

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

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

Stegmüller, Philipp

1907

2. Versuchsaufgabe

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

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° 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 Bodenstein¹⁾ einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden.

Er bestimmte bei einer großen Reihe von Temperaturen zwischen 508° und 356° C das Verhältnis von Jod, Wasser-

¹⁾ 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.