

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze

Bodenstein, Max

Leipzig, 1894

Zeitlicher Verlauf der Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Elementen

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

**Zeitlicher Verlauf der Bildung
von Jodwasserstoff aus seinen Elementen.**

Der einen Bedingung also, dass die berechneten Werte für C konstant sein sollen, genügt — innerhalb dieser Grenzen — die zur Berechnung verwendete Formel. Ich ging nun dazu über zu prüfen, inwieweit sie der geforderten Beziehung zwischen Zersetzungs- und Bildungsversuchen entspricht, dass nämlich das aus dem Gleichgewichtszustand durch Rechnung abgeleitete Verhältnis der Konstanten der beiden Vorgänge das gleiche sein muss wie das aus der Messung der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten sich ergebende.

Ich unternahm daher, vom freien Jod und freien Wasserstoff ausgehend, Versuche über die Geschwindigkeit, mit der sich die beiden Elemente zu Jodwasserstoffgas vereinigten. Dieselben beanspruchten — im Verhältnis zum Wert ihrer Ergebnisse — einen sehr grossen Aufwand von Arbeit, ich beschränkte mich daher auf zwei Versuchsreihen, die ich im Schwefeldampf ausführte. Die betreffende Formel für die Bildung von Jodwasserstoff nimmt nach Einsetzung der aus dem Gleichgewichtszustand abgeleiteten Zahlenwerte die Form an:

Erhitzung		Erhitzung	
1 Stunde	0-0174	7 St. 22 Min.	0-1362
	0-0146	7 „ 39 „	0-1146
	0-0171	7 „ 52 „	0-1166
	0-0186	7 „ 52 „	0-1520
	0-0190	7 „ 52 „	0-1750
	0-0198	8 „ 14 „	0-1404
2 Stunden	0-0370	13 „ 42 „	0-1898
	0-0414	14 „ 53 „	0-1794
	0-0382	17 „ 19 „	0-1754
4 Stunden	0-0798	17 „ 17 „	0-1730
	0-0784	22 „ 09 „	0-1928
	0-0768		
	0-0806		
	0-0606		

Endlich sind noch zwei Versuche im Anthrachinondampf vorhanden, bei denen Wasser als Absorptionsmittel verwendet wurde, die aber sonst meines Wissens keinen Fehler enthalten. Für diese Ungenauigkeit lässt sich aus der Menge des eingedrungenen Wassers und dem Absorptionskoeffizienten desselben für Wasserstoff eine Korrektur leicht berechnen; dieselbe beträgt 0-018 etwa.

Die Versuche sind dann:

397 Min.	0-0460 + korr. = 0-0640
569 „	0-0600 + korr. = 0-0780.

Das zugehörige Gleichgewicht würde sich durch Interpolation aus den benachbarten reichlich genau bestimmen lassen.

$$C' = \frac{\log \frac{1.2728 - x}{0.7857 - x} \cdot 0.6173}{0.0529 \cdot \vartheta} \quad .^1)$$

Die Resultate der zwei Versuchsreihen geben die nachstehenden Tabellen ²⁾ wieder:

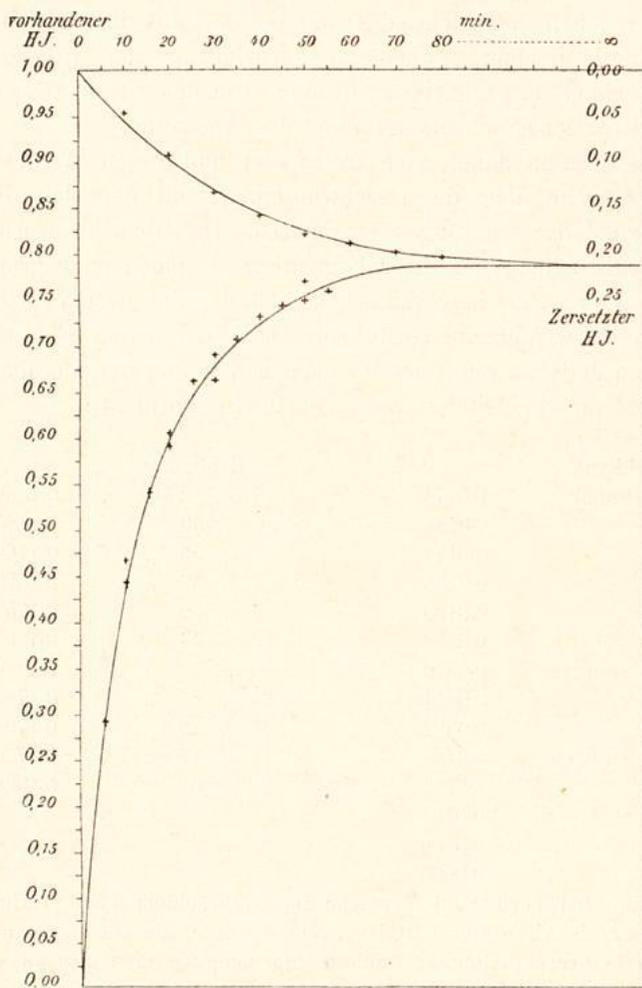


Fig. 7.

¹⁾ x ist die gebildete Menge Jodwasserstoff, die mögliche Menge = 1 gesetzt.

²⁾ Die beigegebene Kurvenzeichnung giebt das Resultat dieser zwei Versuchsreihen (Figur 7) in Verbindung mit der Reihe III der Zersetzungsversuche im Schwefeldampf wieder. Ich wählte zur Darstellung des Zersetzungs Vorgangs nicht

Reihe I.

Zeit der Erhitzung 9 Min.	Gebildete Menge x		$\log \frac{1.2728 - x}{0.7857 - x} \cdot 0.6173$	Berechnete C'
	Einzelne Versuche	Mittel		
10	0.4482 0.4461	0.4472	0.17771	0.336
20	0.6088 0.6105	0.6097	0.36657	0.347
30	0.6937	0.6937	0.58946	0.372
40	0.7368 0.7291	0.7330	0.80092	0.378
50	0.7508	0.7508	0.96534	0.365

Zeit der Erhitzung 9 Minuten	Gebildete Menge x	$\log \frac{1.2728 - x}{0.7857 - x} \cdot 0.6173$	Berechnete C'
5	0.2943	0.08962	0.339
10	0.4706	0.19633	0.371
15	0.5409	0.26614	0.335
20	0.5948	0.34092	0.322
25	0.6642	0.49025	0.371
30	0.6623	0.48487	0.306
35	0.7185	0.70687	0.382
40	0.7323	0.79576	0.376
45	0.7455	0.90833	0.382
50	0.7707	1.31520	0.497
55	0.7635	1.15112	0.396

Der Mittelwert für C' ist aus diesen beiden Versuchsreihen 0.365; der für v aus dem Gleichgewichtszustande sich ergebende Wert ($v = 68.44$) giebt mit dem für C gefundenen (0.00503) multipliziert 0.344. Sonach wäre C' gefunden aus 19 Bildungsversuchen = 0.365

C' berechnet aus den Zersetzungsversuchen = 0.344

Die Differenz = 0.021

liegt vollkommen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Also auch diese Anforderung erfüllte die zur Berechnung der Resultate hier verwendete Formel. In ähnlicher Weise — wenn auch weniger vollkommen — that das aber, wie schon oben erwähnt, auch die andere, die dem Wesen der Reaktion nach wenigstens ebenso wie die eben benutzte in die Mittelwerte aller bezüglichen Versuche, sondern nur diese Reihe III, weil die aus ihr berechnete $C = 0.00526$ mit der aus den Bildungsversuchen sich ergebenden C' in noch besserem Einklang steht, als die aus allen Zersetzungsversuchen abgeleitete C .

Analoge Zersetzungskurven liefern auch die Quecksilber- und Diphenylaminversuche, doch sind dieselben weniger anschaulich, weil die zugehörigen Bildungsversuche nicht angestellt worden sind. Ich habe daher unterlassen, dieselben beizufügen.

Betracht zu ziehen war; also auch der Vergleich von Zersetzungs- und Bildungsversuchen konnte eine Entscheidung zwischen den zwei möglichen Formeln nicht herbeiführen.

Einwirkung wechselnder Drucke auf Geschwindigkeit und Gleichgewicht.

Klarheit in dieser Frage hoffte ich zu gewinnen durch Versuche mit abgeändertem Druck. Wie schon früher angedeutet, hätten nach den oben unter (Z. 1) und (B. 1) aufgeführten Gleichungen die Konstanten C und C' beide mit steigendem Druck im Verhältnis der Quadrate des letzteren wachsen sollen, mithin der Grad der Zersetzung durch Druck ungeändert bleiben müssen. Nach den Formeln (Z. 2) und (B. 2) hingegen wäre zu erwarten gewesen, dass C dem Druck selbst, C' dem Quadrate desselben proportional wüchse und demnach die Zersetzung mit steigendem Druck zurückginge. Ich nahm daher von fertig gebildetem Jodwasserstoff ausgehend Versuche in Angriff, welche, bei sonst ungeänderter Art des Arbeitens, mit unter $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$ und 2 Atmosphären Druck gefüllten Kugeln ausgeführt wurden. Die so angestellten Zeitversuche ergaben nun eine direkte Proportionalität zwischen Druck und Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion, sprachen also in unzweideutiger Weise für die Stichhaltigkeit der oben unter 2 aufgeführten und für die Berechnung der Zeitversuche mit gewöhnlichem Druck benutzten Gleichungen. Dagegen gelangte ich bei den Bestimmungen des Gleichgewichtszustandes unter diesen Verhältnissen zu dem im höchsten Grade überraschenden Resultat, dass durch gesteigerten Druck die Zersetzung zunimmt. Ohne auf die aus dieser Thatsache sich ergebenden Konsequenzen oder auf Versuche einer Erklärung für dieselbe hier schon einzugehen, will ich zunächst die Resultate der diesbezüglichen Versuche in einer tabellarischen Übersicht zusammenfassen:

I. Gleichgewichtsbestimmungen mit abgeänderten Drucken.

(Versuchstemperaturen: 518° , 448° und 350° .)

1. Schwefelphosphordampf 518° . Fällung bei $\frac{1}{2}$ Atmosphäre.

Zeit der Erhitzung Minuten	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
45	1.13	19.47	$\frac{1 + 15.0 \alpha}{1 + 22.0 \alpha} \cdot \frac{751.6}{380.0}$	2.181	0.2241	— 0.0010
45	1.05	18.08	„	2.028	0.2243	— 0.0008
45	1.05	18.04	„	2.028	0.2248	— 0.0003
60	1.09	18.69	„	2.105	0.2252	+ 0.0001
60	1.09	18.55	„	2.105	0.2269	+ 0.0018

Mittel 0.2251