

Tabellen

zur Berechnung des Verlaufs der Dissociation

nebst leichtfasslicher Anleitung zum praktischen Gebrauch derselben.

Von Prof. Dr. L. Pfaundler.

Einleitende Bemerkungen.

Als ich vor drei Jahren die Grundzüge einer Theorie der Dissociation veröffentlichte ¹⁾, enthielt ich mich jeder Hypothese über den quantitativen Verlauf derselben. Inzwischen sind von Alex. Naumann ²⁾ und von Horstmann ³⁾ hierüber zwei verschiedene Annahmen vorgeschlagen worden.

Die von Naumann herrührende Annahme ist durch die Gleichung

$$T = \sqrt{T' T''}$$

ausgedrückt, und setzt die absolute Zersetzungs-Temperatur gleich der mittl. geometr. Proportionale zwischen den absoluten Temperaturen der beginnenden (eben merklichen) und der vollendeten Zersetzung.

Die zweite, hievon wesentlich verschiedene und eingehendere Hypothese von Horstmann findet ihren Ausdruck durch die Gleichung

1) Poggend. Ann. Bd. 131 S. 60.

2) Ann. Ch. Pharm. V. Suppl. Bd. 341, ferner Grundriss der Thermochem. von Naumann S. 60 Anm.

3) Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. I S. 210.

$$3 - \frac{2A}{D} = \int_0^{h(t-T_0)} d[h(T-T_0)] \frac{2e^{-h^2(t-T_0)^2}}{\sqrt{\pi}}$$

worin bedeuten:

A die theoretische Dichte

D die beobachtete Dichte bei der Temperatur T_0 (Mitteltemperatur der Moleküle)

T die variable Temperatur, t die Zersetzungstemperatur, e und π die bekannten Zahlen, h eine für die nämliche Substanz konstante Grösse.

Aus dieser Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen Temperatur und Dampfdichte gibt, leitet sich unter Berücksichtigung der Relationen

$$D = \frac{A}{2-x}$$

$$D = \frac{A}{1+y}$$

die Gleichung für die Abhängigkeit von Temperatur und Zersetzungsgrad ab.

x und y bedeuten nämlich die Bruchtheile der noch unzersetzten und der schon der Zersetzung anheimgefallenen Moleküle, deren Summe = 1 gesetzt wird.

Die „Procente der Zersetzung“ oder der „Zersetzungsgrad“ wird also durch $100 y$ ausgedrückt. Bezeichnet man ferner mit δ die Grösse $t - T_0$ d. i. den Temperaturabstand der beobachteten Temperatur von der Zersetzungstemperatur in Graden Cels., so hat man für den Zersetzungsgrad nach der Hypothese von Horstmann

$$100y = 100 \frac{h\delta}{2} \left[1 - \int_0^{h\delta} d[h(T-T_0)] \frac{2e^{-h^2\delta^2}}{\sqrt{\pi}} \right] = 100 \frac{1 - \varphi(h\delta)}{2}$$

wenn zur Abkürzung φ ($h\delta$) statt des Integrales gesetzt wird. Aehnlich findet man

$$100 x - 100 - 100 y - 100 \frac{1 + \varphi(h\delta)}{2}$$

Für ein negatives δ ist also y ebenso gross, wie x für ein positives δ . Das heisst bei Temperaturen, die gleichweit unterhalb und oberhalb der Zersetzungstemperatur liegen, ist die Menge der unzersetzten Moleküle einerseits gleich der Menge derjenigen, die zersetzt wurden ¹⁾ andererseits. Diese Symetrie bildet den Hauptunterschied zwischen den Hypothesen von Horstmann und der von Naumann. Konstruiert man also eine Curve, deren Abscissen gleich den Temperaturabständen δ , deren Ordinaten gleich den Procenten der Zersetzung also $-100 y$ sind, so hat dieselbe die in Fig. I. gezeichnete Form.

Die beiden Hälften sind kongruent. Man benöthigt daher nur die Hälfte der ganzen Curve und erspart $\frac{3}{4}$ des Raumes, wenn man die 2. Hälfte weglässt und statt der Ordinaten dieser Hälfte die Ergänzungen der Ordinaten der 1. Hälfte zu 100 nimmt. Man braucht also nur die Zeichnung zu stürzen, und die Koordinaten an den verkehrt geschriebenen Zifferreihen abzulesen ²⁾.

Unter Figur II. sind mehrere solcher Curvenhälften mit Genauigkeit gezeichnet, es sind diejenigen, welche den Werthen

$$h = 0.01, 0.02, 0.03 \dots \text{bis } 0.10$$

entsprechen.

Die nahe Uebereinstimmung der Beobachtungsergebnisse insbesondere der von Deville und Troost, dann von R. Müller

1) Man darf der Deutlichkeit wegen nicht sagen „zersetzten“, denn die Anzahl der „zersetzten“ ist doppelt so gross als die Anzahl derjenigen, die zersetzt wurden.

2) Man darf die hier besprochene Curve nicht verwechseln mit der von Horstmann gezeichneten; denn sie stehen zu einander in dem Verhältnisse einer ursprünglichen Function zur abgeleiteten. Die besprochene Curve liefert also durch ihre Ordinaten die Flächenräume der Curve von Horstmann.

angestellten Dampfdichtemessungen der Untersalpetersäure mit den von Horstmann berechneten Dichten lässt erwarten, dass seine Hypothese das wirkliche Gesetz darstelle, oder doch diesem sich sehr annähere.

Dadurch entsteht das Bedürfniss einer raschen und bequemen Ausmittlung der wichtigen Grössen t und h aus den Dampfdichten und umgekehrt der Berechnung der Dampfdichten für gegebene Werthe von t und h . Bisher war diese Rechnung, wenn auch von keiner Schwierigkeit, doch un bequem, weil sie die Benützung von grösstentheils nur in astronomischen Werken enthaltenen Tafeln erforderte. Ausserdem wäre sie sicher der Mehrzahl der Chemiker nicht geläufig, obwohl gerade für diese das Bedürfniss darnach sich einstellen wird. Ich glaube daher Manchen einen Dienst zu erweisen, indem ich die ursprünglich nur zum eigenen Gebrauche berechneten Tabellen veröffentliche und eine ganz populäre Anleitung zu ihrer praktischen Verwendung vorausschicke.

Einrichtung und Gebrauch der Dissociationstabellen.

Der Verlauf der Dissociation irgend einer Substanz ist dann vollständig bestimmt, wenn man die Werthe von t und h kennt. t bestimmt die mittlere Temperaturhöhe, h den Temperaturumfang der Zersetzungsperiode. Diese Werthe sind also zur Charakteristik einer Substanz ebenso wichtig, wie etwa Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Wärmecapacität u. s. w. Bei den bis jetzt untersuchten Substanzen liegt h zwischen 0.010 und 0.021. Je langsamer zersetzlich ein Körper ist, desto kleiner ist sein h .

Die Tabelle enthält nun in 4 Abtheilungen die Dissociationskurven für folgende 63 Werthe von h .

h = 0.010	h = 0.040
0.011	0.045
0.012	0.050
0.013	0.055
0.014	0.060
0.015	0.065
0.016	0.070
0.017	0.075
0.018	0.080
0.019	0.085
0.020	0.090
0.021	0.095
0.022	0.100
0.023	<hr/>
0.024	h = 0.100
0.025	0.110
0.026	0.120
0.027	0.130
0.028	0.140
0.029	0.150
0.030	0.160
0.031	0.170
0.032	0.180
0.033	0.190
0.034	0.200
0.035	<hr/>
0.036	h = 0.200
0.037	0.220
0.038	0.240
0.039	0.260
0.040	0.280
<hr/>	0.300
	0.320
	0.340
	0.360
	0.380
	<hr/> 0.400

Diese Werthe von h finden sich in den horizontalen Aufschriften der Tabelle.

Am linken Vertikalrande derselben sind in ganzen Graden fortschreitend die Temperaturabstände $T-t = \delta$ angeschrieben. T ist irgend eine beobachtete oder angenommene Temperatur, für welche der Dissociationsgrad bestimmt werden soll, t die Zersetzungstemperatur d. h. die Temperatur der eben halb vollendeten Zersetzung und zugleich jene, bei welcher die Dampfdichte $\frac{2}{3}$ der theoretischen ist.

Ist also z. B. die Zersetzungstemperatur des Phosphorchlorids 198° Cels., so entspricht dieser ein $\delta = 198^{\circ} - 198^{\circ} = 0^{\circ}$, der Temperatur 100° Cels. entspricht $\delta = 100 - 198 = -98^{\circ}$, der Temperatur 0° entspricht $\delta = 0 - 198 = -198^{\circ}$.

Man versetzt also einfach den Nullpunkt der Temperaturscala in den Zersetzungspunkt.

Dort nun, wo die vertikalen und horizontalen Reihen zusammentreffen, findet sich der Zersetzungsgrad (100 y) in Procenten bis auf Hundertel angegeben, der diesem h und δ entspricht.

Die 63 Verticalcolumnen bilden also ebensoviele Muster, nach welchen die Zersetzung (bis zur Mitte) verlaufen kann. Trifft sie nicht mit diesen Mustern zusammen, so fällt sie in ihrem ganzen Verlaufe zwischen zwei derselben hinein, wo man dann durch Interpolation die genauen Werthe berechnen oder schätzen kann.

Der Umfang der Tabelle dürfte für die meisten Fälle jetzt schon genügen. Streng genommen ist jede Dissociationscurve unbegrenzt. Nimmt man aber für den merklichen Beginn der Zersetzung eine solche von $\frac{1}{4}\%$ und ebensoviel Gehalt an unzersetzter Substanz für das Ende derselben, so reicht die Tabelle von einem Dissociationsumfang von 400° der dem $h = 0.010$ entspricht, bis herab zu einem Umfang von 10° , dem ein $h = 0.400$ zugehört¹⁾.

1) Ohne Festsetzung einer bestimmten Procentzahl als „merklichen“

Wie man sich in jenen Fällen zu behelfen habe, welche die Grenzen der Tabelle überschreiten, soll unten näher angegeben werden.

Aufgaben und Beispiele.

Aufgabe I.

Es sei gegeben:

die theoretische Dampfdichte A

die beobachtete „ D

Es soll der Zersetzungsgrad p berechnet werden.

Diese Aufgabe geht, wie die folgende, der Benützung der Tabelle voraus.

Man hat

$$p = 100 \gamma = 100 \left(\frac{A}{D} - 1 \right)^{1)}$$

Beispiel.

Bei 90° Cels. wurde beobachtet die Dampfdichte der Untersalpetersäure, N_2O_4 , $D = 1.72$

Die theoretische Dichte beträgt $A = \frac{92}{28.94} = 3.179$,

es ist also $p = 100 \left(\frac{3.179}{1.72} - 1 \right) = 84.825 \%$

Aufgabe II.

Es sind gegeben:

die theoretische Dampfdichte A

die beobachteten Dampfdichten D' und D''

welche bei den Temperaturen T' und T'' herrschen.

Beginn resp. Ende der Dissociation ist es nicht möglich von Dissociationsumfang zu sprechen, weil sich dieser im Verhältniss zur Procentzahl ausserordentlich rasch ändert. So z. B. ändert sich bei der Curve $h = 0.010$ der Umfang um 36 Grade, wenn man statt der merklichen Zersetzung $= \frac{1}{4}\%$ eine solche $= \frac{1}{2}\%$ annimmt.

1) Naumann Ann. Chem. Pharm. Suppl. V. 344.

Es soll die Zersetzungstemperatur t berechnet werden.
Man berechnet zuerst aus t , D' und D'' nach Aufgabe I. die Werthe p' und p'' .

Liegen diese nicht allzuweit oberhalb und unterhalb von 50% , so kann man die Aenderung von p proportional der Aenderung der Temperatur setzen und so t durch geradlinige Interpolation bestimmen.

Es ist also

$$t = \frac{50 - p'}{p'' - p'} (T'' - T') + T'$$

oder auch

$$t = T'' - \frac{p'' - 50}{p'' - p'} (T'' - T')$$

Aehnlich, aber mit geringerer Genauigkeit, wird man t erhalten, wenn p' und p'' auf derselben Seite von 50% liegen.

Die Berechtigung dieser Rechnungsweise ergibt sich beim Anblicke der Dissociationscurven von selbst. Man sieht, wie dieselben schon von 30% an fast geradlinig verlaufen.

Beispiel:

Für Untersalpetersäure wurde gefunden:

Bei $T' = 52.0^\circ$ $D' = 2.23$

Bei $T'' = 60.2^\circ$ $D'' = 2.08$

Man berechnet

$p' = 42.56$

$p'' = 52.84$

$p'' - p' = 10.28$ $T'' - T' = 8.2^\circ$ $p'' - 50 = 2.84$

woraus sich ergibt

$$t = 57.9^\circ$$

Sind die beobachteten Temperaturen zu weit von der Zersetzungstemperatur, also p' und p'' zu weit von 50% entfernt, insbesondere wenn sie auf derselben Seite liegen, so befolgt man statt des eben beschriebenen Verfahrens das später unter Aufgabe V angeführte, welches ganz allgemein anwendbar ist

Aufgabe III.

Es sei gegeben:

die theoretische Dampfdichte A

die beobachtete Dampfdichte D bei der Temperatur T

die Zersetzungstemperatur t .

Man soll das zugehörige h bestimmen.

Man rechnet zuerst aus D und A den Zersetzungsgrad p nach Aufgabe I. Dann sucht man $\delta = T - t$. Es sind nun 2 Fälle möglich; entweder ist $p < 50$ wo dann auch δ negativ ausfallen muss, oder es ist $p > 50$ und δ positiv.

α . $p < 50$, δ ist negativ. Man sucht δ in der Randspalte auf und schaut horizontal nach rechts fortschreitend, in welcher Vertikalspalte man dem Werthe p begegnet. Das h welches am Kopfe dieser Vertikalspalte steht, ist die gesuchte Zahl. Passt keine Vertikalspalte genau, so interpolirt man, falls man mehr als 3 Decimalen für h haben will.

β . Es sei $p > 50$ also δ positiv. In diesem Falle rechnet man $100 - p$ und verfährt mit dieser Zahl wie früher mit p .

Beispiel zu α .

Für Bromwasserstoff-Amylen fand Wurtz bei 165°
 $D = 5.14$.

Die theoretische Dichte A ist gleich 5.22 , $t = 245^{\circ}$.

Man berechnet $p = 1.56$, $\delta = -80$. Geht man mit letzterer Zahl in die Tabelle ein, so findet man die Zahl 1.58 als nächste zu 1.56 unter einem $h = 0.019$. Die Interpolation gäbe 0.01905 . Sie ist aber überflüssig, weil diese Decimalstellen doch unsicher sind.

Beispiel zu β .

Für Phosphorchlorid fand Calours

bei 274° $D = 3.84$

A ist $= 7.24$ $t = 198$

Man berechnet $p = 88.54$, $100 - p = 11.46$
 $\delta = +76$. Mit dieser Zahl geht man in die Tabelle und findet in der Vertikalspalte $h = 0.011$ den nächsten Werth an 11.46 .

Aufgabe IV.

Es sei bekannt:

die theoretische Dampfdichte A

die Zersetzungstemperatur t

die Konstante h .

Es soll für beliebige Temperaturen z. B. T die Prozentzahl p und die Dampfdichte D berechnet werden.

Man berechnet zuerst $T - t = \delta$, wird es negativ, so findet man unmittelbar in der Vertikalreihe h und der Horizontalreihe δ die gesuchte Prozentzahl p

Ist δ positiv, so verfährt man ebenso, zieht dann aber p von 100 ab. Der Rest ist die gesuchte Prozentzahl (Zersetzunggrad).

Die Dampfdichte folgt dann aus der Gleichung

$$D = \frac{A}{100} + 1$$

Beispiel.

Für Unter-alpetersäuredampf sei bekannt $A = 3.179$, $t = 57.9$, $h = 0.021$.

Es sei für die Temperaturen 40° und 60° der Zersetzungsgang und die Dampfdichte zu berechnen.

$40 - 57.9 = -17.9$, man findet aus der Tabelle durch Interpolation zwischen 29.65 und 30.68 die Zahl 29.75.

$60 - 57.9 = +2.1$ man findet auf analoge Weise 47.55 was von 100 abgezogen 52.47 gibt. Setzt man diese Werthe in die Gleichung für D so erhält man

$$\text{für } 40^\circ \quad D = 2.45$$

$$\text{für } 60^\circ \quad D = 2.09.$$

Aufgabe V.

Es sei gegeben

die theoretische Dichte A

die gemessenen Dampfdichten D' und D''

für die Temperaturen T' und T''

Die beiden Beobachtungen sollen so liegen, dass eine unmittelbare Rechnung von t nach Aufgabe II. unthunlich ist. Es soll also zuerst h , dann t und weiter der ganze Verlauf der Dissociation bestimmt werden.

Man berechnet zuerst die Procente p' und p'' nach Aufgabe I. Es sind dann drei Fälle möglich

α . p' und p'' sind beide kleiner als 50

β . p' und p'' „ „ grösser als 50

γ . p' ist kleiner, p'' grösser als 50.

α . Man sucht p' und p'' und zwar beide in Einer der Vertikalreihen und berechnet die Differenz der zugehörigen δ . Diese Differenz muss gleich gross werden, wie $T'' - T'$. Man findet nach einigem Probiren nach rechts und links leicht jene Vertikalreihe, welche dieser Bedingung am nächsten genügt ¹⁾. Das am Kopf dieser Reihe stehende h ist das gesuchte.

Die Zersetzungstemperatur ist dann

$$t = T' + \delta'$$

oder

$$t = T'' + \delta''$$

β . Sind p' und p'' grösser als 50, so rechnet man $100 - p'$ und $100 - p''$ und verfährt dann wie vorhin.

Für t hat man dann

$$t = T' - \delta'$$

oder

$$t = T'' - \delta'' \quad (\delta' \text{ und } \delta'' \text{ absolut genommen})$$

γ . Ist p' kleiner, p'' grösser als 50, so rechnet man $100 - p''$ und sucht nun wieder jene Vertikalspalte in

*) Recht bequem bedient man sich hiebei eines Zirkels, den man an der Vertikalspalte der δ auf die Differenz $T'' - T'$ öffnet, worauf man jene Vertikalreihe sucht, in welcher p' und p'' gleichzeitig unter die beiden Spitzen zu liegen kommen. Dies geht aber nicht beim Falle γ . Es würde auch dort angehen und überhaupt alle diese Regeln sich vereinfachen, wenn man die 2. Hälfte der Tabelle hinzufügen wollte. Ihre Berechnung hätte keine Schwierigkeit, da einfach die Ergänzungen zu 100 zu rechnen wären.

welcher die Procentzahlen so weit entfernt stehen, dass die Differenz der zugehörigen $\delta = T'' - T'$ ist. Da aber diesmal das eine δ negativ, das andere positiv zu nehmen ist, so hat man die unter δ stehenden Zahlen zu addiren.

Hat man so h gefunden, so ist diesmal

$$t = T' + \delta' = T'' - \delta'' \quad (\delta'' \text{ absolut genommen})$$

Beispiel zu α .

Für Untersalpetersäure wurde gefunden:

$$\text{Für } T' = 35.4^0 \quad D' = 2.53$$

$$\text{Für } T'' = 49.6^0 \quad D'' = 2.27.$$

Aus $A = 3.179$ und D' und D'' ergibt sich zunächst

$$p' = 25.65$$

$$p'' = 40.04$$

Diese Werthe findet man in der Vertikalspalte $h = 0.010$ abstehend um $46^0 - 18^0 = 28^0$, da nun $T'' - T' = 49.6 - 35.4 = 14.2^0$ ist, so suchen wir weiter gegen rechts und finden der Reihe nach

in der Spalte $h = 0.011$	den Abstand	42	—	16	—	26
„ „ 0.012	„	39	—	15	—	24
„ „ 0.013	„	36	—	14	—	22
„ „ 0.014	„	33	—	13	—	20
„ „ 0.015	„	31	—	12	—	19
„ „ 0.016	„	29	—	11	—	18
„ „ 0.017	„	27	—	11	—	16
„ „ 0.018	„	26	—	10	—	16
„ „ 0.019	„	24	—	9	—	15
„ „ 0.020	„	23	—	9	—	14
„ „ 0.021	„	22	—	8 ₅	—	13 ₅

Wir bleiben also bei $h = 0.020$ stehen, weil der Abstand 14 am besten passt. (Horstmann nimmt $h = 0.0209$ an, welche Zahl auch mit der Mehrzahl der Messungen besser passt).

Für t haben wir sodann:

$$t = 49.6 + 9 = 58.6$$

oder

$$t = 35.4 + 23 = 58.4$$

Beispiel zu β .

Für Untersalpetersäure wurde gefunden:

$$\text{Für } T' = 79.0 \quad D' = 1.84 \quad A = 3.179$$

$$\text{Für } T'' = 100.1 \quad D'' = 1.68,$$

Man berechnet zuerst

$$p' = 72.77 = 100 - 27.23$$

$$p'' = 89.23 = 100 - 10.77.$$

Man geht nun mit 27.13 und 10.77 in die Tabelle, und sucht jene Vertikalspalte, wo sie einen Abstand von $100.1 - 79.0 = 21.1^0$ zeigen. Dies ist der Fall in der Spalte $h = 0.021$, denn man findet daselbst diesen Abstand $= 42.6 - 21.5 = 21.2^0$.

Für t hat man

$$t = 100.1 - 42.6 = 57.5 \text{ oder}$$

$$t = 79.0 - 20.4 = 58.6.$$

Beispiel zu γ .

Für Untersalpetersäure wurde beobachtet

$$\text{Für } T' = 49.6 \quad D' = 2.27 \quad A = 3.179$$

$$\text{Für } T'' = 121.5 \quad D'' = 1.62$$

Man berechnet:

$$p' = 40.04$$

$$p'' = 96.23 = 100 - 3.77.$$

Man geht mit den Zahlen 40.04 und 3.77 in die Tabelle und sucht, da $T'' - T' = 71.9$ ist, jene Vertikalspalte, für welche die mit 40.04 und 3.77 auf gleicher Höhe befindlichen δ zusammengezählt 71.9 geben. Diese Bedingung erfüllt am nächsten die Vertikalspalte für $h = 0.020$ den daselbst entsprechen den Procentzahlen 40.04 und 3.77 die Werthe 9 und 63 deren Summe 72 ist. (Die Nachbarreihe zur Linken gäbe 9 und 67, deren Summe 76 zu gross, die zur Rechten 8 und 60, deren Summe 68 zu klein wäre).

Schliesslich findet man

$$t = T' + \delta' = 49.6 + 9 = 58.6 \text{ oder}$$

$$t = T'' - \delta'' = 121.5 - 63 = 58.5.$$

Aufgabe VI.

Es sei eine ganze Reihe von Dampfdichten bestimmt, ferner die theoretische Dampfdichte bekannt.

Man soll den wahrscheinlichsten Werth von h berechnen.

Diese Aufgabe in aller Strenge zu lösen wäre von der grössten Schwierigkeit und würde sich kaum verlohnen. Es sollen also nur einige Winke hier gegeben werden, wie sie mit genügender Annäherung gelöst werden kann.

Es könnte scheinen, dass es am vortheilhaftesten sei, diejenigen Werthe von D mit einander zu kombiniren, welche am allerweitesten von einander abstehen. Dem ist aber nicht so. Ein Blick auf die Curven zeigt, dass die Ordinaten zweier Nachbarcurven nicht dort am verschiedensten sind, wo sie sich den Enden der Dissociation nähern, sondern in der Nähe von 25% der Zersetzung weichen die Curven am weitesten auseinander. Es muss daher auch vortheilhafter sein, jene Dampfdichte-Bestimmungen zu benützen, welche solchen Procenten der Zersetzung entsprechen. Kombinirt man diese aus der untern Hälfte mit jenen aus der obern (einer Zersetzung nahe um 75% entsprechenden, so erhält man nach Aufgabe V. eine Reihe von Bestimmungen des h aus denen das Mittel einen sehr wahrscheinlichen Werth ergeben muss, den man dann noch durch Berechnung der übrigen gemessenen Dichten kontrolliren kann.

Aufgabe VII.

Es sei von einer Substanz weder die theoretische Dichte (also auch nicht das Molekulargewicht) noch die Zersetzungstemperatur bekannt; man kenne nur 3 Dampfdichten D' , D'' und D''' für die Temperaturen T' , T'' und T''' , von denen man nur weiss, dass sie innerhalb der Dissociationsperiode liegen.

Es soll hieraus die theoretische Dichte A , die Zersetzungstemperatur t , die Konstante h , also auch das Molekulargewicht und der ganze Dissociationsverlauf berechnet werden.

Diese Aufgabe, welche allerdings von theoretischem Interesse, aber vielleicht weniger von praktischer Bedeutung ist, könnte man zunächst in der Weise durch Probiren zu lösen versuchen, dass man verschiedene \mathcal{A} annimmt, die drei p daraus rechnet und zusieht, ob sich diese in dem durch die Temperaturen T' , T'' und T''' verlangten Abständen in der Tabelle finden.

Diese Methode wäre ausführbar aber sehr mühsam.

Vortheilhafter ist es, auf die ursprüngliche Gleichung von Horstmann zurückzugehen:

$$3 - \frac{2 \mathcal{A}}{D} = \varphi [h - (t - T)]$$

welche wir folgendermassen umstellen:

$$h (t - T) = f \left[\frac{3 - 2 \mathcal{A}}{D} \right]$$

Durch Substitution der drei Versuchsergebnisse erhält man also folgende Gleichungen:

$$h (t - T') = f \left[\frac{3 - 2 \mathcal{A}}{D'} \right] = f_1$$

$$h (t - T'') = f \left[\frac{3 - 2 \mathcal{A}}{D''} \right] = f_2$$

$$h (t - T''') = f \left[\frac{3 - 2 \mathcal{A}}{D'''} \right] = f_3$$

Indem man subtrahirt und dividirt erhält man

$$\frac{T' - T''}{T'' - T'''} = \frac{f_1 - f_2}{f_2 - f_3}$$

Zur Berechnung von f_1 , f_2 , f_3 hat man jene Tafeln nöthig, aus denen die unsrige hervorgegangen ist, welche den Werth des Eingangs erwähnten Integrals aufzuschlagen gestatten ¹⁾.

Man sucht nun durch systematisches Probiren jenen

1) Die von mir benützte Tafel ist dem Werke: „Die Anwendung der Wahrscheinlichkeits-Theorie von Prof. Dr. A. Sawitsch, deutsch von C. G. Lais“ entnommen.

Werth von A , der den Ausdruck $\frac{f_1}{f_2} = \frac{f_2}{f_3}$ gleich dem Ver-

hältnisse $\frac{T'}{T''} = \frac{T''}{T''}$ macht.

Ein Beispiel wird dies erläutern.

Es sei gegeben für Untersalpetersäure:

Bei $T' = 39.8^0$ $D' = 2.46$

Diff. = 12.2

$T'' = 52.0^0$ $D'' = 2.23$

Diff. = 48.1

$T''' = 100.1^0$ $D''' = 1.68$

$$\frac{T''' - T''}{T'' - T'} = \frac{48.1}{12.2} = 3.94$$

Die unbekannte A muss zwischen 2.46 und $2 \times 1.68 = 3.36$ enthalten sein. Wir versuchen daher zuerst mit der ganzen Zahl 3 und setzen probeweise

$$A = 3$$

dann wird

Hiezu aus
der Tafel.

$$\begin{array}{l} \frac{2A}{D'} = \frac{6}{2.46} = 2.4390 \quad 3 = 2.4390 = 0.5619 \quad \left. \begin{array}{l} 0.55 \\ \text{Diff.} = 27 \end{array} \right\} \\ \frac{2A}{D''} = \frac{6}{2.23} = 2.6906 \quad 3 = 2.6906 = 0.3094 \quad \left. \begin{array}{l} 0.28 \\ \text{Diff.} = 84 \end{array} \right\} \\ \frac{2A}{D'''} = \frac{6}{1.68} = 3.5715 \quad 3 = 3.5715 = 0.5715 \quad \left. \begin{array}{l} -0.56 \end{array} \right\} \\ 84 : 27 = 3.11 \text{ statt } 3.94 \end{array}$$

Nun setzen wir probeweise $A = 3.2$

Hiezu aus der Tafel.

$$\begin{array}{l} 3 = \frac{2A}{D'} = 3 = \frac{6.4}{2.46} = 0.398 \quad \left. \begin{array}{l} 0.37 \\ \text{Diff.} = 0.255 \end{array} \right\} \\ 3 = \frac{2A}{D''} = 3 = \frac{6.4}{2.23} = 0.130 \quad \left. \begin{array}{l} 0.115 \\ \text{Diff.} = 1.040 \end{array} \right\} \\ 3 = \frac{2A}{D'''} = 3 = \frac{6.4}{1.63} = 0.809 \quad \left. \begin{array}{l} -0.925 \end{array} \right\} \\ 1.040 : 0.255 = 4.08 \text{ statt } 3.94 \end{array}$$

Wir sind also schon sehr nahe am richtigen Werthe für \mathcal{A} , doch ist der Werth 3.2 noch etwas zu gross.

Indem wir innerhalb dieser engen Grenzen die Aenderung von $\frac{f_3 - f_2}{f_2 - f_1}$ proportional der Aenderung von \mathcal{A} setzen, erhalten wir durch Interpolation sogleich einen nähern Werth:
 $4.08 - 3.94 = 0.14$ $4.08 - 3.11 = 0.97$ $3.2 - 3.0 = 0.2$
 $0.2 : 0.97 = x : 0.14$

$x = 0.03$ ist also die Verbesserung, welche von 3.2 abzuziehen ist. $3.2 - 0.03 = 3.17$ wäre also der Werth von \mathcal{A} , der richtige Werth ist 3.179.

Nachdem \mathcal{A} ermittelt, ergibt sich h , t etc. nach dem Früheren mit Leichtigkeit.

Diese Methode setzt sehr genaue Dichtebestimmungen voraus, ausserdem ist ihre Genauigkeit natürlich sehr von einer günstigen Lage der Versuchsergebnisse bedingt.

Aufgabe VIII.

Es soll eine ausserhalb die Tabelle fallende Grösse p berechnet werden.

Handelt es sich um eine Erweiterung der Tabelle nach oben, so ist diese nur mit Hilfe der ursprünglichen Integraltafel ausführbar, und zwar muss dieselbe den Werth von $h\delta$ über 2 hinaus enthalten ¹⁾.

Eine Erweiterung nach rechts oder links, d. h. für noch grössere oder noch kleinere h hat dagegen keine Schwierigkeit.

Da nämlich p gleich gross bleibt, wenn $h\delta$ gleich bleibt, so kann man für ein doppeltes, dreifaches, n faches h das zu p gehörige δ ermitteln, indem man durch 2, 3, n dividirt. Aehnlich erhält man durch Multipliciren die δ zu den kleinern h .

Beispiel.

Es sei $h = 0.009$, $\delta = 100$, wie gross ist p ?

¹⁾ Die Tafel im erwähnten Werke von Sawitsch reicht nur bis 2, man findet aber deren, welche bis 3 reichen.

Da 0.009 nicht mehr in der Tabelle enthalten ist, so multipliciren wir mit 2 und erhalten 0.018, welches sich vorfindet, dafür halbiren wir δ und finden also in der Vertikalspalte 0.018 bei $\delta = 50$ die Zahl $p = 10.16$.

Diese Aufgaben und Beispiele werden genügen, um den Gebrauch der Tabelle zu erläutern. Viele dieser Aufgaben liessen sich noch schneller an der grafischen Konstruktion lösen, insbesondere bei Aufgabe VI würde es vortheilhaft sein, gleich alle Werthe von p grafisch aufzutragen, um zu sehen, welche Curve am besten entspricht. Schneller würden ferner die Bestimmungen auszuführen sein, wenn man unmittelbar die Tabelle für die Dichten statt für die Procente einrichten würde. In diesem Falle müssen aber beide Hälften gerechnet werden, da sie nicht symmetrisch sind.

Tabellen zur Berechnung des Verlaufs der Dissociation

von Dr. L. Pfaundler.

d	h = 0.010 - 0.019									
	0.010	0.011	0.012	0.013	0.014	0.015	0.016	0.017	0.018	0.019
200	0.23									
199	0.25									
198	0.26									
197	0.27									
196	0.28									
195	0.30									
194	0.30									
193	0.32									
192	0.33									
191	0.35									
190	0.36									
189	0.38									
188	0.39									
187	0.41									
186	0.43									
185	0.45									
184	0.46									
183	0.48									
182	0.50									
181	0.52	0.24								
180	0.55	0.26								
179	0.57	0.27								
178	0.59	0.28								
177	0.62	0.30								
176	0.64	0.31								
175	0.67	0.32								
174	0.69	0.34								
173	0.72	0.36								
172	0.75	0.37								
171	0.78	0.39								
170	0.81	0.41								
169	0.84	0.43								
168	0.88	0.45								
167	0.91	0.47								
166	0.95	0.49	0.24							
165	0.98	0.51	0.26							
164	1.02	0.54	0.27							
163	1.06	0.56	0.28							
162	1.10	0.59	0.30							
161	1.14	0.61	0.31							
160	1.18	0.64	0.33							
159	1.23	0.67	0.35							
158	1.27	0.70	0.37							
157	1.32	0.73	0.39							
156	1.37	0.76	0.41							
155	1.42	0.80	0.43							
154	1.47	0.83	0.45							
153	1.52	0.87	0.47	0.25						
152	1.58	0.90	0.50	0.26						
151	1.64	0.94	0.52	0.28						
150	1.69	0.98	0.55	0.29						
149	1.76	1.02	0.57	0.31						
148	1.82	1.07	0.60	0.33						
147	1.88	1.11	0.63	0.35						
146	1.95	1.16	0.66	0.36						
145	2.02	1.21	0.69	0.38						
144	2.09	1.26	0.73	0.41						
143	2.16	1.31	0.76	0.43						
142	2.23	1.36	0.80	0.45	0.25					
141	2.31	1.41	0.84	0.48	0.26					
140	2.39	1.47	0.88	0.50	0.28					
139	2.47	1.53	0.92	0.53	0.30					
138	2.55	1.59	0.96	0.56	0.31					
137	2.64	1.65	1.00	0.59	0.33					
136	2.72	1.72	1.05	0.62	0.36					
135	2.81	1.79	1.10	0.65	0.38					
134	2.91	1.86	1.15	0.69	0.40					
133	3.00	1.93	1.20	0.72	0.42	0.24				
132	3.10	2.00	1.26	0.76	0.45	0.26				
131	3.20	2.08	1.31	0.80	0.48	0.27				
130	3.30	2.16	1.37	0.84	0.50	0.29				
129	3.41	2.24	1.43	0.89	0.53	0.31				
128	3.51	2.32	1.49	0.93	0.56	0.33				
127	3.63	2.41	1.56	0.98	0.60	0.35				
126	3.74	2.50	1.63	1.03	0.63	0.38				
125	3.86	2.59	1.70	1.08	0.67	0.40	0.23			
124	3.98	2.69	1.77	1.13	0.71	0.43	0.25			
123	4.10	2.79	1.84	1.19	0.74	0.45	0.27			
122	4.22	2.89	1.92	1.25	0.79	0.48	0.29			
121	4.35	2.99	2.00	1.31	0.83	0.51	0.31			
120	4.49	3.10	2.09	1.37	0.88	0.55	0.33			
119	4.62	3.21	2.17	1.44	0.92	0.58	0.36			
118	4.76	3.32	2.26	1.50	0.97	0.62	0.38			
117	4.90	3.44	2.36	1.57	1.03	0.65	0.41	0.25		
116	5.05	3.56	2.45	1.65	1.08	0.69	0.43	0.27		
115	5.19	3.68	2.55	1.73	1.14	0.74	0.46	0.29		
114	5.35	3.81	2.65	1.81	1.20	0.78	0.50	0.31		

d	h = 0.040 - 0.100												
	0.040	0.045	0.050	0.055	0.060	0.065	0.070	0.075	0.080	0.085	0.090	0.095	0.100
50	0.23												
49	0.28												
48	0.33												
47	0.39												
46	0.46												
45	0.55												
44	0.64	0.26											
43	0.75	0.31											
42	0.88	0.38											
41	1.02	0.45											
40	1.18	0.55	0.23										
39	1.37	0.65	0.29										
38	1.58	0.78	0.36										
37	1.82	0.93	0.45										
36	2.09	1.10	0.55	0.26									
35	2.39	1.30	0.67	0.32									
34	2.72	1.54	0.81	0.41									
33	3.10	1.79	0.89	0.51	0.26								
32	3.51	2.09	1.18	0.64	0.33								
31	3.98	2.43	1.42	0.80	0.43								
30	4.49	2.81	1.70	0.98	0.55	0.29							
29	5.05	3.25	2.02	1.21	0.69	0.38							
28	5.66	3.74	2.39	1.47	0.88	0.50	0.28						
27	6.33	4.29	2.81	1.79	1.10	0.65	0.38						
26	7.07	4.90	3.30	2.16	1.37	0.84	0.50	0.29					
25	7.87	5.58	3.86	2.59	1.70	1.08	0.67	0.40	0.23				
24	8.73	6.33	4.49	3.10	2.09	1.37	0.88	0.55	0.33				
23	9.66	7.17	5.19	3.68	2.55	1.73	1.14	0.74	0.46	0.29			
22	10.67	8.08	5.99	4.35	3.10	2.16	1.47	0.98	0.64	0.41	0.26		
21	11.75	9.07	6.88	5.12	3.74	2.68	1.88	1.30	0.88	0.58	0.38	0.24	
20	12.90	10.16	7.87	5.99	4.49	3.30	2.39	1.70	1.18	0.81	0.56	0.36	0.23
19	14.12	11.33	8.96	6.97	5.35	4.04	3.00	2.19	1.58	1.12	0.78	0.54	0.36
18	15.43	12.60	10.16	8.08	6.33	4.90	3.74	2.81	2.09	1.52	1.10	0.78	0.55
17	16.81	13.97	11.48	9.31	7.46	5.91	4.62	3.57	2.72	2.05	1.52	1.12	0.81
16	18.27	15.43	12.90	10.67	8.73	7.07	5.66	4.49	3.51	2.72	2.09	1.58	1.17
15	19.81	16.99	14.44	12.17	10.16	8.40	6.88	5.58	4.49	3.57	2.81	2.19	1.70
14	21.42	18.63	16.11	13.81	11.74	9.91	8.29	6.88	5.66	4.62	3.74	3.00	2.39
13	23.11	20.40	17.90	15.60	13.50	11.61	9.91	8.40	7.07	5.91	4.90	4.04	3.30
12	24.86	22.25	19.81	17.53	15.43	13.50	11.74	10.16	8.73	7.46	6.33	5.35	4.49
11	26.69	24.19	21.83	19.61	17.53	15.60	13.81	12.17	10.67	9.31	8.08	6.97	5.99
10	28.58	26.23	23.98	21.83	19.81	17.90	16.11	14.44	12.90	11.47	10.16	8.96	7.87
9	30.53	28.34	26.23	24.19	22.24	20.40	18.65	16.99	15.43	13.97	12.60	11.33	10.16
8	32.54	30.53	28.58	26.69	24.86	23.11	21.42	19.81	18.27	16.81	15.43	14.12	12.90
7	34.61	32.80	31.03	29.31	27.63	26.00	24.42	22.89	21.42	20.01	18.65	17.35	16.11
6	36.72	35.13	33.57	32.04	30.53	29.06	27.63	26.23	24.86	23.54	22.25	21.01	19.81
5	38.87	37.52	36.18	34.89	33.57	32.29	31.03	29.80	28.58	27.39	26.23	25.09	23.98
4	41.05	39.95	38.87	37.79	36.72	35.66	34.61	33.57	32.54	31.53	30.53	29.55	28.58
3	43.26	42.43	41.60	40.78	39.95	39.14	38.32	37.52	36.72	35.92	35.13	34.35	33.57
2	45.50	45.94	44.38	43.82	43.26	42.71	42.15	41.60	41.05	40.50	39.95	39.41	38.87
1	47.75	47.46	47.18	46.90	46.62	46.34	46.06	45.78	45.50	45.22	44.94	44.66	44.38
0	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00

d	h = 0.100 - 0.200									
	0.100	0.110	0.120	0.130	0.140					

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte des naturwissenschaftlichen-medizinischen Verein Innsbruck](#)

Jahr/Year: 1870

Band/Volume: [1](#)

Autor(en)/Author(s): Pfaundler Leopold

Artikel/Article: [Tabellen zur Berechnung des Verlaufs der Dissociation nebst leichtfasslicher Anleitung zum praktischen Gebrauch derselben. 43-60](#)