

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Beitrag zur Kenntnis der Bildungswärme von  
Jodwasserstoff aus den Elementen**

**Stegmüller, Philipp**

**1907**

I. Theoretischer Teil

[urn:nbn:de:bsz:31-274712](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274712)

## I. Theoretischer Teil.

### 1. Ableitung der Formel für die Reaktionsenergie.

Die Thermochemie befaßt sich mit der Frage nach der Reaktionswärme, d. h. dem Gesamtwärmebetrage, der bei einer gegebenen Gasumsetzung frei wird, wenn die Reaktion vollständig verläuft. Die Thermodynamik hat hingegen die Aufgabe, den arbeitsfähigen Teil dieser Wärme, die Reaktionsenergie, zu messen.

Bei der Bestimmung der Reaktionswärme ist lediglich Temperaturkonstanz nötig, während eine Änderung der Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer zugelassen ist. Die Reaktionsenergie aber gilt nur für konstante Temperatur und konstant bleibende Zusammensetzung der reagierenden Gasmasse.

Die Reaktionsenergie kann bestimmt werden auf elektrischem Wege, indem man die Reaktion in zwei elektrochemisch verbundene Teilvorgänge zerlegt und in einem umkehrbaren galvanischen Elemente ablaufen läßt. Die bekannte elektrische Gegenkraft, welche nötig ist, die Kraft eines solchen Gaselementes gerade zu kompensieren, ist identisch mit der Reaktionsenergie des im Gaselemente sich abspielenden chemischen Vorganges.

Bei den meisten Gasreaktionen jedoch ist dieser Weg ungangbar. Dann bleibt lediglich die Möglichkeit, auf chemischem Wege jene Zusammensetzung der Gasmasse festzustellen, bei der die Reaktion weder vorwärts noch rückwärts verläuft. Bei dieser Zusammensetzung ist also die Reaktionsenergie gleich Null, und jede andere Zusammen-

setzung der Reaktionsmischung kann durch den Abstand vom Gleichgewicht gekennzeichnet werden, der identisch mit der chemischen Triebkraft der Reaktion ist; es gilt dann das Gesetz van't Hoff's.

$$A = RT \ln K - RT \Sigma (\nu' \ln c') \dots \dots \dots 1).$$

$A$  bezeichnet die Reaktionsenergie,  $R$  die Gaskonstante = 1,985,  $T$  die absolute Temperatur,  $K$  die Gleichgewichtskonstante bei der Temperatur  $T$ ,  $\nu'$  die Molekülzahl jedes der verschwindenden und entstehenden Stoffe,  $c'$  die Konzentration jedes derselben.

Die Beziehung von Wärmetönung und Reaktionsenergie bei einem mit maximaler Arbeitsleistung verbundenen, isotherm verlaufenden Prozesse ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$A - Q_r = T \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots 2),$$

wo  $A$  und  $T$  die erwähnte Bedeutung besitzen und  $Q_r$  die Wärmetönung bei konstantem Volumen bezeichnet.  $\frac{dA}{dT}$  ist der Temperaturkoeffizient der Arbeitsfähigkeit.  $dA$  bedeutet die Mehrarbeit, die wir gewinnen, wenn wir den betrachteten umkehrbar geführten Prozeß statt bei  $T^0$  bei der unendlich wenig höheren Temperatur  $T + dT$  vollziehen.

Diese Gleichung läßt sich durch eine kleine Umformung auf die integrierbare Form bringen und lautet:

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

Setzen wir in die Gleichung 3) den Ausdruck für  $A$  aus Formel 1) ein, so erhalten wir

$$\frac{dR \ln K - dR \Sigma (\nu' \ln c')}{dT} = - \frac{Q_r}{T^2} \dots \dots \dots 4)$$

oder

$$\frac{dR \ln K}{dT} - \frac{dR \Sigma (\nu' \ln c')}{dT} = - \frac{Q_r}{T^2}$$

Das Glied  $\frac{dR \Sigma (\nu' \ln c')}{dT}$  ist in diesem Ausdrucke Null, da weder  $R$  noch  $\Sigma \nu'$  noch irgend eine Konzentration sich da-

durch ändern kann, daß wir bei konstantem Volumen die Temperatur um  $dT$  verändern. Wir bekommen also;

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

Die Integration dieser Formel liefert folgenden Ausdruck:

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

Durch Multiplikation mit  $T$  erhält man:

$$RT \ln K = \text{konst.} T - T \int \frac{Q_T}{T^2} dT \dots \dots \dots 7).$$

Setzen wir diesen Wert für  $RT \ln K$  in die Gleichung 1) für die Reaktionsenergie ein, so bekommen wir folgende Formel:

$$A = -T \int \frac{Q_T}{T^2} dT - RT \Sigma (\nu' \ln c') + \text{konst.} T \dots 8).$$

Indem wir schließlich für  $Q_T$  die Wärmetönung bei  $0^\circ$  und den Unterschied der spezifischen Wärmen der verschwindenden und entstehenden Stoffe auch in seiner Abhängigkeit von der Temperatur einführen, ergibt sich der Ausdruck:

$$A = -T \int \frac{Q_0 + \sigma'_v T + \sigma'' T^2}{T^2} dT - RT \Sigma (\nu' \ln c') + \text{konst.} T \dots 9)$$

oder integriert

$$A = Q_0 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \Sigma (\nu' \ln c') + \text{konst.} T \dots 10).$$

Für die Berechnung der Reaktionsenergie mit Hilfe der Partialdrucke ändert sich die Gleichung in einfacher Weise, es ist:

$$A = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \Sigma (\nu' \ln p') + \text{konst.} T \dots 11).$$

## 2. Versuchsaufgabe.

Unter den Gasreaktionen, welche inbezug auf die erwähnten Gesetzmäßigkeiten genauer geprüft sind, steht die Bildung von Jodwasserstoff aus Jod und Wasserstoff mit an erster Stelle. Sie ist von Bodenstein<sup>1)</sup> einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden.

Er bestimmte bei einer großen Reihe von Temperaturen zwischen  $508^\circ$  und  $356^\circ$  C das Verhältnis von Jod, Wasser-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physik. Chemie 13, 56 [1894].

stoff und Jodwasserstoff, in welchem die drei Gase bei den einzelnen Temperaturen sich im Gleichgewichte befinden, und berechnete aus der großen Zahl der Werte für die Gleichgewichtskonstante, die er auf diese Weise erhielt, nach der Gleichung van't Hoff's:

$$R \frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q_T}{T^2}.$$

Die Wärmetönung von 20° zu 20°.

Die Wärmetönung ändert sich mit der Temperatur, und er konnte aus seinen Werten den Unterschied der spezifischen Wärmen der verschwindenden und entstehenden Stoffe ermitteln.

Der Ausdruck, den er erhielt, ist folgender:

$$Q_0 + \sigma'_p T + \sigma'' T^2 = 89,575 - 1,575 T + 0,00549 T^2.$$

In seinem Buche über die Thermodynamik technischer Gasreaktionen hat Hr. Prof. Haber diese Daten mit den Werten verglichen, welche sich aus anderen Bestimmungen ableiteten. Er fand dabei einen Widerspruch zu den Messungen Streckers, der das Verhältnis der spezifischen Wärmen  $c_p : c_v$  von Jod und Jodwasserstoff durch Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in diesen Gasen feststellte. Bodenstein bekommt aus seinen Werten für den Unterschied der wahren spezifischen Wärmen bei 300°:

$$\sigma'_p + 2 \sigma'' T = - 1,575 + 2 \cdot 0,00549 T^2 = + 4,73,$$

während aus den Daten von Strecker sich diese Differenz zu + 0,62 berechnet.

Haber vermutete deshalb, daß Bodenstein's Beobachtungen über die Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Elementen durch die Spaltung des Jodes in seine Atome, welche bei höherer Temperatur merklich zu werden beginnt, getrübt sind.

Bei der Wichtigkeit, welche die genaue Ermittlung des chemischen Gleichgewichtes einfacher Gasreaktionen besitzt, unternahm ich auf Vorschlag des Hrn. Prof. Haber in Verfolgung älterer Versuche dieser Art, welche von Hrn. Gottlob ausgeführt wurden, Messungen über die Lage des Gleichgewichtes von Jodwasserstoff, Jod und Wasserstoff bei drei verschiedenen Temperaturen unterhalb 100°.

Eine direkte Gleichgewichtsbestimmung ist in diesem Temperaturgebiete unmöglich, da die Reaktion der drei Gase untereinander weder in dem einen, noch in dem andern Sinne in nennenswertem Betrage verläuft. Man kann aber die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette von Jod in Jodwasserstoffsäure und Wasserstoff in Jodwasserstoffsäure messen. Aus der E. M. K. läßt sich die Reaktionsenergie ableiten durch Multiplikation mit der Anzahl  $F$  (96540 Coulombs), welche beim Umsatz äquivalenter Mengen im Stromkreis des Elementes bewegt werden.

Kennen wir die Dampfdrucke von Jod, Jodwasserstoff und Wasserstoff, so können wir den Wert des Gliedes  $\Sigma(\nu' \ln p')$  in der Formel 11) angeben. Da auch  $A$  bekannt ist, so läßt sich der Ausdruck

$$Q_0 - \sigma'_p T \ln T - \sigma'' T^2 + \text{konst. } T$$

für die einzelnen Temperaturen berechnen und mit dem Werte vergleichen, der aus Bodensteins Bestimmungen folgt.

Noch fruchtbarer wird der Vergleich, wenn wir von der Formel van't Hoff's ausgehen:

$$A = RT \ln K - RT \Sigma(\nu' \ln p')$$

und damit den Wert  $RT \ln K$  für unsere Temperaturen berechnen.

Wir vermögen dann mit der van't Hoff'schen Formel für das bewegliche Gleichgewicht  $d \frac{R \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_p}{T^2}$  die Wärmetönung abzuleiten und sie mit dem Bodensteinschen Werte zu vergleichen, womit sich sofort eine Kontrolle der spezifischen Wärmen ergibt.

Diese Versuchsabsicht hatte zufolge, daß zunächst die Dampfdrucke von Jodwasserstoff und jodhaltiger Jodwasserstoffsäure, die für die elektrischen Messungen benutzt wurden, mit großer Sorgfalt bestimmt wurden, und galvanische Ketten nach dem Typus Jod in Jodwasserstoffsäure und Wasserstoff in Jodwasserstoffsäure gemessen wurden.

In den folgenden Abschnitten ist zunächst von den Dampfdruckmessungen und dann von der Bestimmung der E. M. K. die Rede. In einem Schlußabschnitt werden die Ergebnisse erörtert.