

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

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

Gottlob, Harry

1906

I. Theoretischer Teil

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

I. Theoretischer Teil.

§ 1. Die Bestimmung der Reaktionsenergie.

Eine der wesentlichsten Aufgaben der physikalischen Chemie besteht in der quantitativen Feststellung der Reaktionsenergie bei den chemischen Umsetzungen. Diese Aufgabe ist nur lösbar bei umkehrbaren Reaktionen, und die Lösung gelingt auf direktem Wege nur in jenen Fällen, in welchen man die Reaktion in zwei elektrochemisch gekoppelte Teilvorgänge zerlegen und demgemäß in einem umkehrbaren galvanischen Elemente ablaufen lassen kann. In diesem Falle ist die Reaktionsenergie, die nach dem Vorgange von v. Helmholtz meist die freie Energie genannt wird, gleich dem Produkt aus der E. M. K. des Elementes multipliziert mit der Anzahl der F (96 540 Coulomb), welche beim Umsatz molekularer Mengen im Stromkreis des Elementes bewegt wird.

Neben dem direkten Wege gibt es einen indirekten. Man kann die Lage des chemischen Gleichgewichtes experimentell ermitteln, indem man die Reaktion von beiden Seiten aus bis zum Gleichgewichte fortschreiten läßt. Die Reaktionsenergie für eine gegebene Zusammensetzung der Ausgangsmischung ist mit Hilfe der Gleichgewichtslage leicht berechenbar, wenn die beteiligten Stoffe dem Gasgesetze folgen, was bei nicht zu konzentrierten Gasen und verdünnten Lösungen der Fall ist. Es gilt dann das van t'Hoff'sche Gesetz, nämlich

$$A = RT \ln K - RT \sum \nu \ln c' \dots \dots \dots 1.$$

wo A die freie Energie, R die Gaskonstante (die für unsere weiteren Ausführungen mit dem Zahlenwert 1,98 angenommen werden soll), T die absolute Temperatur, K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei der Temperatur T, ν die Molekül-

zahlen der in Reaktion tretenden Stoffe und c' ihre Konzentration bedeuten soll. Ebenso ist das Gesetz, welches die Reaktions-Energie eines isothermen und umkehrbaren Umsatzes mit der Temperatur verknüpft, ein sehr einfaches. Es besitzt, wie v. Helmholtz gezeigt hat, die Form

$$A = Q_v + T \frac{dA}{dT} \dots\dots\dots 2.$$

In dieser Gleichung bedeutet, außer den schon erklärten Zeichen, Q_v die Wärmetönung der Reaktion bei konstant gehaltenen Volumen und der Quotient $\frac{dA}{dT}$ den Temperatur-Koeffizienten der Arbeitsfähigkeit, wie ihn Nernst bezeichnet. Es bezeichnet dabei dA die Arbeit, die mehr aufgewendet wird, wenn eine Reaktion, die bei der Temperatur T reversibel mit Leistung der Arbeit A verlaufen ist, bei der Temperatur $T + dT$ wieder rückgängig gemacht werden soll.

Diese v. Helmholtz'sche Differentialgleichung läßt sich auf die integrable Form bringen

$$\frac{d^A}{dT} = - \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 3.$$

Führt man Gleichung 1 in 3 ein, so folgt

$$\frac{d(R \ln K - R \Sigma \nu' \ln c')}{dT} = - \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 4.$$

Da weder R , noch $\Sigma \nu'$, noch $\ln c'$ durch eine Änderung von dT bei konstanten Konzentrationen beeinflusst wird, so ist Gleichung 4 identisch mit

$$\frac{R \cdot d \ln K}{dT} = - \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 5.$$

Die Integration dieses Ausdruckes liefert

$$R \ln K = \text{konst} - \int \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 6.$$

Multipliziert man die beiden Seiten von 6 mit T und fügt rechts und links das Glied $- R \Sigma \nu' \ln c'$ hinzu, dann entsteht unter Berücksichtigung von Gleichung 1

$$A = RT \ln K - RT \Sigma \nu' \ln c' = \text{konst. } T - RT \Sigma \nu' \ln c' - T \int \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 7.$$

Die Kenntnis der Abhängigkeit, in welcher die Wärmetönung von der Temperatur steht, ermöglicht die Ausführung der Integration. Für gewöhnlich genügt es, diese Abhängigkeit in der Form eines empirischen dreigliedrigen Ausdruckes

$$Q_v = Q_0 + \sigma_v' T + \sigma'' T^2 + \sigma''' T^3 \dots \dots \dots 8.$$

darzustellen, wo $\sigma_v' + \sigma'' T + \sigma''' T^2$ den Unterschied der mittleren spez. Wärmen der verschwindenden Stoffe insgesamt gegen die der entstehenden insgesamt darstellt.

Die mittlere spez. Wärme ist dabei zwischen dem absoluten 0 Punkt und T gemeint. Dabei kommt auf die Werte der spez. Wärmen abwärts von der tiefsten Beobachtungs-Temperatur nichts an, denn um richtige Werte für alle höheren Temperaturen zu erhalten, genügt, daß die spec. Wärmen oberhalb der niedrigsten Beobachtungs-Temperatur richtig sind, während für tiefere Temperaturen die Fiktion angewendet wird, daß die spec. Wärmen dort dieselben Werte haben, wie bei höherer Temperatur. Da die kalorimetrischen Daten für die Wärmetönung im allgemeinen für 15° C. bestimmt sind, andererseits Beobachtungen über Gasreaktionen, um die es sich ja hier in erster Linie handelt, bei höherer Temperatur angestellt zu werden pflegen, so genügt die experimentelle Kenntnis der Werte der spez. Wärmen von Zimmer-Temperatur aufwärts.

Mit Hilfe des Ausdruckes 8 erhält man bei der Integration:

$$A = \text{konst } T + Q_0 - \sigma_v' T \ln T - \sigma'' T^2 - \frac{1}{2} \sigma''' T^3 - RT \sum \nu' \ln c' \dots \dots \dots 9.$$

Die Konstante dieses Ausdruckes, welche der Berechnung der Reaktions-Energie aus gegebenen Werten der Konzentration und der Temperatur im Wege steht, ist von der Wahl der Konzentrations-Einheiten abhängig. Wenn aber die Anzahl der entstehenden und verschwindenden Mole gleich ist, so verschwindet diese Abhängigkeit, da alsdann das Glied $\sum \nu' \ln c'$ bei jeder Wahl der Konzentrations-Einheiten dieselbe Größe behält. Van t'Hoff¹⁾ hat deshalb geglaubt, für diesen Fall der Konstanten den Wert 0 zuschreiben zu können. Haber²⁾ hat nun darauf hingewiesen, daß dies theoretisch nicht zulässig

1) Festschrift, Ludwig Boltzmann gewidmet. Leipzig 1904, 233.

2) Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen II, Vorl. 44.

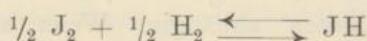
ist, da die Konstante noch vom Grad-Intervall der Skala, in der wir die Temperatur zählen, abhängig ist. Es wäre erforderlich, die Temperatur nach der uns vorerst noch unbekanntem chemo-dynamischen Skala zu rechnen, um der Konstanten den Wert 0 zu verleihen. Das Grad-Intervall der chemo-dynamischen Skala 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. Bodenstein¹⁾ 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.

¹⁾ 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 , σ'_v , σ'' , 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° 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's¹⁾ 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:

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

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

Berechnet man aus diesen Werten nach der Formel

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

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

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

¹⁾ 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 Berthelot¹⁾ 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.

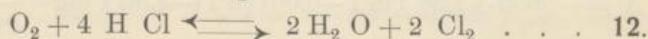
Unter diesen Umständen erschien es von besonderem Wert die Anwendbarkeit der Bodensteinschen Ergebnisse in einem anderen Temperatur-Gebiet und mit anderen experimentellen Methoden zu prüfen.

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 , σ'_v , σ'' und die Konstante derselbe Wert für die Reaktions-Energie sich berechnen lassen, der auf elektrischem Weg gefunden wurde.

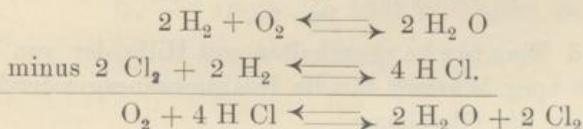
¹⁾ Berthelot. Thermochemie I. S. 57.

§ 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

$$A = 67440 - 2,42 T \ln T + 0,0017 T^2 - 4,56 T \log^{10} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} p_{O_2}^{1/2}} - 5,95 T \quad 13.$$

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

$$A' = -9650 + 1,55 T \ln T - 0,00195 T^2 - 4,56 T \log^{10} \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} \quad 14.$$

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

$$A + A' = A'' = 57790 - 0,87 T \ln T - 0,00025 T^2 - \\ - 4,56 T \log^{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} - 5,95 T \quad \dots \quad 15.$$

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

$$A'' = 57084 - 2,976 T \ln T + 0,00125 T^2 \\ \text{N. u. W.} \quad - 4,56 T \log^{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} + 7,6 T \quad \dots \quad 16.$$

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.

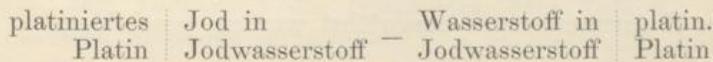
§ 4. Die Versuchsaufgabe.

Der vorliegende Fall der Jodwasserstoffbildung hat vor diesen beiden Fällen darum das größere Interesse voraus, weil die Sorgsamkeit, mit der Bodenstein die Gleichgewichte zwischen 508° C. und 356° C. festgestellt hat, uns eine weit vollkommenere Kenntnis der Jodwasserstoffspaltung bei höherer Temperatur vermittelt, als wir sie von der Chlor- und Bromwasserstoffspaltung haben. Außerdem aber besteht, wie schon früher erwähnt, hier zwischen den Ergebnissen der akustischen Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und den daraus abgeleiteten Werten der spez. Wärmen und den aus der Gleichgewichtsbestimmung gewonnenen Werten eine Verschiedenheit, welche bei den anderen Halogen-Wasserstoffdissoziationen nicht in gleicher Weise und in gleichem Umfange in die Erscheinung tritt.

Ich habe deshalb die Bodensteinsche Gleichung für die Reaktionsenergie der Jodwasserstoffbildung

$$A = 89,575 + 1,575 \ln T - 0,00549 T^2 - R \ln \frac{P_{JH}}{P_{J_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}} + \text{konst.} T.$$

einer Prüfung unterzogen, indem ich die Kette



mit Benutzung von Lösungen gemessen habe, deren Jod- und Jodwasserstoffdruck zuvor von mir festgestellt war. Die Versuchstemperatur betrug 43,7° C. oder 316,7° absolut.

Mit Einführung dieses Wertes nimmt die Bodensteinsche Formel die Gestalt an:

$$A = 89,575 + 1,575 \cdot 316,7 \ln 316,70 - 0,00549 \cdot 316,7^2 - R \cdot 316,7 \ln \frac{P_{JH}}{P_{J_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}} + \text{konst.} 316,7.$$

oder umgerechnet

$$A = 2407,075 - 1444,152 \log \frac{P_{JH}}{P_{J_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}} + \text{konst.} 316,7.$$

Die Konstante bestimmt Bodenstein, indem er aus seiner Gleichung für den Fall des Gleichgewichtes, bei dem $A = 0$ ist, den Wert $\log K$ berechnet und mit seinen empirisch

gefundenen Werten vergleicht. Daraus ergibt sich ihm die Konstante

$$\text{konst.} = -2,67.$$

Setzen wir diesen Wert in unsere Gleichung ein, dann erhalten wir als Endwert

$$A = 1561,486 - 1444,152 \log \frac{P_{\text{JH}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{J}_2}^{1/2}}$$

Die Reaktionsenergie ist hier in kalorischem Maße dargestellt. Gehen wir zu elektrischem Maße über,

$$1 \text{ g kal.} = 0,2394 \text{ Volt-Coulomb}$$

und berücksichtigen wir, daß ein elektrisches Äquivalent den Wert hat

$$1 \text{ F} = 96540 \text{ Volt-Coulomb}$$

so erhalten wir für die elektromotorische Kraft der Kette bei $43,7^\circ \text{ C.}$ und $316,7^\circ$ absolut den Ausdruck:

$$E = 0,06757 - 0,0625 \log \frac{[\text{JH}]}{[\text{J}_2]^{1/2} [\text{H}_2]^{1/2}}$$

Die eckigen Klammern bedeuten wie früher, daß die Konzentrationen der darin stehenden Stoffe gemeint sind.

In den folgenden Abschnitten werden die Dampfdruckbestimmungen und die elektrischen Messungen, die zur Prüfung dieses Zusammenhanges ausgeführt wurden, geschildert.