

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

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

**Gottlob, Harry**

**1906**

§2. Die Reaktionsenergie bei der Jodwasserstoffbildung aus den  
Elementen

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

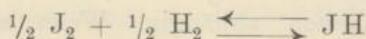
ist, da die Konstante noch vom Grad-Intervall der Skala, in der wir die Temperatur zählen, abhängig ist. Es wäre erforderlich, die Temperatur nach der uns vorerst noch unbekanntem chemo-dynamischen Skala zu rechnen, um der Konstanten den Wert 0 zu verleihen. Das Grad-Intervall der chemo-dynamischen Skala ist durch einen Proportionalitätsfaktor mit dem Grad-Intervall der Celsius-Skala verknüpft, welches bekanntlich auch das Grad-Intervall der absoluten Skala ist. Eine Abhängigkeit der Konstante von den speziellen Verhältnissen der einzelnen Reaktion besteht nicht, sofern nicht die Ungenauigkeiten in der Bestimmung der maßgeblichen Größen, der Wärmetönung und der spez. Wärmen, bei der experimentellen Ermittlung den Wert der Konstanten trüben.

§ 2. Die Reaktionsenergie bei der Jodwasserstoffbildung aus den Elementen.

Unter denjenigen Fällen, in welchen diese Gesetzmäßigkeiten bisher einer Prüfung unterzogen werden konnten, nimmt die Bildung des Jod-Wasserstoff-Gases aus Jod und Wasserstoff eine besonders interessante Stellung ein. Bodenstein<sup>1)</sup> hat das Dissoziations-Gleichgewicht des Jodwasserstoffs bei einer Reihe von Temperaturen bestimmt. Für einen solchen Gleichgewichtszustand ist die Reaktions-Energie gleich Null und Gleichung 9 nimmt die Form an

$$RT \sum \nu' \ln c' = \text{konst. } T + Q_0 - \sigma_v' T \ln T - \sigma'' T^2 - \sigma''' T^3 \dots \dots \dots 10.$$

Im besonderen Falle der Jodwasserstoff-Bildung, welche der Gleichung folgt



ist die linke Seite der Gleichung 10 gleich

$$RT \ln \frac{[JH]}{[J_2]^{1/2} [H_2]^{1/2}}$$

Die eckigen Klammern bedeuten, daß die Konzentrationen der eingeschlossenen Stoffe gemeint sind.

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. phys. Chemie 29 (1899) 295. Ältere Angaben daselbst. S. auch Haber, Thermodynamik S. 95 etc.

Wir erhalten so:

$$RT \ln \frac{[JH]}{[J_2]^{1/2} [H_2]^{1/2}} = \text{konst. } T + Q_0$$

$$- \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - \sigma''' T^3 \dots \dots \dots 11.$$

Bodenstein hat so zahlreiche Bestimmungen der Gleichgewichts-Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, daß es ihm möglich war, die Werte von  $Q_0$ ,  $\sigma'_v$ ,  $\sigma''$ , und der Konstanten daraus mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung abzuleiten.

Seine Formel lautet für die Wärmetönung

$$Q_0 + \sigma'_v T + \sigma'' T^2 = 89,575 - 1,575T + 0,00546 T^2.$$

Diese Formel gibt uns die Differenz aus der mittleren spez. Wärme (zwischen  $0^\circ$  und  $T$ ) von  $\frac{1}{2} J_2 + \frac{1}{2} H_2$  und der mittleren spez. Wärme von 1 JH. Nehmen wir die Temperatur von  $300^\circ C.$  also 573 abs. und führen die wahren spez. Wärmen ein, so erhalten wir

$$\sigma'_v + 2 \sigma'' T = 4,72.$$

Der so gewonnene Wert steht nun durchaus in Disharmonie mit demjenigen, den Strecker's<sup>1)</sup> Versuche über die Schallgeschwindigkeit in heißem Jod- und Jod-Wasserstoffdampf voraussehen lassen. Strecker fand bei  $300^\circ C.$  das Verhältnis von  $\frac{C_p}{C_v}$  d. i. das Verhältnis der spez. Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volumen, wie folgt:

$$\frac{C_p}{C_v} (J_2) = x = 1,294$$

$$\frac{C_p}{C_v} (JH) = x = 1,397$$

Berechnet man aus diesen Werten nach der Formel

$$C_v = \frac{R}{x - 1}$$

die Werte von  $C_{v(J_2)}$  und  $C_{v(JH)}$ , so erhält man

$$C_{v(J_2)} = 6,572 \quad C_{v(JH)} = 5.$$

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 13 41 (1881).

Wüllner, Experimentalphysik 5. Aufl. Bd. III 554 (1896).

Nehmen wir nun die mittlere spez. Wärme des Wasserstoffs nach Langen, zwischen 0°C und t°C zu

$$C_{v(H_2)} = 4,87 + 6,0 \cdot 10^{-4} t \cdot ^\circ C$$

an, so finden wir, wenn wir wieder auf wahre spez. Wärmen bei der Temperatur  $T = 575^\circ$  übergehen und die Differenz bilden

$$C_{v(J_2)} = 6,752$$

$$C_{v(H_2)} = 4,47 + 12,0 \cdot 10^{-4} T$$

$$C_{v(J_2)} + C_{v(H_2)} = 11,222 + 12,0 \cdot 10^{-4} T$$

$$- 2C_{v(JH)} = 10$$

$$2(\sigma'_v + \sigma'' T) = 1,222 + 12,0 \cdot 10^{-4} T$$

Setzen wir nun für  $T = 575^\circ$  ein, dann erhalten wir als Differenz der wahren spez. Wärmen:

$$\sigma'_v + \sigma'' T = 0,955$$

Bodensteins Wert aber war  $\sigma'_v + \sigma'' T = 4,72$ .

Nach Berthelot<sup>1)</sup> ist die spez. Wärme von

$$C_{v(J_2)} = 8,53$$

$$C_{v(H_2)} = 6,82$$

$$C_{v(JH)} = 7,04.$$

Berechnet man die Differenz aus diesen Werten, dann ergibt sich

$$\sigma'_v + 2 \sigma'' T = 0,68$$

wodurch die Nicht-Übereinstimmung mit Bodensteins Wert noch auffallender wird.

Unter diesen Umständen erschien es von besonderem Wert die Anwendbarkeit der Bodensteinschen Ergebnisse in einem anderen Temperatur-Gebiet und mit anderen experimentellen Methoden zu prüfen.

Dies konnte geschehen, indem die elektromotorische Kraft eines umkehrbaren galvanischen Elementes bestimmt wurde, an dessen einer Elektrode Jod in Jodwasserstoff, an dessen anderer Wasserstoff in Jodwasserstoff wirksam war. Wurden die Dampfdrucke des Wasserstoffes, Jodes und Jodwasserstoffes bei den benutzten Konzentrationen bestimmt und in die Gleichung 11 eingesetzt, so mußte mit den Bodenstein'schen Werten für  $Q_0$ ,  $\sigma'_v$ ,  $\sigma''$  und die Konstante derselbe Wert für die Reaktions-Energie sich berechnen lassen, der auf elektrischem Weg gefunden wurde.

<sup>1)</sup> Berthelot. Thermochimie I. S. 57.