

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsenergie bei der Vereinigung von Jod und Wasserstoff**

**Gottlob, Harry**

**1906**

III. Erörterung der Ergebnisse

[urn:nbn:de:bsz:31-276016](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276016)

Volt	berechnet	gefunden	Differenz
1a.	0,1582	0,196(0)	+ 0,037(8)
1b.	0,1741	0,201(4)	+ 0,027(3)
2a.	0,2073	0,273	+ 0,065(7)
2b.	0,2152	0,276(3)	+ 0,061(1)
3.	0,2590	0,331(4)	+ 0,072(4)

### III. Erörterung der Ergebnisse.

Der Vergleich der gefundenen und berechneten Kräfte macht augenscheinlich, daß die Versuchsabsicht, sofern sie auf eine Bestätigung der Bodenstein'schen Gleichung in einem neuen Temperaturgebiet hinausging, nicht erreicht ist. Denn die gefundenen Werte der E. M. K. liegen durchweg höher als die nach Bodensteins Gleichung berechneten.

Die Abweichung beträgt im Mittel + 0,052 Volt. Die Reaktionsenergie der Jodwasserstoffbildung bei 43,7° erwies sich also um 1200 g. kal. höher (bezogen auf die Bildung von 1 Mol JH) als nach Bodensteins Gleichgewichtsmessungen zu erwarten war. Die Ursache dieser Abweichung kann darin gesucht werden, daß der Jodwasserstoffdampf und noch mehr der Joddampf bei 43,7° C. kein ideales Gas ist, liegt doch die kritische Temperatur des Jodwasserstoffdampfes nach Estreicher<sup>1)</sup> bei 150,7° C. die des Joddampfes nach Guye und Radice<sup>2)</sup> etwas über 500° C.

Auf der anderen Seite ist zu erwägen, daß die Dampfdrucke beider Gase äußerst nieder und darum ihre Unterordnung unter das Gasgesetz noch bei der niederen Temperatur der Versuche wahrscheinlich ist.

Nicht auszuschließen ist die Möglichkeit, daß zwischen der jodhaltigen und der jodfreien Jodwasserstoffsäure ein kleines Kontaktpotential besteht; doch kann dasselbe unmöglich groß genug sein, um die beobachtete Abweichung zu erklären.

Diese gefundene Abweichung von 1200 g kal. erscheint prozentisch groß wie aus dem Vergleiche des nach Bodenstein berechneten Wertes für die Reaktionsenergie bei 43,7° C.

<sup>1)</sup> Landolf-Börnstein's Tabellen. Kritische Daten. Tabelle 81b.

<sup>2)</sup> ibidem.

$$A = 1561 - 1444 \log \frac{p \text{ JH}}{p_{\text{J}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

und des gefundenen Wertes

$$A = 2761 - 1444 \log \frac{p \text{ JH}}{p_{\text{J}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

kenntlich ist. Es liegt dies daran, daß die Wärmetönung der Jodwasserstoff-Bildung bei niederer Temperatur besonders klein ist. Bei einer Reaktion mit größerer Wärmetönung würde der Unterschied von 1200 g kal. nicht erheblich ins Gewicht fallen.

Die einfachste Erklärung der Abweichung erscheint mir in der Annahme zu liegen, daß der Joddampf bei den Bodenstein'schen Versuchen sich nicht so vollkommen als ideales Gas verhielt, daß seine spez. Wärme bereits vollständig vom Drucke unabhängig war. In diesem Falle muß die Extrapolation der Bodenstein'schen Formel auf ein entlegenes Temperaturgebiet notwendig Fehler mit sich bringen, wenn sie nicht für bestimmte, übrigens im voraus gar nicht bestimmbare, Dampfdrucke von Jod und Jodwasserstoff, sondern für beliebige Dampfdrucke dieser Gase angewandt wird. Wenn die spez. Wärme des Jodes oder Jodwasserstoffes vom Drucke abhängig ist, so muß das Gleichgewicht von Jod, Jodwasserstoff und Wasserstoff bei konstanter Temperatur aber wechselndem Druck ein wenig veränderlich sein.

Leider läßt sich aus Bodenstein's Messungen nicht sicher erkennen, wie vollständig das von ihm untersuchte Gasgleichgewicht unabhängig vom Druck ist. Bodenstein,<sup>1)</sup> der diesen Punkt nicht außer acht läßt, führt einige Messungen an, bei denen der Zerfall des Jodwasserstoffes bei 300° C. durch Druckänderung von 43% nicht merklich modifiziert wurde. Bei der Schwierigkeit der Bestimmung, die Bodenstein selbst betont und den von ihm sonst gefundenen Fehlergrenzen der Einzelbestimmungen scheint mir aber der in diesen Zahlen liegende Beweis für vollständige Unabhängigkeit des Gasgleichgewichtes vom Druck nicht ausreichend.

Ist diese Vermutung richtig, so läßt sich die Frage nach dem Gang der spez. Wärme des Joddampfes mit der Temperatur, welche im ersten Abschnitt dieser Arbeit aufgeworfen

<sup>1)</sup> Ztschr. f. phys. Chemie. 22, 11. Tab. 6. (1897.)

wurde, nicht eindeutig beantworten; denn es müßte dann zunächst festgestellt werden, welches der Gang der spez. Wärme des Joddampfes bei den einzelnen Temperaturen mit dem Drucke ist. Der Joddampf könnte sich sehr wohl ähnlich verhalten wie der Wasserdampf, der nach Thiesens<sup>1)</sup> Untersuchungen erheblichen Einfluß des Druckes auf seine spez. Wärme erkennen läßt.

Die Abweichung der Werte, welche auf akustischem Wege für die spez. Wärme des Joddampfes gefunden wurde, bliebe danach freilich noch überraschend groß. Die Unstimmigkeit meiner Messungen mit dem Extrapolations-Ergebnis der Bodenstein'schen Versuche aber wäre erklärlich.

Weitere Dampfdruck-Bestimmungen und elektrische Messungen bei anderen Temperaturen (z. B. 0°C., 80°C.) oder eine direkte kalorimetrische Ermittlung der Wärmetönung der Jodwasserstoff-Bildung dürfte diesen Gegenstand völlig aufklären.

---

<sup>1)</sup> Drudes Annalen Anm. 9. (1902) 88.

