

auch die zeitlichen Schwankungen eines festen Poloniumpräparats. Zu diesem Zwecke wurde ein *Cu*-Blech mit der Poloniumchloridlösung während etwa 30 Minuten in Kontakt gebracht, dann gut ausgewaschen und auf dem so aktivierten Blech der Zinksulfidschirme direkt aufgelegt und die Szintillationen in oben angegebener Weise registriert.

In nachstehender Tabelle sind die ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt.

Beobachtungsobjekt	Totale Zeit der Registrierung in Sek.	ν für 10 Sek.	δ in Prozent		
			beob.	ber.	Diff.
<i>Po</i> auf <i>Cu</i> ausgefällt	1200	5·62	41·3	42·2	— 0·9
	1500	5·55	43·4	43·3	+ 0·1
<i>Po</i> -Chlorid in <i>HCl</i> -haltigem Wasser gelöst	1500	3·49	71·5	68·8	+ 2·7
	2000	4·76	55·3	58·6	— 3·3
Dasselbe	1900	2·24	83·4	80·5	+ 2·9

Die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte ist sehr befriedigend. Bei den Poloniumlösungen sind die Differenzen etwas grösser als bei den festen Poloniumpräparaten, was davon her-rühren dürfte, dass die Szintillationen für Lösungen infolge der dabei auftretenden grossen und schnellen Schwankungen viel schwieriger zu registrieren sind als für feste Präparate.

Die vorstehende Untersuchung hat also gezeigt, dass auch in „echten“ Lösungen spontan zeitliche Konzentrationsunterschiede auftreten, und zwar in einer Grösse, die mit dem von der molekularkinetischen Theorie geforderten Wert genau übereinstimmt.

Herrn Dr. E. Regener, dem ich mehrere Auskünfte und Ratschläge hinsichtlich seiner Methode zur Zählung der α -Teilchen verdanke, sowie Herrn Professor H. J. Öhrwall, der in entgegenkommendster Weise die für diese Untersuchung nötige Registriereinrichtung zu meiner Verfügung stellte, möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken.

Chemisches Universitätslaboratorium Upsala,
15. September 1910.

Einige Bemerkungen über die Dampfdruckkurven.

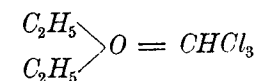
Von

D. E. Tsakalotos¹⁾.

(Eingegangen am 11. 7. 10.)

1. Negative Kurven.

In einer früheren Notiz²⁾ haben wir dargetan, dass die negativen Dampfdruckkurven binärer Gemische nicht immer ein Beweis für die Existenz einer molekularen Verbindung zwischen den beiden Bestandteilen des Gemisches darstellen. In dieser Notiz sind alle in der Zawidzkischen Zusammenfassung erwähnten Systeme, die ein Dampfdruckminimum aufweisen, erörtert worden³⁾. Es existieren noch einige andere Systeme, die eine negative Dampfdruckkurve besitzen, die Systeme Wasser + Hydrazin, Chloroform + Methylacetat, Fettsäure + Amine⁴⁾. Für diese Systeme ist die Existenz einer molekularen Verbindung recht wahrscheinlich. Ausserdem zeigt das System Chloroform + Äther ein Dampfdruckminimum. Die Gesamtheit einiger physikochemischer Eigenschaften des von Dolezalek⁵⁾ erwähnten Systems macht die Existenz einer molekularen Verbindung von der Formel:



zwischen dem Chloroform und dem Äther wahrscheinlich. Die Viskositätsmessungen von Thorpe und Rodger⁶⁾ führen ebenfalls zu dem gleichen Schluss.

¹⁾ Aus dem Französischen übersetzt von W. Neumann.

²⁾ Tsakalotos, Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 667 (1910).

³⁾ Das System Methylalkohol und Äthyljodid, das in der Zusammenfassung Zawidzkis als eine negative Dampfdruckkurve aufweisend erwähnt wird, zeigt nach neuern Messungen eine positive Dampfdruckkurve [Ryland, Amer. Chem. Journ. 22, 384 (1899)].

⁴⁾ Vgl. Kuenen, Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, Leipzig, 1906, S. 129.

⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 727 (1908).

⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 360 (1897).

Die Dichten dieses Systems, das wir bei 18.2° gemessen haben, sind alle niedriger als das arithmetische Mittel.

Äther %	Äther, Konzentration in Molen auf 100 Mole	$d \frac{18.2^{\circ}}{4}$
0	0	1.483
15.66	23.04	1.283
37.65	49.34	1.074
70.77	79.53	0.8533
100	100	0.7165

Wir haben keine plausible Erklärung für den negativen Verlauf der Dichtekurve dieses Systems finden können.

Die Existenz der Verbindung Chloroform—Äther hat ein besonderes Interesse. Man könnte damit eine in der Medizin wohlbekannte Erscheinung, die gemischte Narkose, erklären, also die Tatsache, dass die Narkose durch ein Gemisch von Äther und Chloroform kräftiger wirkt als die Narkose mit Hilfe einer der beiden Bestandteile für sich. Diese Tatsache wäre durch die Annahme einer Änderung der Energie des Gemisches infolge der Bildung der molekularen Verbindung erklärlich.

2. Positive Kurven.

(Association des Sauerstoffs im flüssigen Zustand.)

Die Systeme, die positive Dampfdruckkurven aufweisen, wären nach Dolezalek binäre Systeme, von denen wenigstens ein Bestandteil im flüssigen Zustand associiert ist. In seiner zweiten Abhandlung: „Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen“²⁾, hat Dolezalek, indem er sich auf die Messungen von Inglis stützte, wonach die Partialdruckkurven des Sauerstoffs und des Stickstoffs im binären Gemisch nach oben konvexe Kurven sind, geschlossen, dass der Sauerstoff im flüssigen Zustand polymerisiert sein muss. Durch Berechnung der Association des Sauerstoffs nach seinen Formeln findet Dolezalek, dass der flüssige Sauerstoff 3.03 Mole O_2 und 1 Mol O_4 enthält, dass er also zu 20% associiert ist. Das Molekulargewicht des flüssigen Sauerstoffs bei der absoluten Temperatur 74.7° wäre

$$M = 32 \frac{3.03 + 2}{4.03} = 40, \text{ und der Associationsfaktor wäre gleich } 1.25.$$

Andererseits ist durch die Untersuchungen von Baly und Donnan³⁾

¹⁾ Dichten bestimmt mittels einer Collotschen Wage.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 191 (1910).

³⁾ Phil. Mag. 69, 517 (1900).

gezeigt worden, dass die Berechnung der molekularen Association nach der Methode der Temperaturkoeffizienten der Oberflächenenergie zu dem Wert 1.17 für den Associationskoeffizienten des flüssigen Sauerstoffs führt. Dieses Resultat stimmt fast mit den Schlussfolgerungen Dolezaleks überein.

Aber die molekulare Association kann auch nach andern Methoden berechnet werden. Eine derartige Methode liefert uns das Studium der Siedepunktsbestimmungen. Die experimentell bestimmte Siedepunktskonstante (E) des Sauerstoffs beträgt 2.9. Nach der van 't Hoff'schen Formel $E = \frac{0.02 T^2}{2}$ berechnet, ergibt sich die gleiche Konstante $E = 2.8$.

Diese Formel ist unabhängig vom Molekularzustand des Lösungsmittels.

Die Siedepunktskonstante kann auch nach der Formel¹⁾:

$$E = M \frac{1}{475 \frac{\log T}{T} - 0.35}$$

berechnet werden. Nach dieser Formel findet man für Sauerstoff $E = 2.9$, was bei Polymerisation des Sauerstoffs nicht der Fall wäre, denn, wie gezeigt worden ist, gilt diese Formel nur für im flüssigen Zustand normale Stoffe.

Neuerdings hat Walden²⁾ gezeigt, dass die Siedepunktskonstante auch nach der Formel:

$$E = \frac{0.00043 T^2}{a^2} \log T$$

berechnet werden kann, wo a die spezifische Kohäsion bedeutet. Diese Formel gilt nur für im flüssigen Zustand normale Stoffe und kann infolgedessen bei der Untersuchung der Molekularassociation als Kriterium dienen. Für Sauerstoff findet man $E = 2.89$, wo ebenfalls gegen die Association des flüssigen Sauerstoffes spricht. Walden hat auch gezeigt, dass man das Molekulargewicht einer Flüssigkeit nach der Formel:

$$M = \frac{0.435 T}{a^2} \log T$$

berechnen kann. So berechnet ergibt sich das Molekulargewicht des flüssigen Sauerstoffs zu $M = 32.5$.

Stellen wir die oben erwähnten Resultate zusammen, so haben wir für den Associationsfaktor des flüssigen Sauerstoffs die folgenden Werte:

¹⁾ Tsakalotos, Compt. rend. 114, 1104 (1907).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 257 (1909).

I	{ Dolezalek	1.25
	{ Baly und Donnan	1.17
II	{ Walden	1.02
	{ Tsakalotos	1.00

Nach den Messungen I ist der Sauerstoff im flüssigen Zustand associiert, nach den Messungen II ist er eine vollkommen normale Flüssigkeit. Es ist schwer, sich darüber auszusprechen, welche der beiden Reihen die richtigere ist. Die Tatsache, dass sich die Resultate der zweiten Reihe auf eine grössere Zahl experimenteller Ergebnisse stützen, als diejenigen der ersten Reihe, lässt uns das normale Verhalten des Sauerstoffs im flüssigen Zustand als wahrscheinlicher vorkommen.

Athen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Berichtigung.

Von

Max Trautz.

(Eingegangen am 1. 8. 10.)

In meiner Abhandlung: Der Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten. IV. (Zeitschr. f. physik. Chemie 68) ist auf S. 297 unten die Gleichung für $\frac{dc}{dt}$ zu ersetzen durch:

$$\frac{dc}{dt} = (k_\alpha + k_\beta + \dots) (a_1)^{\nu_1} (a_2)^{\nu_2} \dots,$$

so dass die unbestimmten Temperaturfunktionen α, β usw. fortfallen und S. 298, Zeile 6 von oben die Worte: „auf die α, β, \dots , d. h.“, auf S. 300, Zeile 4 und 5 von oben die Worte: „jeweils multipliziert mit den Anteilfaktoren $\alpha, \beta \dots$ und dividiert durch deren Summe“, sowie auf S. 315, Zeile 5 von unten die Worte: „und der Temperaturfunktionen α, β usw.“ zu streichen sind. Da in der Abhandlung sonst nirgends von der frühern Formulierung Gebrauch gemacht wurde, so ändert sich weiter nichts.

Durch diese Formulierung, wobei keine Anteilfaktoren eintreten, gewinnt die Theorie zweifellos sehr an Prüfbarkeit und Einfachheit.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass die Formel 27 in der zitierten Arbeit auch dann noch gilt, wenn man unter q_0 nicht die ganze Wärmetönung der Zwischenreaktion versteht, welche Deutung einstweilen die einfachste ist, und ferner, dass die Einführung einer Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante — sagen wir der Gegenreaktion — und Gleichgewichtskonstante zwischen den Stoffen der Gegenreaktion einerseits, dem „Zwischenstoff“ andererseits, theoretisch bedenklich erscheint, weil (Eigenschaften noch gar nicht vorhandener Stoffe die Geschwindigkeit der Reaktion dann beeinflussen müssten), mit dem vorliegenden Experimentalmaterial nicht wesentlich bessere Übereinstimmung gibt und nicht zuletzt ganz allgemein eine „absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeit κ “ liefert, die im allgemeinen von Fall zu Fall verschiedene Dimension hätte, und damit wäre eine der grössten Vereinfachungen, die sich durch die Theorie erzielen lassen, wieder verloren.

Heidelberg, 22./7. 1910.