

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

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

Gottlob, Harry

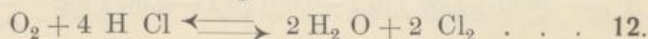
1906

§3. Frühere Beispiele bei ähnlichen Gasreaktionen

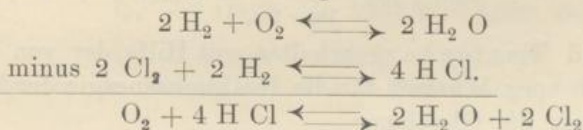
[urn:nbn:de:bsz:31-276016](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276016)

§ 3. Frühere Beispiele bei ähnlichen Gasreaktionen.

Eine solche Messung auf elektrischem Wege verknüpft mit Gleichgewichts-Beobachtungen bei entfernt gelegener Temperatur, ist bisher nur in seltenen Fällen ausgeführt worden. Beim Chlor-Wasserstoff hat Dolezalek¹⁾ elektrische Messungen ausgeführt, welche erlauben, die Reaktions-Energie der Bildung dieses Gases aus Chlor und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur abzuleiten. Zuverlässige, quantitative Bestimmungen über das Dissoziations-Gleichgewicht der Chlorwasserstoffsäure fehlen, indessen und die Möglichkeit, die Reaktion bei höherer Temperatur aus den bei niederer Temperatur ausgeführten Dolezalek'schen Versuchen abzuleiten, kann nur auf indirektem Wege dadurch bewiesen werden, daß, wie Haber²⁾ gezeigt hat, die Messungen von Lunge und Marmier³⁾ über den Deacon-Prozeß, der durch die Gleichung



ausgedrückt werden kann, damit im Einklang sind. Man sieht leicht, daß das Gleichgewicht der durch Gleichung 12 dargestellten Reaktion die Differenz darstellt aus den beiden Gleichgewichten der im folgenden angeführten Einzelreaktionen:



Die Haber'sche Ableitung benützt für die Reaktionsenergie der Wasserdampfbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff einen Ausdruck, der nach neueren Bestimmungen von Nernst und Wartenberg⁴⁾ über die Wasserdampfdissoziation nicht mehr genau genug erscheint. Die für das Thema der vorliegenden Untersuchung wichtige Betrachtung möge deshalb hier auf Grund der Zahlen, die von den genannten Gelehrten gefunden wurden, wiederholt werden.

1) Ztschr. f. phys. Chemie. 26 (1898) 334.

2) Haber Thermochemie technischer Gasreaktionen. V. Vorl. 169

3) Zeitschr. f. angew. Chemie (1897) 105, sowie Dissertation E. Marmier: Über die Darstellung von Chlor nach dem Verfahren von Deacon und Mond.

4) Göttinger Nachrichten 1905 Heft 1.

Die Gleichung für die Reaktionsenergie der Wasserdampf-
bildung gewinnt man aus der Gleichung für die Energie der
Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff, welche
durch Beobachtungen von Nernst und Wartenberg¹⁾ einer-
seits, Haber und Moser²⁾ andererseits eine besondere Sicher-
heit gewonnen hat, mit Hilfe der Gleichung für die Reaktions-
Energie der Wassergas-Reaktion, deren Kenntniss sich auf die
Messungen von Hahn gründet.

Für die Kohlensäure-Bildung aus Kohlenoxyd und Sauer-
stoff gilt nach Haber und Moser

$$A = 67440 - 2,42 \text{ Tln T} + 0,0017 \text{ T}^2 - 4,56 \text{ T} \log^{10} \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}} - 5,95 \text{ T} \quad 13.$$

Für die Wassergas-Reaktion setzen Haber und Moser³⁾
die Gleichung:

$$A' = -9650 + 1,55 \text{ Tln T} - 0,00195 \text{ T}^2 - 4,56 \text{ T} \log^{10} \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} \quad 14.$$

Die Addition dieser beiden Gleichungen 13. u. 14. ergibt
für die Reaktionsenergie der Wasserdampf-Bildung den Wert:

$$A + A' = A'' = 57790 - 0,87 \text{ Tln T} - 0,00025 \text{ T}^2 - \\ - 4,56 \text{ T} \log^{10} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} - 5,95 \text{ T} \quad \dots \quad 15.$$

Nernst und Wartenberg erhalten mit Hilfe der von Langen
angegebenen spez. Wärmen für die Reaktionsenergie der Wasser-
dampf-Bildung die Gleichung

$$A'' = 57084 - 2,976 \text{ Tln T} + 0,00125 \text{ T}^2 \\ \text{N. u. W.} \quad - 4,56 \text{ T} \log^{10} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} + 7,6 \text{ T} \quad \dots \quad 16.$$

1) Göttinger Nachrichten 1905. Heft 1.

2) Ztschr. f. Electrochemie 1905. 36. 593.

3) Ztschr. f. Electrochemie. 1905. 36. 607.

Anmerkung: Bei der Berechnung der spez. Wärmen nach
Langen¹⁾ hat sich in der Arbeit von Nernst und Wartenberg ein
kleines Versehen eingeschlichen, durch welches die spez. Wärmen alle
etwas zu hoch ausfallen. Die Verfasser rechnen nämlich die mittleren
spez. Wärmen für die absolute Temperatur aus den Langen'schen Werten
für Celsiusgrade, ohne sie vorher in die wahren spez. Wärme über-
zuführen.

1) Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens.
Heft 8. Berlin 1903.

Für die Salzsäure-Bildung ergibt sich nach den Messungen von Dolezalek:

$$A_{\text{HCl}} = 22000 - R T \ln \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{Cl}_2}^{1/2}} + 1,34 T \dots 17.$$

Langen gibt z. B. für die mittlere spez. Wärme zwischen 0 und $t^\circ \text{C}$ beim Wasserdampf an

$$\begin{aligned} C_{v\text{H}_2\text{O}} \text{ (zwischen 0 u. } t) &= 5,9 + 2,15 t \times 10^{-3} \\ \text{daraus folgt } C_{v\text{H}_2\text{O}} \text{ (wahr bei } t) &= 5,9 + 0,00430 t \\ \text{und } C_{v\text{H}_2\text{O}} \text{ (wahr bei } T) &= 5,9 + 0,00430 (T-273) \\ \text{d. i. } &= 4,726 + 0,00430 T \\ \text{daraus } C_{v\text{H}_2\text{O}} \text{ (zwischen 0 u. } T) &= 4,726 + 0,00215 T \\ \text{Nernst und Wartenberg erhalten für denselben Wert} \\ C_{v(\text{H}_2\text{O})} \text{ (N. u. W.) (zwischen 0 u. } T) &= 5,3 + 0,00215 T \end{aligned}$$

Dasselbe Verfahren bei den spez. Wärmen der permanenten Gase durchgeführt, liefert ihnen als Differenz der mittleren spez. Wärmen zwischen 0 u. T :

$$\sigma_v' + \sigma'' T_{\text{N. u. W.}} = 3,3 - 0,0025 T$$

während es richtig heißen muß:

$$\sigma_v' + \sigma'' T = 3,967 - 0,0025 T$$

Und statt der Formel für die Wärmetönung:

$$Q_v = 114400 + 3,3 T - 0,0025 T^2$$

muß es richtig heißen:

$$Q_v = 114168 + 3,967 T - 0,0025 T^2$$

folglich

$$Q_p = 114168 + 5,952 T - 0,0025 T^2$$

Und für die Bildung von 1 Mol Wasserdampf bei konstantem Druck:

$$Q_p = 57084 + 2,976 T - 0,00125 T^2$$

Damit aber folgt für die Reaktionsenergie nach Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen, pag. 51, Gleichung 21:

$$A = 57084 - 2,976 T \ln T + 0,00125 T^2 - 4,56 T \log_{10} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} + \text{konst } T$$

Für die Konstante ergibt sich aus den Beobachtungen von Nernst und Wartenberg

$$\text{bei } T = 1397 \quad \text{konst} = 7,74.$$

$$\text{„ } T = 1480 \quad \text{konst} = 7,47.$$

$$\text{Im Mittel also} \quad \text{konst} = 7,60$$

so daß wir endlich den berichtigten Wert:

$$A = 57084 - 2,976 T \ln T + 0,00125 T^2 - 4,56 T \log_{10} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} + 7,60 T$$

finden, der oben im Texte aufgenommen ist.

Bilden wir nun die Differenz nach pag. 7, dann erhalten wir je nachdem wir die Werte von Haber und Moser, oder die von Nernst und Wartenberg verwenden.

$$2 A_{\text{H}_2\text{O}} = 115580 - 1,74 T \ln T - 0,00050 T^2 - R T \ln \frac{p^2_{\text{H}_2\text{O}}}{p^2_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}} - 11,90 T$$

(H. u. M.)

$$4 A_{\text{HCl}} = 88000 - R T \ln \frac{p^4_{\text{HCl}}}{p^2_{\text{H}_2} p^2_{\text{Cl}_2}} + 5,36 T$$

$$A_{\text{Deacon}} = 27580 - 1,74 T \ln T - 0,0005 T^2 - R T \ln \frac{p^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p^2_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2} \cdot p^4_{\text{HCl}}} - 17,26 T \quad 18.$$

und andererseits:

$$2 A_{\text{H}_2\text{O}} = 114200 - 5,952 T \ln T - 0,0025 T^2 - R T \ln \frac{p^2_{\text{H}_2\text{O}}}{p^2_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}} + 15,2 T$$

N. u. W.

$$4 A_{\text{HCl}} = 88000 - R T \ln \frac{p^4_{\text{HCl}}}{p^2_{\text{H}_2} \cdot p^2_{\text{Cl}_2}} - 5,36 T$$

$$A_{\text{Deac.}} = 26200 - 5,952 T \ln T - 0,0025 T^2 - R T \ln \frac{p^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p^2_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2} \cdot p^4_{\text{HCl}}} - 9,84 T \quad 19.$$

Aus diesen beiden Endgleichungen 18 u. 19 ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante bei den beiden von Lunge und Marmier behandelten Haupt-Temperaturen

$$t = 480^\circ \text{C. und } t' = 430^\circ \text{C.}$$

nach Haber und Moser

$$K_p = 2,55 \quad K_{p_1} = 3,6$$

Nach Nernst und Wartenberg:

$$K_p = 2,45 \quad K_{p_1} = 3,47.$$

Während aus den Messungen von Lunge und Marmier im Mittel hervorgeht:

$$K_p = 2,0 \text{ bis } 2,6 \quad K_{p_1} = 2,6 \text{ bis } 2,9.$$

Es liegt ferner ein gleichartiger Fall beim Bromwasserstoff vor, bei welchem Bodenstein und Geiger¹⁾ Messungen ausgeführt haben, während Herr Reichenbach²⁾ von Bodenstein mitgeteilte Versuche über die Dissoziation der Bromwasserstoffsäure ausgeführt hat, welche mit den Messungen von Bodenstein und Geiger befriedigend harmonieren.

1) Ztschr. f. phys. Chemie. 49. (1904). 70.

2) ibidem. 61.