracht werden kann. Ich benutzte daher zur Erreichung des genannten Zieles einen Kunstgriff, der sowohl prinzipiell einwurfsfrei ist, wie durch den Erfolg sich als höchst zweckmässig erwiesen hat. Ich hatte nämlich gefunden, — weiter unten wird bei den Versuchen über die Reaktionsgeschwindigkeit ausführlicher davon die Rede sein — dass eine Erhitzung der unter gewöhnlichem Druck gefüllten Kugeln im Schwefeldampf während 30 Minuten etwa 0.13, während 40 Minuten etwa 0.157 des vorhandenen Jodwasserstoffs zersetzt. Dazwischen vermutete ich das Gleichgewicht für Diphenylamindampf. Da nun dasselbe von den freien Elementen sowohl wie vom fertigen Jodwasserstoff aus erreichbar ist, so muss man es auch herstellen können, wenn man von einem Gase ausgeht, das zu 0.87 oder 0.843 aus Jodwasserstoff, im übrigen aus Jod und Wasserstoff in äquivalenten Mengen besteht. Demgemäss erhitzte ich für meinen Zweck einige Kugeln 30 oder 40 Minuten lang im Schwefeldampfe und darauf längere Zeit im Dampfe von Diphenylamin; die so erhaltenen übereinstimmenden Zahlen bei verschieden langer Dauer der Erhitzung beweisen, dass das Gleichgewicht durch die Versuche wirklich erreicht wurde. Die letzteren giebt folgende Tabelle wieder:

Zeit der Erhitzung		Volum Wasserstoff	Gesamt- Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jod- wasserstoff	Abweichung vom Mittel
Minuten	Stunden						
30	300	1.45	17.00	$\frac{735}{765}$	1.39	0.1632	— 0.0037
30	300	1.52	17.50	„	1.46	0.1668	— 0.0001
40	300	1.48	16.98	„	1.42	0.1671	+ 0.0002
40	300	1.46	16.73	„	1.40	0.1674	+ 0.0005
30	400	1.50	18.08	nicht beobachtet	1.50	0.1661	— 0.0008
30	400	1.52	18.07	„	1.52	0.1681	+ 0.0012
30	400	1.54	18.17	„	1.54	0.1695	+ 0.0026

Mittel 0.1669

So gut nun diese Resultate unter sich übereinstimmen, so wenig entsprechen sie der Zahl, die ich, wie oben angedeutet, erwartet hatte; sie sind viel grösser, als vorauszusehen war, und weichen von dem für Quecksilberdampf, also 40° höher, erhaltenen nur sehr wenig ab. Die

höchst interessanten Erwägungen thermochemischer Natur, welche diese Erscheinung zu erklären vermögen, will ich erst weiter unten erörtern. Hier nur so viel von ihnen, dass sie mich veranlassten, für zwei Temperaturen zwischen 310° und 350°, sowie für eine unterhalb der beiden gelegene die Bestimmung der Gleichgewichte in Angriff zu nehmen. Als Siedemittel für diese Wärmegrade hat sich nur Phenanthren (340°) als verwendbar erwiesen. Dasselbe verharzt wenigstens in einer Leuchtgasatmosphäre auch bei längerem Kochen nur unbedeutend; es besass noch nach 300 Stunden langer Benutzung, während der allerdings oft frische Substanz zugegeben wurde, den richtigen Siedepunkt. Der einzige Übelstand, den es zeigt, seine grosse Neigung zum Sublimieren, wurde durch Anbringung eines Rührers im Siederohr unschädlich gemacht, mit welchem von Zeit zu Zeit das sublimierende hinuntergestossen wurde. Anders verhielten sich die von mir ferner als Siedemittel benutzten Substanzen, β -Naphthylamin für 294° und *p*-Tolylphenylketon für 326°. Beide verharzten bald so stark, dass ich von ihrer Verwendung absehen und zur Erreichung der gewünschten Temperaturen das oben beschriebene Metallbad anwenden musste. Im

Phenanthrendampf

bei 340° erhielt ich nun aus 12 Versuchen, bei denen ebenso wie beim Diphenylamin vorherige Erhitzung im Schwefeldampf angewendet wurde, die folgenden Zahlen:

Zeit der Erhitzung		Volum Wasser- stoff	Gesamt- Volum	Korrektur für Vol. Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jodwasser- stoff	Abweichung vom Mittel
Schwefel Minuten	Phenan- thren Stunden						
35	150	1.43	17.73	$\frac{1 + 18.5 \alpha}{1 + 8.2 \alpha} \cdot \frac{761.1}{754.3}$	1.496	0.1687	— 0.0019
35	150	1.43	17.38	„	1.496	0.1721	+ 0.0015
35	150	1.45	18.05	„	1.517	0.1680	— 0.0026
35	150	1.38	17.03	„	1.443	0.1695	— 0.0011
35	200	1.48	17.43	$\frac{1 + 18.5 \alpha}{1 + 12.5 \alpha} \cdot \frac{756.0}{754.3}$	1.515	0.1738	+ 0.0032
35	200	1.45	17.30	„	1.484	0.1715	+ 0.0009
35	200	1.40	16.92	„	1.432	0.1693	— 0.0013
35	200	1.43	17.02	„	1.463	0.1720	+ 0.0014
40	200	1.47	17.53	$\frac{1 + 18.5 \alpha}{1 + 15.0 \alpha} \cdot \frac{758.4}{754.3}$	1.496	0.1707	+ 0.0001
40	200	1.40	17.15	„	1.425	0.1662	— 0.0044
40	200	1.52	18.06	$\frac{1 + 18.5 \alpha}{1 + 16.0 \alpha} \cdot \frac{758.4}{754.3}$	1.542	0.1707	+ 0.0001
40	200	1.42	16.69	$\frac{1 + 22.0 \alpha}{1 + 16.0 \alpha} \cdot \frac{758.4}{756.0}$	1.454	0.1742	+ 0.0036

Mittel 0.1706

Im Metallbad bei 320°

führte ich 9 Bestimmungen aus, die ich in nachstehender Tabelle zusammenfasse:

Zeit der Erhitzung		Volum Wasser- stoff	Gesamt- Volum	Korrektur für Vol. Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jodwasser- stoff	Abweichung vom Mittel
Schwefel Minuten	320° Stunden						
45	264	1.26	15.96	$\frac{1 + 19.8 \alpha}{1 + 20.0 \alpha} \cdot \frac{750.2}{749.2}$	1.261	0.1580	— 0.0021
45	264	1.20	15.38	„	1.201	0.1562	— 0.0039
45	264	1.28	15.14	„	1.281	0.1692	+ 0.0091
45	264	1.21	15.26	„	1.211	0.1587	— 0.0014
45	264	1.24	15.27	„	1.241	0.1627	+ 0.0026
45	336	1.36	17.78	$\frac{1 + 19.8 \alpha}{1 + 20.7 \alpha} \cdot \frac{748.3}{749.2}$	1.354	0.1525	— 0.0076
60	336	1.41	17.91	„	1.403	0.1568	— 0.0033
60	336	1.37	17.20	„	1.364	0.1586	— 0.0015
60	336	1.43	16.93	„	1.424	0.1682	+ 0.0081

Mittel 0.1601

Im Metallbad bei 290°

endlich lieferten 6 Versuche die folgenden Ergebnisse:

Zeit der Erhitzung		Volum Wasser- stoff	Gesamt- Volum	Korrektur für Vol. Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jodwasser- stoff	Abweichung vom Mittel
Schwefel Minuten	290° Stunden						
45	500	1.38	17.23	$\frac{1 + 15.5 \alpha}{1 + 18.5 \alpha} \cdot \frac{751.9}{751.9}$	1.363	0.1619	— 0.0018
45	500	1.42	17.23	„	1.403	0.1628	— 0.0009
45	500	1.39	16.88	„	1.373	0.1627	— 0.0010
45	500	1.50	17.33	„	1.482	0.1710	+ 0.0073
45	700	1.37	16.73	$\frac{1 + 15.5 \alpha}{1 + 17.3 \alpha} \cdot \frac{751.9}{751.9}$	1.362	0.1628	— 0.0009
45	700	1.35	16.69	„	1.341	0.1608	— 0.0029

Mittel 0.1637

Ich habe also im ganzen für acht Temperaturen Gleichgewichtsbestimmungen ausgeführt. Eine Zusammenstellung der so erhaltenen Mittelwerte liefert die nachstehende kleine Tabelle:

Siedemittel	Temperatur	Zersetzter HJ
Schwefelphosphor	518°	0.2363
Schwefel	448	0.2143
Reten	394	0.1957
Quecksilber	350	0.1763
Phenanthren	340	0.1706
Metallbad	320	0.1601
Diphenylamin	310	0.1669
Metallbad	290	0.1637

Auf die aus diesen Zahlen hervorgehenden, in das Gebiet der Thermochemie gehörigen Thatsachen kann ich erst weiter unten eingehen. —

**Zeitliche Verfolgung
des Reaktionsverlaufs der Zersetzung des Jodwasserstoffs.**

Bei einigen Versuchen, die nicht bis zum vollständigen Zustandekommen des Gleichgewichts durchgeführt worden waren, hatte sich gezeigt, dass der Verlauf der Reaktion ein anscheinend ganz regelmässiger war: zwei Kugeln, die in gleicher Weise gleich lange erhitzt worden waren, lieferten das gleiche Resultat; bei verschiedener Dauer der Erhitzung stand die Menge zersetzten Gases zur verwendeten Zeit in einer anscheinend einfachen Beziehung. Seit Bunsens und Roscoes klassischer Untersuchung über die allmähliche Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Licht lag also hier — ausser einer Arbeit von van't Hoff über den Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff —, wohl das einzige Beispiel einer zeitlich gesetzmässig verlaufenden Gasreaktion vor. Grund genug, die bei der vorliegenden Umsetzung auftretenden Verhältnisse einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Bei derselben verfuhr ich natürlich ebenso wie bei den Bestimmungen der Gleichgewichtszustände. Als Siedeflüssigkeiten benutzte ich jedoch für diese Versuche nur drei, Schwefel, Quecksilber und Diphenylamin. Reten, welches ich anfangs zu verwenden gedachte, — weil die Geschwindigkeit der Reaktion bei 394° eine für Messungen sehr bequeme Grösse besitzt, — musste ich bald aufgeben, weil die bei ihm eintretende Verharzung keinen für diese Untersuchungen genügend konstanten Siedepunkt zu stande kommen liess. So beschränkten sich also meine Zeitversuche auf die erwähnten 3 Temperaturen, bei denen ich dann allerdings eine ziemlich grosse Zahl von Bestimmungen ausgeführt habe. Bevor ich jedoch deren einzelne Resultate mitteile, will ich das gewonnene Gesamtergebnis in grossen Zügen charakterisieren, um dann die Wiedergabe der einzelnen Versuchsergebnisse dieser Darstellung als Belege folgen zu lassen.

Die Zersetzung des Jodwasserstoffs gehört zu den sogenannten umkehrbaren Reaktionen: die Zersetzung des Gases und seine Bildung aus den Elementen erfolgt unter ungeänderten Versuchsbedingungen. Die Gesamtreaktion setzt sich also in jedem Augenblick aus den zwei Einzelreaktionen zusammen, die Gesamtgeschwindigkeit ist in jedem Augenblick die Summe der Teilgeschwindigkeiten.

Nun kann die Gesamtreaktion verlaufen nach dem Schema