

## IV. Vorlesung.

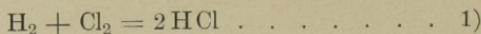
### Beispiele, bei denen die Reaktion ohne Änderung der Molekülzahl verläuft.

Wir wollen nun die Anwendung der gewonnenen Beziehungen an einigen Beispielen vornehmen.

Dabei ist eine allgemeine Bemerkung voranzuschicken.

Allgemeine  
Bemerkungen.

Alle Reaktionen, die wir behandeln, sind umkehrbar. Man kann sie also alle in zwei Richtungen schreiben, z. B.



oder



Je nachdem wir die eine oder die andere Richtung zugrunde legen, erhalten wir für die Wärmetönung einen positiven oder negativen Wert. Ferner hängt es von der Richtung ab, die wir wählen, was wir als Gleichgewichtskonstante definieren. Im Falle der Salzsäurebildung und -Zerlegung können wir z. B. entweder

$$\frac{C_{\text{HCl}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2}} \quad \text{oder} \quad \frac{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{HCl}}^2}$$

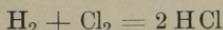
als Gleichgewichtskonstante ansehen. Jenes entspricht der Gleichung (1), dieses der Gleichung (2). Unsere Wahl ist hier vollkommen frei. Die Literatur zeigt keinen feststehenden Gebrauch. Ich wähle deshalb ein für allemal die Bildungsreaktion als Ausgangspunkt, also im vorliegenden Falle Gleichung 1).

Auf diese Art erscheinen in den Gleichgewichtskonstanten stets die Verbindungen im Zähler, die Bestandteile im Nenner. Die Wärmetönungen sind danach stets die Bildungswärmen, nicht die Zerfallswärmen.

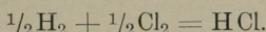
Eine einfache Konsequenz davon ist, daß hohe Gleichgewichtskonstanten weitgehende Vereinigung, niedrige erheblichen Zerfall erkennen lassen.

Bedeutung  
hoher und niedriger Werte der Gleichgewichtskonstante.

Eine zweite Freiheit besteht hinsichtlich der Molekülzahlen. Die Bildungsgleichung der Salzsäure kann man schreiben:



oder



In jenem Falle bezieht sich die Bildungswärme auf zwei Mole Salzsäure, in diesem Falle auf eines; in jenem Falle ist die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{C_{\text{HCl}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2}},$$

in diesem ist sie

$$\frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot C_{\text{Cl}_2}^{1/2}}.$$

Beides ist gleich zulässig.<sup>1)</sup> Ich bevorzuge die zweite Form, weil dadurch die Gleichgewichtskonstanten bequeme Werte erhalten. Ich glaube diesen Nutzen nicht gering anschlagen zu sollen. Man übersieht in manchen wichtigen Fällen, wie bei der Schwefeltrioxydbildung wertvolle Beziehungen mit einem Blick, wenn die Zahlen der Gleichgewichtskonstante niedrige handliche Werte haben.<sup>2)</sup>

Wahl der Molekülzahlen.

Wir wollen zunächst Fälle betrachten, bei welchen die Reaktion ohne Änderung der Molekülzahl verläuft. Es ist dann gleich, ob wir mit Partialdrucken oder Konzentrationen oder Volumprozenten rechnen und für die thermodynamisch unbestimmte Konstante, die wir in der zweiten und dritten Vorlesung besprochen haben, wird sich am ehesten der Wert Null erwarten lassen.

<sup>1)</sup> Im ersten Falle stellt die Gleichgewichtskonstante direkt den Quotienten aus den Geschwindigkeitskonstanten der Bildungs- und Zerfallreaktion dar, im zweiten die Wurzel aus diesem Quotienten. Der didaktische Vorteil, den man im ersten Falle für die vergleichende Betrachtung der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtsverhältnisse gewinnt, erscheint mir nicht sehr wesentlich. Rechnerisch lassen sich die Wurzeln mit Hilfe der Tabelle sehr bequem behandeln, welche in die fünfstelligen Logarithmentafeln von F. Gaußs (Halle 1905) aufgenommen ist.

<sup>2)</sup> Man vergleiche damit z. B. die Angaben in Lunge, Soda-industrie, 3. Aufl. Bd. 1 S. 950, wo die Gleichgewichtskonstante für den Schwefeltrioxydprozess bei 515° und 465° in Zahlen gegeben ist, die zwischen 10 und 100 Millionen liegen.

Die Unterschiede der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Gase sind hier bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen dieselben. Die Größen  $\sigma'_p$  und  $\sigma'_v$  sind also gleich und der unterscheidende Index kann wegbleiben.

Klassifikation  
der betrachteten Fälle.

Wir betrachten drei hierher gehörige Fälle, nämlich:

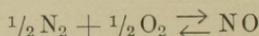
1. die Bildung von Stickoxyd aus den Elementen,
2. die Bildung von Chlor-, Brom-, Jod-Wasserstoffsäuregas aus den Elementen,
3. die Wassergasreaktion.

Der erste und besonders der dritte Fall haben erhebliches technisches Interesse. Bezügliche Betrachtungen können indessen erst in der Schlußvorlesung Platz finden.

Was die spez. Wärmen anlangt, so lassen sich die an diesen Reaktionen beteiligten Gase in zwei Klassen teilen. Stickoxyd, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd weisen bei gewöhnlicher Temperatur nur unerhebliche Unterschiede der spez. Wärme auf und zeigen gemeinsam schwache Anstiege der Werte mit der Temperatur. Die dreiatomigen Gase Wasserdampf und Kohlensäure zeigen untereinander und mehr noch gegenüber den zweiatomigen Gasen erhebliche Abweichung, sowohl hinsichtlich der Werte bei gewöhnlicher Temperatur, als hinsichtlich des Temperaturzuwachses, der größer als bei den genannten zweiatomigen Gasen ist. Die Halogenwasserstoffgase stehen den anderen zweiatomigen Gasen sehr nahe, die Halogene hingegen gehören mit Kohlensäure und Wasserdampf in eine Klasse.

Fall I: Stickoxydbildung.

Für die Luftverbrennung zu Stickoxyd hat Nernst<sup>1)</sup> das Gleichgewicht



bei zwei Temperaturen genauer, bei zwei anderen Temperaturen ungefähr festgestellt.

Nernst gibt für die Zusammensetzung im Gleichgewicht

$T$	% $N_2$	% $O_2$	% $NO$	$\frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$	$\lg^{10} \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$	$R \ln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$
[1811	78,92	20,72	0,37]	0,0091	— 2,039	— 9,296
2033	78,78	20,58	0,64	0,0159	— 1,799	— 8,203
2195	78,61	20,42	0,97	0,0242	— 1,616	— 7,369
[3200	76,6	18,4	5]	0,1331	— 0,876	— 3,995

<sup>1)</sup> Göttinger Nachrichten 1904, 261.

Das Verhältnis  $\frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$ , welches die Gleichgewichtskonstante  $K$  darstellt, und der Wert, den der dekadische Logarithmus dieses Verhältnisses hat, schliesslich das in der Rechnung immer wiederkehrende Produkt  $R \cdot \ln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$  ist hier zugefügt. Die minder sichern Werte stehen in Klammern.

Wir können zunächst die Vermutung zugrunde legen, dass die spez. Wärmen von  $N_2$ ,  $O_2$  und  $NO$  miteinander übereinstimmen, da nach einer allgemeinen Regel die spez. Wärmen schwer kondensierbarer zweiatomiger Gase einander sehr nahe stehen. Dann wäre die Wärmetönung bei allen Temperaturen dieselbe, die Berthelot bei gewöhnlicher Temperatur zu

$$N + O = NO - 21600 \text{ cal.}$$

gefunden hat. Thomsensche Werte gehen auf 21500 cal. Die nächste Vermutung ist dann, dass die Gleichung (Vorlesung 2 S. 46) die einfachste Gestalt

$$A = Q - RT \ln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \dots \dots \dots 3)$$

annimmt, wo  $A$  im Gleichgewichte Null ist. Zur Prüfung stellen wir die Werte  $\frac{Q}{T}$  neben die eben tabellierten Werte  $R \ln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$ .

1	2	3	4
$T$	$\frac{Q}{T}$	$R \ln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$	Differenz von 3 und 2
[1811	- 11,877	- 9,296	+ 2,581]
2033	- 10,625	- 8,203	+ 2,422
2195	- 9,841	- 7,369	+ 2,472
[3200	- 6,750	- 3,995	+ 2,755]

Wie man sieht, besteht keine Übereinstimmung. Wir müssen der Formel 3) vielmehr ein Glied  $+ 2,45 \cdot T$  hinzufügen, um die Nernstschen Beobachtungen zu befriedigen.

Um zu prüfen, ob nicht doch ein Unterschied der spez. Wärmen anzunehmen ist, berechnen wir mit Hilfe der Formel 25) (S. 64) die Wärmetönung zwischen  $2033^0$  und  $2195^0$  der absoluten Skala aus den gefundenen Werten der Gleichgewichtskonstante und erhalten

$$Q_m \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) = R \ln K' - R \ln K''$$

$$Q_{(2114)} = - 23000 \text{ cal.}$$

Wärmetönung  
und spezifische  
Wärmen.

Der Unterschied gegen die bei gewöhnlicher Temperatur beobachtete Wärmetönung ist klein.<sup>1)</sup> Immerhin deutet er auf ein Größer-Negativwerden der Wärmetönung mit der Temperatur. Ein solches muß nach dem Kirchhoffschen Satze eintreten, wenn die spez. Wärme von NO größer als die eines Gemisches seiner Bestandteile ist. Ein Unterschied der spez. Wärmen von diesem Vorzeichen bedingt, daß die thermodynamisch unbestimmte Konstante, die wir eben zu +2,45 setzten, sich dem Wert Null nähert, den sie z. B. dann annimmt, wenn wir diesen Unterschied als unabhängig von der Temperatur annehmen und ihn schätzen:

$$\sigma' = -0,31.$$

Dann erhalten wir zunächst für die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt  $Q_0 = -21500$  cal. Damit berechnet sich folgende Tabelle:

1	2	3	4	5	6	7
$T$	$\frac{Q_0}{T}$	$R \ln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$	$\ln T$	$\sigma' \ln T$	Summe 3 und 5	Differenz 2 und 6
1811	-11,828	-9,296	7,493	-2,323	-11,619	0,209
2033	-10,581	-8,203	7,609	-2,359	-10,562	0,020
2195	-9,800	-7,369	7,853	-2,434	-9,803	0,003
3200	-6,722	-3,995	8,062	-2,499	-6,494	0,228

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß die Annahme einer Verschiedenheit der spez. Wärmen

$$\frac{1}{2}c_{N_2} + \frac{1}{2}c_{O_2} + 0,31 = c_{NO}, \quad \sigma' = -0,31$$

den Ausdruck

$$A = Q_0 - \sigma' T \ln T - RT \ln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$$

mit den Nernstschen Beobachtungen in Einklang bringt.

Die aus den Werten der Wärmetönung geschöpfte Vermutung, daß  $\sigma'$  einen negativen Wert hat, wird weiterhin dadurch

Beobachtungs-  
daten über die  
spez. Wärmen.

<sup>1)</sup> Die Verlässlichkeit des Wertes  $Q(2114)$  hängt, abgesehen von der Genauigkeit der Gleichgewichtskonstanten, noch wesentlich von der Sicherheit der Temperaturbestimmung ab. Die Temperatur ist photometrisch bestimmt, wie in der letzten Vorlesung erläutert wird. Die dabei benutzte Annahme, daß der Anstieg der Gesamthelligkeit mit der Temperatur des strahlenden Körpers der 14. bzw. 13. Potenz der Temperatur folgt, ist nicht so sicher, daß die Temperaturen bis auf wenige Grade verbürgt wären. Ein Grad Fehler bei der höheren Temperatur (2195° cal) ändert aber  $Q_m$  um mehr als 100 cal.

gestützt, daß Regnault, der die spez. Wärme aller drei Gase in der Nähe der Zimmertemperatur bestimmt hat, in der Tat einen Unterschied von demselben Vorzeichen und entsprechender Größenordnung gefunden hat.

Wir entnehmen die bezüglichlichen Zahlen der Zusammenstellung von Berthelot<sup>1)</sup>.

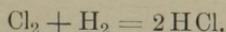
$$\begin{array}{r} \frac{1}{2} c_p(\text{O}_2) = 3,48 \\ \frac{1}{2} c_p(\text{N}_2) = 3,42 \\ \hline 6,90 \end{array} \quad c_p(\text{NO}) = 6,96$$

Die Differenz beträgt — 0,06 cal. statt der angenommenen — 0,31. Mehr läßt sich über den Unterschied der spezifischen Wärmen nach Lage unserer experimentellen Kenntnisse nicht angeben. Namentlich wissen wir gar nichts darüber, wie ein solcher Unterschied sich etwa mit der Temperatur ändert. Für spätere praktische Benützung empfiehlt sich unter diesen Umständen, den Ausdruck

$$A = Q - RT \ln \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} + 2,45 T.$$

vorerst festzuhalten.

Zum zweiten Fall übergehend, betrachten wir zunächst die Reaktion:



Für diesen Vorgang hat Dolezalek<sup>2)</sup> maßgebliche Daten bei der Temperatur von 30° C dadurch gefunden, daß er die elektromotorische Kraft einer Chlorelektrode und einer Wasserstoffelektrode gegen einander maß, welche in Salzsäure von bestimmter Chlorwasserstoffgasspannung tauchten. Bei der Betätigung dieser Kette verschwinden Chlorgas und Wasserstoff-

Fall IIa: Salzsäurebildung.

<sup>1)</sup> Berthelot, Thermochemie, Lois et Données, 2 Bände, Paris 1897. Dieses Werk bildet zusammen mit Ostwalds Thermochemie (Lehrbuch der Allg. Chemie, Bd. II, Teil I, 1893) die Hauptsammelstelle thermochemischer Daten. Eine Tabelle der spez. Wärme der Gase findet sich bei Berthelot, l. c. Bd. I S. 57. In der sechsten Vorlesung sind die spez. Wärmen nach Regnault tabellarisch zusammengestellt. Der Vergleich, um den es sich im Texte handelt, ist übrigens schon von Regnault selbst (Mem. Inst. de France 26 (1862) 303, 311, 322) ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. phys. Chemie 26 (1898) S. 334.

gas, während Chlorwasserstoff entsteht. Es ist gleichgültig, ob wir den entstandenen Chlorwasserstoff gelöst oder gasförmig denken, sofern wir ihm nur als Gas jenen Partialdruck beilegen, welcher dem Gleichgewichtsdruck des Chlorwasserstoffgases über der Lösung entspricht. Die Gasdrucke des Chlors und des Wasserstoffes sind bei den Dolezalekschen Versuchen nicht mit Schärfe bestimmt. Wir machen indessen jedenfalls keinen nennenswerten Fehler, wenn wir annehmen, daß sie einzeln gleich dem Drucke einer Atmosphäre abzüglich den Tensionen des Wasserdampfes und des Chlorwasserstoffgases über der Salzsäure waren. Denn beide Gase wurden bei gewöhnlichem Drucke zugeleitet. Nun ist der Wasserdampfdruck über reinem Wasser bei  $30^{\circ}$  C gleich 31,5 mm oder 0,0414 Atm. Über den benutzten Salzsäurelösungen ist er jedenfalls geringer. Da eine kleine Abweichung von 0,01 Atm. für die folgenden Rechnungen zahlenmäßig nichts ausmacht, so wollen wir ihn für alle Salzsäuren zu 0,02 Atm.

setzen. Wir bilden dann den Ausdruck  $\frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}$ , indem wir die von Dolezalek gefundenen Werte des Partialdruckes  $p_{\text{HCl}}$  von dem Werte 0,98 subtrahieren und die bezügliche Zahl als den Partialdruck des Chlors und als den ihm gleichen Partialdruck des Wasserstoffs (in Atm.) einsetzen. Wir vereinigen in der Tabelle die Normalität der benutzten Salzsäure, den Partialdruck des Salzsäuregases, den eben erläuterten Wert  $\frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}$  und schließlich

den Wert von  $RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}$ , ausgedrückt in cal. für  $T=303^{\circ}$  der absoluten Skala, gemäß Dolezaleks Ergebnissen. Wir führen weiter die elektromotorische Kraft der Ketten an, so wie sie Dolezalek gefunden hat, und den Wert der Reaktionsenergie  $A$  für die Bildung eines Mols  $\text{HCl}$ , welcher sich aus dieser elektromotorischen Kraft in Volt durch Multiplikation mit 23110 in kalorischer Masse ergibt. (Die Zahl 23110 ist das Produkt aus der Anzahl der Coulombs, welche gemäß dem Faradayschen Gesetze bei der Bildung eines Mols  $\text{HCl}$  in der Kette bewegt werden [d. i. 96540], und dem Umrechnungsfaktor, welcher das Produkt aus Volt und Coulomb d. i. Joules in g cal. verwandelt. Dieser Faktor ist 0,2394<sup>1</sup>).

<sup>1</sup>) Die letzte Stelle ist unsicher. Die physikalisch-technische Reichsanstalt rechnet ihn neuerdings 0,239.

1	2	3	4	5
Normalität der HCl	$p_{\text{HCl}}$ Atm.	$\frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}$	$RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}$	$\bar{E}$ in Volt
4,98	$0,316 \cdot 10^{-3}$	$0,31 \cdot 10^{-3}$	— 4849	1,190
6,43	$0,908 \cdot 10^{-3}$	$0,89 \cdot 10^{-3}$	— 4215	1,147
11,20	0,175	0,217	— 912	1,005
11,62	0,249	0,341	— 647	0,999
12,14	0,412	0,725	— 192	0,981
12,25	0,443	0,825	— 116	0,974
	6	7		
	$A = \bar{E} \cdot 23110 \text{ cal.}$	$A + RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}$		
	27 501	22 652		
	26 507	22 292		
	23 226	22 314		
	23 087	22 440		
	22 671	22 479		
	22 509	22 393		

Eine Unvollkommenheit der elektrischen Messung, welche Dolezalek anführt, läßt die Werte der sechsten Kolumne einzeln betrachtet bis zu einem Betrage von 118 cal. unsicher erscheinen. Bilden wir zunächst versuchsweise den Ausdruck

$$A = Q - RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}},$$

so können wir den calorimetrisch gemessenen Wert der Wärmetönung mit der Summe  $A + RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}$  vergleichen. Diese Summe ist als letzte Spalte in die Tabelle aufgenommen. Die Zahlen dieser Spalte führen auf den Mittelwert 22 428 cal., während die calorimetrisch ermittelte Wärmetönung den Wert 22 000 cal. nach Berthelots und Thomsens übereinstimmender Angabe besitzt. Es ist also ein kleiner Unterschied vorhanden. Ob man auf ihn irgend Gewicht legen soll, ist sehr zweifelhaft. Der geringe Unterschied bedingt indessen bei der niedrigen Temperatur von 303° absolut, daß eine Konstante von 1,34 anzunehmen ist, wenn wir die Beobachtungen ohne Rücksicht auf die spez. Wärmen darstellen durch

$$A = 22000 - RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}} + 1,34 T \dots 4)$$

Die Beobachtungen von Dolezalek werden mit dieser Formel befriedigt.

Chlorwasser-  
stoffspaltung  
bei hoher  
Temperatur.

Verwendbare Beobachtungen bei hoher Temperatur über das Gleichgewicht fehlen. Wohl haben Mallard und Le Chatelier<sup>1)</sup> einige Chlorknallgasexplosionen im geschlossenen Gefäß ausgeführt und aus den auftretenden Drucken Schlüsse gezogen. Irgendeine sichere Kenntnis der Dissoziation gewähren indessen diese Beobachtungen nicht. Henry St. Claire-Deville konnte mit einer sehr geistreichen Versuchsanordnung, auf die wir in der nächsten Vorlesung zurückkommen, dem sogenannten kaltwarmen Rohr, spurenweise Dissoziation bei 1300° C qualitativ nachweisen. Victor Meyer und Langer<sup>2)</sup> zeigten qualitativ dasselbe bei 1700° C, indem sie die Salzsäuredichte in einem Platingefäße bestimmten. Dabei entwich der Wasserstoff, für den Platin bei so hoher Temperatur sehr durchlässig ist, durch die Wände und Chlor blieb teils als solches, teils als Platinchlorid zurück. Wie weit die Dissoziation geht, läßt sich aus diesem Versuch nicht schliessen. Unsere Formel 4 ergibt für 2000° absolut, d. h. 1727° C, also für annähernd dieselbe Temperatur, die Victor Meyer und Langer benutzten, einen sehr kleinen Zerfall. Setzen wir nämlich  $A$  für den Gleichgewichtszustand gleich Null und  $T$  gleich 2000° absolut, so erhalten wir

$$R \ln \frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}} = \frac{22000}{2000} + 1,34 = 12,34.$$

Daraus berechnet sich für 100 Volumteile unveränderter Salzsäure 0,2 Volumteile Chlor und ebensoviel Wasserstoff. (Vom Drucke ist dieses Gleichgewicht wie alle diejenigen Gasgleichgewichte, bei denen die Anzahl der entstehenden und verschwindenden Mole gleich ist, unabhängig, da sich die Malfaktoren aus Zähler und Nenner des logarithmischen Gliedes wegheben.) Victor Meyer und Langer haben die Dissoziation bei 1700° viel höher geschätzt. Doch läßt ihre Beobachtung sich auch ohne diese Annahme verstehen, wenn, wie als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist, die Geschwindigkeit sehr groß ist, mit der sich das Dissoziationsgleichgewicht herstellt.

<sup>1)</sup> Annales des Mines (1883), IV. Abschnitt, Teil D.

<sup>2)</sup> Victor Meyer und Langer, Pyrochem. Untersuchungen, Braunschweig 1885, S. 67.

Genaueren Erörterungen steht der Mangel zureichender Kenntnisse über die Werte der spezifischen Wärme der beteiligten Gase im Wege. Einfluss der  
spez. Wärmen.

Benutzen wir die Werte von Regnault und Strecker nach Wüllners<sup>1)</sup> Zusammenstellung, so ist in der Nähe der Zimmertemperatur

$$\begin{array}{r} \frac{1}{2} c_{H_2} = 3,41 \\ \frac{1}{2} c_{Cl_2} = 4,08 \\ \hline (\frac{1}{2} c_{H_2} + \frac{1}{2} c_{Cl_2} = 7,49) \end{array} \qquad c_{HCl} = 7,08$$

Sämtliche Werte gelten bei konstantem Druck. Danach übertrifft die wahre spez. Wärme der verschwindenden Stoffe jene des entstehenden Chlorwasserstoffgases bei gewöhnlicher Temperatur um 0,41. Doch weichen Regnaults direkte Bestimmungen der spez. Wärme des Chlors von den Daten Streckers, die indirekt ermittelt sind, recht merklich ab. Indessen erscheint unzweifelhaft, dass der Unterschied der spez. Wärmen bei gewöhnlicher Temperatur positiv ist. Mit steigender Temperatur wird dieser Unterschied grösser positiv, weil bei höheren Temperaturen nach Berthelots (Thermochemie S. 85) und nach Mallards und Le Chateliers (l. c.) übereinstimmender Angabe die spez. Wärme des Chlors stark diejenige von Chlorwasserstoff übersteigt, welche der des Wasserstoffs immer ähnlich bleibt.

Um uns wenigstens im ungefähren über die Bedeutung zu unterrichten, welche dieser Unterschied der spez. Wärmen besitzt und um zu sehen, inwieweit sich bei seiner Berücksichtigung die Dolezalekschen Messungen mit der Vorstellung vertragen, dass die thermodynamisch unbestimmte Konstante den Wert Null hat, greifen wir auf die in der zweiten und dritten Vorlesung entwickelten Ausdrücke (S. 54 Gleichung 28, bzw. S. 60, Gleichung 9) zurück. Es ist für solche Vergleiche oft bequem, wenn man  $Q_0$  in der Formel

$$A = Q_0 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \sum \nu' \ln c' + \text{konst. } T$$

durch  $Q_T - \sigma'_v T - \sigma'' T^2$  ersetzt. Man kann dann  $\sigma'_v T$  mit  $\sigma'_v T \ln T$  zusammenziehen und erhält beispielsweise im vorliegenden Falle

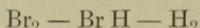
$$A + \sigma'_v T(1 + \ln T) + 2\sigma'' T^2 + RT \ln \frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} = Q_T + \text{konst. } T. \quad 5)$$

<sup>1)</sup> Wüllner, Experimentalphysik, 5. Aufl., Bd. III, 554 (1896).

Nimmt man nun für den Unterschied beim absoluten Nullpunkte  $\sigma'_v$  einen kleinen negativen Wert, etwa  $-0,25$ , und für den Unterschied des Temperaturzuwachses  $\sigma''$  einen mäßigen positiven Wert von etwa  $0,001$ , so ergibt sich erstens der Unterschied der wahren spez. Wärmen bei gewöhnlicher Temperatur nach Vorzeichen und Zahlenwert übereinstimmend mit den angeführten Beobachtungsergebnissen. Man findet zweitens mit Hilfe der calorimetrisch bestimmten Wärmetönung und der früher aus Dolezaleks Messungen berechneten Größen die thermodynamisch unbestimmte Konstante in (5) zu (annähernd) Null. Schliesslich berechnet sich damit für den Gleichgewichtszustand bei  $2000^0$  abs. eine um ein geringes gröfsere Dissoziation wie mit Hilfe der Formel 4). Gegen die Annahmen über  $\sigma'_v$  und  $\sigma''$  kann eingewandt werden, dafs Strecker keinen deutlichen Unterschied des Verhältnisses der beiden spez. Wärmen  $c_p : c_v$  bei Chlor zwischen  $17^0$  C und  $343^0$  C konstatierte, als er die von diesem Verhältnis abhängige Schallgeschwindigkeit in Chlorgas untersuchte. Doch sind die Streckerschen Werte nur von bescheidener Genauigkeit, und der von Strecker daraus gezogene Schlufs, dafs die spez. Wärme des Chlorgases von  $17^0$  bis  $343^0$  C konstant bleibt, ist mit dem von Mallard und Le Chatelier bei höherer Temperatur gefundenen aufserordentlich starken Anstieg der spez. Wärme des Chlorgases mit der Temperatur zu unverträglich, um auf diesen Einwand Gewicht zu legen. Man kann hier wie im vorigen Falle nur sagen, dafs die Tatsachen mit einem Nullwert der Konstante keineswegs unvereinbar sind. Bewiesen wird ein solcher aber, wie wir (Vorlesung II, S. 47) erwähnten, allerdings durch diese Beobachtungen nicht. Für eine weitere Benutzung in der nächsten Vorlesung wollen wir der Einfachheit wegen die Gleichung 4) festhalten, zumal dort nur Temperaturen von einigen hundert Grad in Betracht kommen.

Fall IIb: Bromwasserstoffbildung.

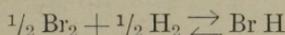
Genau wie beim Chlorwasserstoff liegen die Verhältnisse beim Bromwasserstoff, über dessen Bildungsenergie Messungen von Bodenstein und Geiger<sup>1)</sup> vorliegen. Die Betrachtung darf hier darum etwas abgekürzt werden. Bodenstein und Geiger haben bei  $30^0$  C Ketten



gemessen, indem sie Bromwasserstofflösungen von  $0,9291$  bzw.  $0,8250$  bzw.  $0,7849$  g Br H im ccm verwandten, denen (auf der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 49 (1904) 70.

einen Seite) kleine Mengen Brom (annähernd 10 g pro Liter) zugesetzt waren. Die Dampfdrucke des Bromwasserstoffs und Broms wurden in denselben Lösungen bei derselben Temperatur bestimmt. Es wurde auch festgestellt, daß der Bromwasserstoff-Dampfdruck über der reinen Säure von jenem über der bromhaltigen Säure nicht nennenswert abwich. Ferner wurde der Druck des benutzten Wasserstoffgases gemessen. Die Werte  $p$  dieser Drucke in mm Hg, die beobachteten Werte für die Kraft der Kette (EMK) in Volt, die daraus berechnete Reaktionsenergie der Bildung von 1 Mol Br H Gas (EMK · 23 110) in Grammkalorien sind in der Tabelle vereinigt. Nach unseren theoretischen Überlegungen ist für die Reaktion



die Reaktionsenergie bei Berücksichtigung des Unterschiedes der spez. Wärmen:

$$A = Q_0 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \ln \frac{p_{\text{BrH}}}{p_{\text{Br}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}} + \text{const. } T \quad (6)$$

Führen wir hier (wie zuvor Seite 93) aus Zweckmäßigkeitsgründen gemäß

$$Q_T = Q_0 + \sigma'_v T + \sigma'' T^2$$

den Wert  $Q_T$  ein, so erhalten wir

$$A = Q_T - \sigma'_v T (1 + \ln T) - 2 \sigma'' T^2 - RT \ln \frac{p_{\text{BrH}}}{p_{\text{Br}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}} + \text{const. } T.$$

Setzen wir hier für  $T$  die von Bodenstein und Geiger benutzte absolute Temperatur von  $303^\circ$  und für die Wärmetönung bei dieser Temperatur den Betrag von 12 200 cal., der die Mitte hält zwischen der Angabe von Berthelot (12 300) und der Zahl, welche Ostwald aus Thomsens Untersuchungen ableitet (12 100), so folgt

$$A = 12200 - 6,714 \cdot 303 \cdot \sigma'_v - 2 \cdot (303)^2 \cdot \sigma'' - 1382 \log^{10} \frac{p_{\text{BrH}}}{p_{\text{Br}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}} + 303 \cdot \text{const.}$$

Die Werte des logarithmischen Gliedes dieser Formel sind in die Tabelle als vorletzte Spalte, die Werte

$$A + 1382 \log^{10} \frac{p_{\text{BrH}}}{p_{\text{Br}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

als letzte Spalte aufgenommen. Das Mittel aus diesen Werten ist, wie man sieht, (mit kleiner Abrundung) 12 800 cal.

	$p_{\text{HBr}}$ mm Hg	$p_{\text{Br}_2}$ mm Hg	$p_{\text{H}_2}$ mm Hg	EMK Volt	A cal.	$RT \ln \frac{p_{\text{BrH}}}{p_{\text{Br}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}$	$A + RT \ln \frac{p_{\text{BrH}}}{p_{\text{Br}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}$
1)	12,0	0,682	742,5	0,573	13242	- 373	12869
2)	2,25	1,509	753,6	0,625	14444	- 1625	12819
3)	1,19	1,448	760,6	0,636	14698	- 1997	12701

Vernachlässigung des Unterschiedes der spez. Wärmen.

Bilden wir

$$A - Q_T + RT \ln \frac{p_{\text{BrH}}}{p_{\text{Br}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}} = -\sigma'_v T (\ln T + 1) - 2\sigma'' T^2 + \text{const. } T$$

so entnehmen wir der Tabelle in Berücksichtigung der Wärmetönung  $Q_T$  von 12 200 cal., dafs der Wert der linken Seite 600 cal. beträgt. Setzen wir dies ein, dividieren den Ausdruck danach mit 303 (wobei wir  $600/300 = 2$  setzen) und stellen die Glieder um, so folgt:

$$\text{const.} - 2 = 6,714 \sigma'_v + 606 \cdot \sigma''.$$

Nehmen wir zunächst  $\sigma'_v$  und  $\sigma''$  als Null, so folgt

$$\text{const.} = 2$$

und wir erhalten wie bei der Salzsäure die Näherung

$$A = 12200 - RT \ln \frac{p_{\text{BrH}}}{p_{\text{Br}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}} + 2T \dots \dots \dots 7)$$

Darin kommt die Annahme zum Ausdruck, dafs die Wärmetönung bei allen Temperaturen denselben Wert besitzt.

Einfluss der spez. Wärmen.

Beachten wir andererseits die über die spez. Wärme vorliegenden Daten, so finden wir, dafs die wahre spez. Wärme von  $\frac{1}{2} \text{Br}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$  um rund 1 bei gewöhnlicher Temperatur die von 1 Br H übertrifft. Die spez. Wärme von Wasserstoff und Bromwasserstoff pro Mol ist annähernd gleich. Wir werden ohne Bedenken annehmen dürfen, dafs auch der Zuwachs, den die spez. Wärme mit der Temperatur bei beiden Gasen erfährt, derselbe ist. Dagegen ist die spez. Wärme des Broms viel höher und ihr Zuwachs mit der Temperatur vermutlich ebenfalls ein rascherer. Wir können hier wie im Falle der Chlorwasserstoffbildung einen negativen Wert ( $-0,5$ ) von  $\sigma'_v$  und einen positiven Wert  $\sigma''$  annehmen ( $0,0027$ ) und damit erreichen, dafs die thermodynamisch unbestimmte Konstante den Wert Null annimmt, und dafs ferner der Unterschied der wahren spez. Wärmen bei gewöhnlicher Temperatur den der Erfahrung entsprechenden Wert erreicht. Doch bringt eine solche Festsetzung von  $\sigma'_v$  und  $\sigma''$  mit sich, dafs wir die spezifische Wärme des Bromdampfes stärker mit der Temperatur veränderlich annehmen müssen, als

mit Streckers bei diesem Gase ausgeführten akustischen Beobachtungen irgend vereinbar ist. Da wir keine anderweitige Kenntnis über den Temperaturgang der spezifischen Wärme des Bromdampfes besitzen, so muß dieser Punkt vorerst dahingestellt bleiben. Wir werden beim Jodwasserstofffalle Gründe kennen lernen, welche diese Annahmen trotz Streckers Befund wahrscheinlich machen.

Die Dissoziation des Bromwasserstoffdampfes läßt sich aus 7) leicht berechnen. Setzen wir z. B.  $T = 1000^{\circ}$  ( $727^{\circ}$  C), so folgt für das Gleichgewicht, wo  $A = 0$  ist

Bromwasserstoffspaltung bei hoher Temperatur.

$$\log^{10} \frac{p_{\text{BrH}}}{p_{\text{Br}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}} = 3,114$$

und

$$\frac{p_{\text{BrH}}}{p_{\text{Br}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}} = 1300.$$

Nun ist im Gleichgewicht von 1 Teil ursprünglich vorhanden gedachten reinen Bromwasserstoffs unverändert  $1 - x$  Teile, während  $\frac{x}{2}$  Teile als Brom und ebenso  $\frac{x}{2}$  Teile als Wasserstoff zugegen sind. Wir finden also

$$\frac{p_{\text{BrH}}}{p_{\text{Br}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}} = \frac{(1-x)}{\left(\frac{x}{2}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^{1/2}} = \frac{2(1-x)}{x} = 1300$$

und

$$x = 0,15 \cdot 10^{-2}.$$

Drücken wir den Spaltungsgrad  $x$  in Prozenten aus, so berechnet er sich danach zu 0,15% bei  $727^{\circ}$  C.

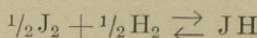
Bodenstein<sup>1)</sup> teilt mit, daß Herr Reichenbach bei  $650-750^{\circ}$  C den Spaltungsgrad zu 0,3% bis 0,9% gefunden hat. Er hebt hervor, daß die Messung vermutlich etwas zu groß ausgefallen ist. Die Annahme eines negativen Wertes für  $\sigma'$  und eines positiven Wertes für  $\sigma''$ , welche wir vorher angedeutet haben, führt bei näherer Durchrechnung auf einen etwas höheren Wert für die Dissoziation.

Es liegt nahe, diesen Fall zu ergänzen durch Betrachtung der beim Jodwasserstoff beobachteten Verhältnisse. Hier liegen nicht elektrische Messungen, sondern Beobachtungen über das

Fall IIc: Jodwasserstoffbildung.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 49 (1904) 61.

Gleichgewicht vor, die Bodenstein<sup>1)</sup> angestellt hat. Die Bodensteinsche Untersuchung ist wohl die eingehendste und sorgfältigste, die einem Gasgleichgewichte gewidmet worden ist. Wir wollen die Werte in gewohnter Art auf die Bildung des Jodwasserstoffs nach



beziehen.

Unmittelbar bestimmt wurden die »Zersetzungsgrade«  $x$  des Jodwasserstoffs. Von 1 Mol Jodwasserstoff sind im Gleichgewicht noch übrig  $(1 - x)$ , während  $\frac{x}{2}$  Mole Jod und ebensoviel Mole Wasserstoff daneben vorhanden sind. Die Gleichgewichtskonstante kann danach geschrieben werden<sup>2)</sup>:

$$K = \frac{2(1-x)}{x}$$

Bodensteins Zersetzungsgrade waren:

°C	508	487,2	443	427	410.	393	374	356
$x$	0,2408	0,2340	0,2198	0,2157	0,2100	0,2058	0,2010	0,1946
°C	328	302	283					
$x$	0,1885	0,1815	0,1787					

Bodenstein rechnet daraus eine Tabelle, die wir insofern ändern, als wir die Gleichgewichtskonstante gemäß unserer Definition bilden. Die »gefundenen« Gleichgewichtskonstanten sind aus den nebenstehenden Zersetzungsgraden ( $x$ ) abgeleitet, die ihrerseits aus den eben angeführten Werten von  $x$  durch Interpolation gebildet sind. Die von Bodenstein abgeleitete Interpolationsformel ist

$$x = 0,13762 + 0,00007221 t + 0,00000025764 t^2.$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie, 29 (1899) 295, woselbst auch ältere Angaben.

<sup>2)</sup> Bodenstein nimmt als Gleichgewichtskonstante an:

$$K_{(B)} = \frac{x^2}{4(1-x)^2}$$

Wir erhalten also aus Bodensteins Konstante die unsere, indem wir bilden:

$$K = \frac{1}{K_B^{1/2}}$$

Bodenstein führt die Werte  $\ln K_B$  an. Es ist darnach unser Wert  $K$  darstellbar durch

$$\ln K = -1/2 \ln K_B.$$

Die »gefundenen« Werte der Wärmetönung sind nach der Gleichung van't Hoffs (siehe S. 64)

$$R \ln \frac{K''}{K'} = Q_m \left( \frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right),$$

von Intervall zu Intervall gerechnet. Dann ist aus diesen Werten  $Q_m$  der Ausdruck für die Wärmetönung bei beliebiger Temperatur in Gestalt der Formel

$$Q_T = 89,575 - 1,575 T + 0,00549 T^2$$

abgeleitet. Diese Formel entspricht unserem Ausdrucke

$$Q_T = Q_0 + \sigma'_v T - \sigma'' T^2$$

Mit ihrer Hilfe ergibt sich dann schliesslich für die Reaktionsenergie

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

Die Konstante bestimmt Bodenstein, indem er aus dieser Gleichung für den Gleichgewichtsfall ( $A = \text{Null}$ ) den Wert  $\ln K$  berechnet und mit den »gefundenen« Werten vergleicht. Dies liefert — 2,67 für die thermodynamisch unbestimmte Konstante.<sup>1)</sup>

$t$	$T$	$x$	$K$	$\ln K$	$\ln K$	$Q_T$	$Q_T$
				gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
520	793	0,24483	6,2	1,8195	1,8197	2222	2222
500	773	0,23813	6,4	1,8562	1,8562	2084	2084
480	753	0,23164	6,6	1,8922	1,8924	1951	1950
460	733	0,22535	6,9	1,9279	1,9280	1821	1821
440	713	0,21927	7,1	1,9631	1,9631	1696	1696
420	693	0,21339	7,4	1,9978	1,9979	1575	1575
400	673	0,20772	7,6	2,0319	2,0319	1459	1461
380	653	0,20226	7,9	2,0654	2,0657	1343	1347
360	633	0,19700	8,2	2,0983	2,0982	1237	1239
340	613	0,19195	8,4	2,1306	2,1306	1135	1136
320	593	0,18711	8,7	2,1621	2,1622	1038	1038
300	573	0,18247	8,9	2,1929	2,1929	942	943
280	553	0,17803	9,2	2,2229	2,2231		

<sup>1)</sup> Bodensteins Gleichung lautet für das Gleichgewicht:

$$\ln K_B = - \frac{90,48}{T} - 1,5959 \ln T + 0,0055454 T + 2,6981.$$

Ersetzen wir (siehe vorige Anmerkung)  $\ln K_B$  durch  $- 2 \ln K$  und multiplizieren wir mit  $R T$  durch, so erhalten wir obige Gleichung.

Wärmetönung  
und spezifische  
Wärmen.

Dies ist der einzige Fall, in welchem man bisher vermocht hat die Wärmegrößen mit voller Schärfe aus Gleichgewichtsmessungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Wir wollen nun die Daten mit anderweitigen Beobachtungen vergleichen. Von solchen hat Bodenstein bereits die vorliegenden kalorimetrischen Angaben angezogen. Die Wärmetönung der Jodwasserstoffbildung ist aber schlecht bekannt. Berthelot gibt für gasförmige Jodwasserstoffsäure, die aus festem Jod und gasförmigem Wasser entsteht — 6400 cal., während sich aus Thomsens Daten — 6100 cal. berechnen. Die Bildungswärme des Jodwasserstoffgases aus gasförmigem Jod und gasförmigem Wasserstoff läßt sich daraus herleiten, wenn man die Verdampfungswärme des Jodes kennt. Diese Größe ist von Fabre sehr unzuverlässig bestimmt worden. Berthelot<sup>1)</sup> zieht deshalb die latenten Schmelz- und Verdampfungswärmen von Brom zu Rate und findet durch Analogie, daß der Übergang festen Jods in Dampf 6800 cal. verbraucht. Damit ergibt sich dann die Bildungswärme von 1 Mol JH (Gas) aus den gasförmigen Elementen bei gewöhnlicher Temperatur mit den Daten von

Berthelot	Thomsen	von Bodenstein berechnet <sup>2)</sup>
ca. + 400 cal.	ca. + 700 cal.	+ 96 cal.

Eine zweite Prüfung erlauben die spez. Wärmen. Nach Bodensteins Formel ist

$$\sigma'_v + \sigma'' T = - 1,575 + 0,00549 T$$

Dieser Wert stellt die Differenz dar aus der mittleren spez. Wärme (zwischen 0° abs. und  $T$ ) von  $\frac{1}{2} J_2 + \frac{1}{2} H_2$  abzüglich der mittleren spezifischen Wärme von 1 JH. Beim Jodwasserstoff hat Strecker<sup>3)</sup> das Verhältnis der spez. Wärmen  $c_p : c_v$  geprüft, indem er die Schallgeschwindigkeit in diesem Gase bestimmte. Aus seiner Bestimmung berechnet sich ohne erkennbaren Einfluß der Temperatur zwischen 21° und 100° die (wahre) spez. Wärme bei konstantem Druck zu 7,04. Für den Wasserstoff darf jedenfalls der Régnaultsche Wert der wahren spez. Wärme bei gewöhnlicher Temperatur mit 6,82 pro Mol bei konstantem

<sup>1)</sup> Thermochemie, Bd. II, S. 48.

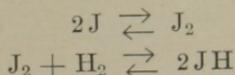
<sup>2)</sup> Man vergleiche die im folgenden erwähnte Rechnung von Planck, die mit Annahme konstanter Wärmetönung auf + 1300 cal. führt.

<sup>3)</sup> Wüllner, Experimentalphysik, 5. Aufl., Bd. III, 554 (1896). Strecker, Wied. Ann. 13, 41 (1881).

Druck genommen werden. Diese Werte dürfen wohl ohne merklichen Fehler auch noch für 300° C benutzt werden. Für das Jod fand Strecker in der Nähe von 300° C (220° bis 375°) wieder ohne erkennbare Abhängigkeit von der Temperatur ein Verhältnis der spez. Wärmen, aus dem die spez. Wärme bei konstantem Druck sich zu 8,53 ergibt. (Berthelot, Thermochemie I, S. 57.) Damit wird die Differenz der (wahren) spez. Wärmen von  $\frac{1}{2}J_2 + \frac{1}{2}H_2 - 1JH$  bei 300° (573° abs.) + 0,62. Bodensteins Formel läßt hingegen für diesen Unterschied den sehr viel höheren Wert von + 4,73 erwarten.

Bedenken wir, daß die Schwierigkeit und Unschärfe der akustischen Messung bei stark erhöhter Temperatur von Strecker selbst sehr betont worden ist, während Bodensteins Ergebnisse eine bedeutende Sicherheit besitzen, so werden wir nicht umhin können, den letzteren den Vorzug einzuräumen. Wir finden also einen sehr starken Anstieg der spez. Wärme des Joddampfes mit der Temperatur. Während wir bei der Chlorwasserstoffbildung einen kleinen (— 0,25) bei der Bromwasserstoffbildung einen mäßigen (— 0,5) negativen Wert für  $\sigma'_v$  annahmen, um den Nullwert der thermodynamisch unbestimmten Konstante zu begründen, finden wir hier einen großen solchen negativen Wert (— 1,55) für  $\sigma'_v$  unmittelbar aus den Bestimmungen. Genau wie in den beiden anderen Fällen angenommen, findet sich ferner hier als Beobachtungsergebnis ein positiver Wert von  $\sigma''$ , der so groß ist, daß der Unterschied der wahren spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur positiv wird. Nur in einer Hinsicht bereitet uns das Versuchsergebnis zunächst eine Enttäuschung: Die thermodynamische unbestimmte Konstante (— 2,67) ist nämlich von Null recht merklich verschieden. Auch dafür bietet sich aber eine naheliegende Erklärung.

Es ist zu beachten, daß die von Bodenstein studierte Reaktion sich mit steigender Temperatur ändert. Das Jod selbst spaltet sich nämlich mit steigender Temperatur. Es greifen also die beiden Bildungsreaktionen

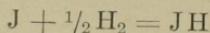


ineinander. Die Wärmetönung der Bildung von  $J_2$  aus  $J$  ist jedenfalls erheblich. Planck<sup>1)</sup> hat einige Messungen über die

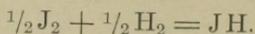
Eingreifen der Joddissoziation in der Jodwasserstoffspaltung.

<sup>1)</sup> Thermodynamik, II. Aufl., 1905, S. 216.

Joddichte von Meier und Crafts<sup>1)</sup> unter der Voraussetzung berechnet, daß die spezifische Wärme des Jods bei konstantem Volumen durch die Dissoziation des Dampfes in Atome nicht geändert wird. Die Wärmetönung der Bildung von  $J_2$  aus  $2J$  findet er damit zu  $+29000$  cal. (bei konstantem Volumen). Er hat ferner zwei Bodensteinsche Zahlen unter derselben Näherungsannahme berechnet und daraus für die Bildungswärme eines Moles Jodwasserstoff aus molekularem Jod und Wasserstoff  $+1300$  cal. hergeleitet. Man kann diese Zahlen zu einer Schätzung benutzen, indem man überlegt, daß der Zerfall eines Moles Jodwasserstoff in  $\frac{1}{2}$  Mol  $J_2$  und Wasserstoff danach nur  $\frac{1}{12}$ , der weitere Übergang von  $\frac{1}{2}J_2$  in  $J$  aber  $\frac{11}{12}$  der Gesamtwärme verbraucht, die beim Übergang von  $1JH$  in  $J$  und  $\frac{1}{2}H_2$  latent wird. Der Zerfall des Jodwasserstoffes wird also, je höher wir mit der Temperatur hinaufgehen, einen um so höheren Wärmeverbrauch haben, weil er um so mehr Jodatome neben Jodmolekülen liefert. Die Wärmetönung  $Q_T$ , welche sich aus Bodensteins Messungen und Rechnungen ergibt, ist aber nichts anderes als dieser Wärmeverbrauch mit umgekehrtem Vorzeichen. Danach dürfen wir die Werte  $Q_T$  von Bodenstein nicht mehr als reine Werte der Wärmetönung der Jodwasserstoffbildung aus molekularem Jod und Wasserstoff ansehen, sondern müssen darin eine Summe erkennen aus der Wärme der Reaktion



und



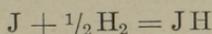
Unzweifelhaft ist der Anteil der ersten von diesen beiden Reaktionen äußerst gering; aber verschwindend klein ist er nicht. Er steuert zu dem Werte  $Q_T$  bei  $520^\circ C$  jedenfalls bereits einen meßbaren wenn auch kleinen Bruchteil bei. Die Dissoziation des Joddampfes in Atome unter Atmosphärendruck erreicht bei  $1043^\circ C$  nach Crafts und Meier  $25\%$ , bei  $1275^\circ C$   $50,2\%$  und bei  $1468^\circ C$   $73,1\%$ . Bei niedriger Temperatur sind die Ergebnisse der Dichtemessungen nicht sehr scharf. Doch ist bei  $680^\circ$  die Abnahme der Joddichte schon deutlich.

<sup>1)</sup> Berliner Ber. (1880) 851, 1316. Compt. Rend. 90, 360; 92, 39  
vergl. V. Meyer; Berl. Ber. (1880) 394, 1010, 1103; (1881) 1453 und  
Naumann, ebenda (1880) 1050.

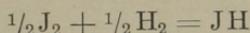
## Der Wärmezuwachs der Reaktion

$$1,575 + 2 \cdot 0,00549 T^1)$$

stellt also nicht nur den Unterschied der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer allein dar, sondern wird mit bestimmt dadurch, daß bei jeder Temperatursteigerung der Anteil des Vorganges mit der hohen Wärmetönung



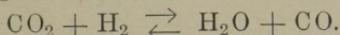
etwas wächst und der des Vorganges mit der kleinen Wärmetönung



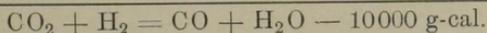
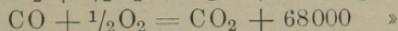
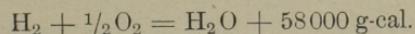
etwas abnimmt. Man kann mit vollem Recht den Zerfall des Jodes in dem untersuchten Temperaturgebiet für jede andere Betrachtungsart des Vorganges vernachlässigen, weil er zu gering ist. Sein Einfluß auf die thermodynamisch unbestimmte Konstante aber ist rechnerisch erheblich. Mit etwas besserer Kenntnis der Werte der Dissoziation von Joddampf bei höherer Temperatur könnte man die Berechnung der thermodynamisch unbestimmten Konstante aus Bodensteins Jodwasserstoffversuchen für »reine« Spaltung des Jodwasserstoffs in Jodmolecule und Wasserstoffmolecule unternehmen.

Den dritten und technisch wichtigsten Fall dieser Klasse bildet die Wassergasreaktion

Fall III: Die Wassergasreaktion.



Die Wärmetönung der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur ist in diesem Falle gut untersucht. Sie stellt die Differenz dar aus:



Hierbei sind die kritischen Betrachtungen der kalorimetrischen Werte benutzt, die Ostwald in seinem großen Lehrbuch bezüglich der Wasser- und Kohlensäurebildung angestellt hat. Berthelots Angaben führen auf den nur um 1% verschiedenen Wert der Wärmetönung von — 10100 g-cal.

<sup>1)</sup> Hier steht der Faktor 2, weil der Wärmezuwachs der Reaktion gleich dem Unterschiede der wahren spez. Wärmen ist, welcher (s. S. 30) vor dem Unterschiede der mittleren spez. Wärmen den Faktor 2 im zweiten Gliede voraus hat.

Geschichte der  
Untersuchung  
der Wassergas-  
reaktion.

Die Ermittlung des Gleichgewichts dieser chemischen Reaktion hat eine Geschichte. Sie beginnt mit Versuchen von Bunsen<sup>1)</sup>, der Kohlenoxyd und Wasserstoff mit einer zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Menge Sauerstoff explodierte und untersuchte, in welchem Verhältnis sich der Sauerstoff des Kohlenoxyds und des Wasserstoffes bemächtigte. Bunsen glaubte zu erkennen, daß sich dabei Kohlensäure und Wasserstoff stets in einfachen ganzzahligen Verhältnissen bildeten. Dieser Meinung schloß sich E. von Meyer auf Grund gleichartiger Versuche zunächst an. Dann wies Horstmann die Irrtümlichkeit der Vorstellung nach und entwickelte an der Hand eigener Ergebnisse die richtige Anschauung, daß bei jeder Temperatur die Reaktion bis zu dem durch den Ausdruck

$$\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = K$$

gegebenen Gleichgewichte fortschreitet. Diesen Standpunkt akzeptierten Bunsen und E. von Meyer nach erneuter Prüfung. Eine Berechnung der Veränderlichkeit von  $K$  konnte Horstmann noch nicht versuchen, weil die spezifischen Wärmen der Gase bei hohen Temperaturen derzeit noch nicht bekannt waren. Nachdem die Forschung in dieser Richtung neues Material geliefert hatte, versuchte Hoitsema<sup>2)</sup> eine rechnerische Bearbeitung der Horstmannschen Beobachtungen.

Die spezifischen  
Wärmen der am  
Wassergas-  
gleichgewicht  
teilnehmenden  
Gase.

Es wird das Verständnis dieser Rechnungen und der daran sich knüpfenden Entwicklung erleichtern, wenn wir zunächst die Ergebnisse darstellen, welche über die spez. Wärmen der beteiligten Stoffe ( $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ) gewonnen worden sind. Die Bestimmungsmethoden sollen dabei nur kurz berührt werden, da sie in einem späteren Vortrag abgehandelt werden. Regnault (l. c.) hatte in seiner umfassenden Arbeit über die spez. Wärmen der Gase (1862) zunächst gezeigt, daß bei gewöhnlicher und wenig erhöhter Temperatur die spez. Wärmen von Wasserstoff und Kohlenoxyd nahezu gleich seien. Er fand die spez. Wärme des Kohlenoxydes zu 6,86 cal. pro Mol, die des Wasserstoffs zu

<sup>1)</sup> Die Litteratur findet man bei Haber und Richardt: »Über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung der Flammentemperatur«. Zeitschr. f. anorg. Chemie 38, (1904) 5.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 25 (1898) 686.

6,87 cal. pro Mol.<sup>1)</sup> Alle späteren Forschungen über das Verhalten der Gase bei hohen Temperaturen bestätigen, daß die spez. Wärmen dieser Gase bei höheren Temperaturen sich in gleicher Art ändern, so daß der Unterschied bei allen Temperaturen annähernd als Null betrachtet werden kann. In die Berechnung der Wärmetönung und Reaktionsenergie des Wassergases bei wechselnden Temperaturen geht also nur der Unterschied der spez. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf ein, wenn wir in gewohnter Weise den Unterschied der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe bilden. Zwischen den spez. Wärmen dieser beiden Gase haben alle Forscher einen Unterschied gefunden, und dieser Unterschied hat sich bei verschiedenen Temperaturen als verschieden ergeben<sup>2)</sup>. Regnault hat zunächst beide Größen bei niedrigen Temperaturen bestimmt.

Die spez. Wärme des Wasserdampfes bei konstantem Druck ermittelte er auf einem indirekten Weg. Er leitete nämlich in ein Kalorimeter einmal Dampf, der bei gewöhnlichem Drucke auf etwa 120° überhitzt war, und bestimmte dessen Kondensationswärme. Das andere Mal verfuhr er ebenso mit Dampf, der bis ca. 220° C erhitzt war. Der Unterschied der auftretenden Wärme entstammte dem Umstand, daß der Dampf im zweiten Falle eine gewisse Wärmemenge abgab, indem er sich von 220°

Die spez. Wärme des Wasserdampfes bei niedrigerer Temperatur.

<sup>1)</sup> Über den Wert der Regnaultschen Kalorie vergl. Wüllner, Experimentalphysik, 5. Aufl., Leipzig 1896, Bd. II, S. 523 und Dieterici Drudes Ann. 16 (1905) 593.

<sup>2)</sup> Fliedner (Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1899, S. 192) hat dagegen Einwendungen erhoben, die in der Litteratur des Ingenieurfaches viele Verbreitung gefunden haben. Er erörtert die Versuche von Mallard und Le Chatelier (Ann. des Mines 4 [1883] 379) und diejenigen von Berthelot und Vieille (Ann. chim. phys. 4 [1885] 13) und versucht zu beweisen, daß alle untersuchten Gase bis 2000° C eine konstante spez. Wärme bewahren. Nach seiner Auffassung haben die Druckmessungen von Mallard und Le Chatelier falsche Ergebnisse geliefert, weil die Einflüsse der Gefäßwandung ungenügend berücksichtigt wurden. Diese Bedenken und die darauf gegründete Annahme, daß die spez. Wärmen bis 2000° konstant bleiben, werden aber einerseits durch die Versuche von Langen, andererseits durch die Ergebnisse von Holborn und Austin wiederlegt. Die letzteren sind erst in der sechsten Vorlesung behandelt. Fliedners Annahme, daß auch die spez. Wärme der Halogene bis 2000° unveränderlich ist, wird durch Bodensteins Jodwasserstoffuntersuchung unmöglich gemacht.

Fliedners Einwände.

auf  $120^{\circ}$  abkühlte. Er betrug bei Regnaults Versuchen rund  $7\%$  von der gesamten gemessenen Wärme: Dieser Unterschied stellt das Produkt aus der mittleren spez. Wärme des Wasserdampfes zwischen  $120^{\circ}$  und  $220^{\circ}$ , multipliziert mit der Temperaturdifferenz ( $100^{\circ}$ ) dar. Regnault findet aus drei Versuchsreihen in dieser Art für das Gramm Wasserdampf  $0,48$  g-cal. mittlere spez. Wärme bei gewöhnlichem Druck. Auf das Mol. berechnet, folgt damit die spez. Wärme in jenem Temperaturgebiet zu  $8,64$  g-cal. So sorgfältig jene Beobachtungen ausgeführt sind, so läßt sich unmöglich verkennen, daß sie eine große Sicherheit des Resultates nicht verbürgen. Betrachten wir etwa die letzte der Versuchsserien Regnaults, welche für die Wärmeabgabe des Dampfes bei Vorheizung auf  $216,03^{\circ}$  C den Wert  $690,18$  cal., bei Vorheizung auf  $122,75^{\circ}$  C aber  $645,44$  cal. (das entstehende Wasser auf  $0^{\circ}$  abgekühlt gedacht) ergeben, so ist die Differenz  $44,74$  cal. Sie entspricht einem Temperaturunterschied des Dampfes von  $93,28^{\circ}$  C. Damit berechnet sich die spez. Wärme des Dampfes pro Gramm zu  $0,47963$  cal. Nun machen dabei die Temperaturänderungen des Kalorimeters in den einzelnen Versuchen rund  $20^{\circ}$  C aus. Jene  $44,74$  cal. entsprechen also etwa  $0,7^{\circ}$  Temperaturänderung im Kalorimeter. Die Korrekturen aber, welche an dem kalorimetrischen Ergebnis für Leitung und Strahlung auf Grund von Beobachtungen vor und nach dem Einleiten des Wasserdampfes vorgenommen werden müssen, betragen von  $\frac{1}{2}^{\circ}$  bis  $1^{\circ}$  in den einzelnen Fällen, d. h. annähernd ebensoviel wie die gesuchte Größe. Dies ungünstige Verhältnis besteht bei allen Versuchsreihen. Wenn wir aber auch die Genauigkeit von Regnaults Bestimmung zugeben, so dürfen wir doch gewiß nicht verkennen, daß der von ihm gefundene Wert nur beschränkte Bedeutung haben kann. Wasserdampf von 1 Atmosphäre Druck ist zwischen  $120^{\circ}$  C und  $220^{\circ}$  C keineswegs ein ideales Gas. Er befindet sich weit unter seiner kritischen Temperatur  $360^{\circ}$ . Seine spez. Wärme wird deshalb voraussichtlich Besonderheiten zeigen. Solche sind in der Tat bei einer Untersuchung von Lorenz<sup>1)</sup> zutage getreten, bei welcher überhitzter Wasserdampf in der Art durch ein

Versuche von  
Lorenz.

<sup>1)</sup> Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1904, S. 1189 und S. 698. Vergleiche auch die daselbst angezogenen Bemerkungen von Bach, sowie Weyrauch, Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1876, S. 77 und 1904, S. 24.

Kalorimeter ging, dafs er sich darin nicht bis zur Sättigung und Kondensation abkühlte, sondern nach einer kleinen Abkühlung dampfförmig wieder austrat. Die folgende Tabelle enthält Lorenz' Werte. Es sind zunächst die Temperaturen ( $^{\circ}$  C) angeführt, mit denen der Dampf ins Kalorimeter ein- (A) und aus ihm austrat (B), darnach die Mitteltemperatur (M), darunter der Dampfdruck ( $p$ ) in kg pro qcm, und schliesslich die aus der Beobachtung berechnete wahre spez. Wärme ( $c_p$ ) pro Mol Wasserdampf bei dem angeführten (konstanten) Drucke in kleinen Kalorien für die angeführte Mitteltemperatur M:

A	224,1	228,9	243,5	240,8	291,1	313,8	343,3
B	191,0	182,0	161,6	204,0	232,9	244,8	244,7
M	207,6	205,4	207,6	222,4	262	279,3	294,0
$p$	6,829	4,311	1,932	8,97	8,98	6,82	1,89
$c_p$	11,20	11,49	9,56	12,56	11,52	10,22	9,29
		A	326,6	367,5	361,3	381,5	
		B	262,4	260,1	281,7	296,3	
		M	295,0	313,8	321,0	338,9	
		$p$	4,05	8,985	6,945	3,936	
		$c_p$	8,71	10,26	9,99	8,60	

Lorenz hat für seine Versuche die Formel

$$c_p = 0,43 + 3,6 \cdot 10^7 \frac{p}{T^3} \quad (p = \text{kg/qcm}, T = \text{abs. Temp.})$$

berechnet, welche die wahre spezifische Wärme pro Gramm Wasserdampf bei konstantem Druck darstellt. Regnaults Wert für  $T$  gleich  $(273 + 180^{\circ})$  fügt sich dieser Formel schlecht. Ihre Gültigkeit setzt offenbar voraus, dafs die Temperatur aus dem studierten Intervall von  $205^{\circ}$  bis  $339^{\circ}$  C. ( $478^{\circ}$  bis  $612^{\circ}$  abs.) nicht erheblich austritt. Für dieses Intervall lehrt sie, dafs die wahre spez. Wärme pro Mol bei konstantem Drucke dem Wert 7,74 cal. um so näher kommt, so mehr der Druck sinkt und der Wasserdampf sich damit dem Verhalten eines idealen Gases nähert. Versuche von Jones, auf die Lorenz (l. c.) Bezug nimmt, bilden eine (teilweise) Bestätigung der Lorenzschen Angaben.<sup>1)</sup> Eine eingehende Erörterung der spez. Wärme

<sup>1)</sup> Wegen des Vergleiches der Werte von Lorenz mit denen von Jones, welche Carpenter empfiehlt, mufs auf Lorenz' Abhandlung verwiesen werden. Desgleichen wegen der Formel und deren sich daran knüpfenden thermodynamischen Beziehungen (vgl. auch Planck, Thermodynamik, II. Aufl., 1904, S. 123).

Rechnungen  
von Thiesen.

des Wasserdampfes an der Hand der Messungen von Regnault und der zahlreich ausgeführten Bestimmungen über die Schallgeschwindigkeit in Wasserdampf hat Thiesen<sup>1)</sup> angestellt. Seinen Ausführungen entnehmen wir, daß die wahre spez. Wärme des Wasserdampfes bei konstantem sehr kleinem Druck von 0° bis 80° C erheblich fällt. Bei 80° C erreicht sie mit 7,34 pro Mol. ein Minimum und steigt dann wieder, um bei 180° C den Wert 7,92 zu erreichen. Andere Daten fehlen, es sei denn, daß man Winckelmanns Bestimmungen<sup>2)</sup>, der die Wärmeleitfähigkeit von Wasserdampf untersucht hat, anziehen wollte, aus der mit Hilfe der kinetischen Gastheorie auf die Änderung der spez. Wärme mit der Temperatur indirekt geschlossen werden kann. Nach diesen Winckelmannschen Bestimmungen, deren sich Mallard und Le Chatelier bedient haben, sollte die wahre spez. Wärme des Wasserdampfes zwischen 0° und 100° C um 12,7% wachsen, wenn der Druck des Wasserdampfes nur wenige Millimeter beträgt.

Folgerungen für  
unsere Zwecke.

Aus diesem Sachverhalt ist für unsere Zwecke eine wichtige Folgerung zu ziehen. Wir benutzen in unseren Rechnungen für die mittlere spez. Wärme der Gase Ausdrücke der Form  $a + bT$ . Die Ausdrücke haben insofern immer etwas Fiktives, als sie für Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes dem wirklichen Werte keineswegs entsprechen. Sie stellen die spez. Wärme dar, wie sie sein würde, wenn das Gas sein ideales Verhalten bis hinab zum absoluten Nullpunkt behielte. Ihre Grundlage sind Messungen der spez. Wärme bei hoher und bei gewöhnlicher Temperatur. Beide sind dann direkt vergleichbar, wenn die Gase schon bei gewöhnlicher Temperatur sich sehr nahe wie ideale Gase verhalten. Das trifft für die schwer kondensierbaren Gase zu. Beim Wasserdampf liegt dies vollständig anders. Um einen verwendbaren Ausdruck von der einfachen Form  $a + bT$  zu bilden, müßten wir Bestimmungen der spez. Wärme bei ca. 500° C mit solchen bei höherer Temperatur kombinieren, weil der Wasserdampf erst etwa von 500° C aufwärts das fast ideale Verhalten annimmt, welches Luft, Wasserstoff, Kohlenoxyd etc. schon bei gewöhnlicher Temperatur zeigen. Niemand hat indessen Werte der spez. Wärme in der Nähe von 500° bestimmt. Wir besitzen nur die angeführten Daten bei

<sup>1)</sup> Thiesen, Drudes. Ann. 9 (1902) 88.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. IV. (1878) 7.

niedriger Temperatur und dann solche bei sehr hoher Temperatur. Eine für unsere Zwecke brauchbare Verknüpfung derselben verlangt jedenfalls eine Formel, die komplizierter ist als der einfache Ausdruck  $a + b T$ . Einen solchen Ausdruck zu bilden, sind wir aber mangels der experimentellen Daten aufserstande.

Kehren wir zu unserer historischen Betrachtung zurück, so ist zunächst der Bestimmung der spez. Wärme der Kohlensäure zu gedenken. Die spez. Wärme dieses Gases ist von Regnault zwischen  $-30^{\circ}$  und  $+10^{\circ}$ , zwischen  $10^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  und zwischen  $10^{\circ}$  und  $210^{\circ}$  untersucht worden. Regnault fand dafür 0,18427 bzw. 0,20246 bzw. 0,21692 g-cal. pro Gramm. Spätere Versuche, bei denen er den Druck des Gases zwischen 1 und 10 Atm. variierte, ergaben ihm für die mittlere spez. Wärme zwischen  $185^{\circ}$  C. und gewöhnlicher Temperatur keine deutliche Abhängigkeit vom Druck. Die Regnaultschen Versuche bei gewöhnlichem Druck sind von Wiedemann<sup>1)</sup> mit einer veränderten Versuchsanordnung wiederholt worden.

Die spez. Wärme der Kohlensäure bei niedriger Temperatur.

Nach Wüllner (l. c.), der die Daten unter Benutzung eines etwas anderen Wertes für die Einheit der Wärmemenge gemeinsam berechnet, lassen sich Regnaults und Wiedemanns Ergebnisse wie folgt ausdrücken:

	Regnault:	Wiedemann:
$c_p$ (CO <sub>2</sub> ) mittl. spez. Wärme $0-t^{\circ}$ C	8,28 + 0,00596 t	8,56 + 0,005038 t
$c_p$ (CO <sub>2</sub> ) wahre > > bei $t^{\circ}$ C	8,28 + 0,01192 t	8,57 + 0,010076 t

Diese Zahlen haben vornehmlich durch Röntgen<sup>2)</sup>, Müller<sup>3)</sup> und Wüllner<sup>4)</sup> eine Kontrolle erfahren, indem das Verhältnis der spez. Wärmen mit Hilfe verschiedener Methoden bestimmt wurde. Man kann danach nicht zweifeln, daß die spez. Wärme der Kohlensäure bei gewöhnlichem Druck in der Tat in dem behandelten Intervall mit der Temperatur stark steigt. Dagegen ist Regnaults Ergebnis insofern ungenau, als bei stärkeren Drucken bei allen Temperaturen zwischen  $13,2^{\circ}$  und  $114,9^{\circ}$  C. eine Abhängigkeit vom Druck durch Lussana<sup>5)</sup> sicher erwiesen werden konnte. Es hat zunächst etwas Überraschendes, daß die spez. Wärme der Kohlensäure bei konstantem Druck

<sup>1)</sup> Wiedemann, Pogg. Ann. 157, (1876) 1.

<sup>2)</sup> Röntgen, Pogg. Ann. 148, (1873) 580.

<sup>3)</sup> Müller, Wied. Ann. 18, 94.

<sup>4)</sup> Wüllner, Wied. Ann. 4, (1878) 321.

<sup>5)</sup> Fortschritte der Physik für 1896, S. 345 und 1897, S. 331.

von 1 Atm. mit steigender Temperatur wächst, während die des Wasserdampfes nach Lorenz' Beobachtung bei wenig höheren Drucken dabei fällt. Die Erscheinung wird verständlicher, wenn wir beachten, daß dasselbe Fallen der spez. Wärmen mit steigender Temperatur bei der Kohlensäure von Lussana bei Drucken von mehr als 54 Atm. konstatiert worden ist. Bei niedrigen Drucken findet nach ihm erst ein Fallen und dann wieder ein Ansteigen der spez. Wärme der Kohlensäure statt. Auch bei diesem Gas, dessen kritische Temperatur bei  $32,5^{\circ}$  C liegt, ist die spez. Wärme bei gewöhnlicher und wenig erhöhter Temperatur danach nur mit Vorbehalt mit den bei hoher Temperatur gefundenen Werten zu verknüpfen. Hier ist indessen die zwischen den extremen Temperaturen klaffende Lücke in den Bestimmungen durch eine Untersuchung von Holborn und Austin in allerjüngster Zeit geschlossen worden. Die Mitteilung der erst in vorläufiger Form beschriebenen Ergebnisse wird in der sechsten Vorlesung Platz finden.

Die spezifischen  
Wärmen  
bei hoher  
Temperatur.

Was nun die Verhältnisse bei hohen Temperaturen anlangt, so haben sich zunächst Mallard und Le Chatelier mit den spez. Wärmen bei konstantem Volumen befaßt. Sie explodierten Gase in geschlossenen Räumen und beobachteten die auftretenden Drucke.<sup>1)</sup> Daraus liefs sich auf Grund des Gesetzes

$$pv = RT$$

<sup>1)</sup> Berthelot und Vieille (Ann. Chim. Phys. 4 [1885] 13) haben gleichartige Versuche angestellt, aber statt der auftretenden statischen Drucke die Beschleunigungen beobachtet, welche ein Stempel unter der Wirkung der Explosion erlitt. Das Verfahren stammt von Vieille (Compt. Rend. 95, 1280; 96, 16, 1018, 1358). Sie haben durchweg so hohe Temperaturen angewandt, daß Dissoziation eintrat. Sie erhielten damit »scheinbare« spezifische Wärmen, d. h. Werte, welche durch die Dissoziationswärme beeinflusst waren, wie sie auch z. B. beim Essigsäuredampf- und beim Stickstoffdioxyd (Berthelot und Ogier, Ann. Chim. Phys. [5] 30 [1882] 382) erhalten werden, wenn man die spez. Wärme dieser Stoffe bei Temperaturen untersucht, bei denen ihr Molekulargewicht anormal ist. Bei der Erörterung der Bodensteinschen Jodwasserstoffversuche haben wir eine Andeutung solchen Verhaltens kennen gelernt. Die Berechnung der wirklichen spez. Wärmen aus diesen »scheinbaren« Werten besitzt wohl kaum eine genügende Verlässlichkeit. Le Chatelier hat von diesen Werten keinen näheren Gebrauch gemacht als er wenige Jahre nach ihrer Publikation die Dissoziationsverhältnisse der Kohlensäure in demselben Temperaturgebiet theoretisch untersuchte.

die mittlere spez. Wärme zwischen gewöhnlicher und Explosions-temperatur rechnen. Wir kommen später auf diese Versuche zurück. Hier wird genügen, daß Mallard und Le Chatelier danach die Exponentialformel

$$c_v = 4,33 (T \cdot 10^{-2})^{0,367}$$

für die spez. Wärme der Kohlensäure bei konstantem Volumen empfehlen. Später haben sie sich einer einfachen linearen Form zugewandt.

Für den Wasserdampf erhielten sie folgende Werte der mittleren spez. Wärme zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $t^\circ\text{C}$ :

$$\begin{array}{ccc} t^\circ = 3360 & 3380 & 3320 \\ c_v = 16,5 & 16,2 & 17,1. \end{array}$$

Sie bilden

$$c_{v(0^\circ, t^\circ\text{C})} = 5,61 + 3,28 \cdot 10^{-3} t.$$

Hier war mit ihren Beobachtungen bei ca.  $3350^\circ$  nur die einzige Zahl Regnaults vergleichbar, so daß für eine andere als eine lineare Funktion keinerlei Anhalt gegeben war. Auch paste Winckelmanns früher angezogene Wärmeleitungsbestimmung und die daraus gezogene Folgerung zu ihrer Formel, womit freilich für deren Richtigkeit wenig bewiesen war.

Zur Kontrolle ihrer Formeln benutzten Mallard und Le Chatelier drei Bestimmungen über die spez. Wärme von Gemengen aus Kohlensäure und Wasserdampf. Sie nehmen nämlich den eben angegebenen Ausdruck für Wasserdampf als richtig, berechnen mit Hilfe desselben die spez. Wärme der Kohlensäure aus den an dem Gemenge von Kohlensäure und Wasserdampf gemachten Druckbeobachtungen und vergleichen mit dem Rechen-ergebnis den aus der Exponentialformel für Kohlensäure erfließenden Wert. Die Daten sind:

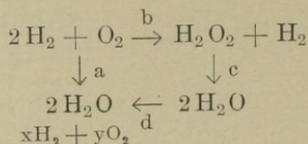
$t$	$c_v(\text{H}_2\text{O})$ ( $0^\circ, t^\circ$ )	$c_v(\text{CO}_2)$ ( $0^\circ, t^\circ$ )	$c_v(\text{CO}_2)$ nach Eponential-Formel
2100 $^\circ$	12,3	14,4	13,8
1540	10,6	11,6	12,6
1280	9,7	11,3	11,8

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, leidlich gut. Die Abweichungen betragen 5% bis 8%.

Bei den Bestimmungen von Mallard und Le Chatelier ist vorausgesetzt, daß im Explosionsmomente vollständige Verbrennung eintritt. Sollte dies nicht der Fall sein, sondern starke Dissoziation stattfinden, so werden die Zahlen unbrauchbar,

Das Hinaus-  
schießen der  
Explosion über  
das Gleich-  
gewicht.

weil die Verbrennungswärme nicht den angenommenen Betrag hat. Die spez. Wärme erscheint dann viel zu hoch. Einen illustrierenden Fall haben wir bei niedriger Temperatur beim Stickstofftetroxyd. Dieses Gas ( $N_2O_4$ ) dissoziiert beim Erwärmen in  $2NO_2$ , und die Wärmeänderung, welche diesen Vorgang begleitet, täuscht bei den Bestimmungen der spez. Wärme einen völlig irrigen Wert vor. Die Vermutung, daß Dissoziation stattfindet, läßt sich aber bei der Explosionsmethode am Ergebnis prüfen. Die Druckänderungen nach der Explosion verlaufen anders, wenn Dissoziation stattfindet, als wenn sie ausbleibt. Mallard und Le Châteliers Versuche lehren nun das seltsame Resultat, daß Wasserstoff und Sauerstoff sich noch bei  $3500^\circ C$  vollständig vereinigen. Genauere Prüfung ergibt, daß bei dieser Temperatur eine vollständige Vereinigung im Gleichgewichte undenkbar ist. Das Gleichgewicht wird also überschossen oder, besser gesagt, umgangen. Wir können uns vorstellen, daß die Wasserbildung nicht auf dem Wege *a*, sondern auf dem Wege *b*, *c*, *d* erfolgt.



Geht der Vorgang ungemein rasch, so ist denkbar, daß er nur die Stufen *b* und *c*, aber nicht *d* zu durchlaufen Zeit findet, so daß undissoziiertes Wasser entsteht, während bei längerer Dauer des Erhitzens, ebenso wie auf dem direkten Wege *a*, freier Wasserstoff und Sauerstoff neben Wasser gar nicht fehlen könnten. Vielleicht wird dieser seltsame Sachverhalt durch ein Bild deutlicher. Wasser läuft in einem Bache freiwillig in einen Talkessel hinab, aber nicht den gegenüberliegenden Abhang hinauf. Es kann aber auf den gegenüberliegenden Abhang gelangen, wenn es um den Talschluf herumläuft. Dazu ist nur erforderlich, daß auf diesem Umwege überall ein gewisses Gefälle besteht, womit zugleich gesagt ist, daß der gegenüberliegende Talrand niedriger sein muß. Das Wasser kommt also der stabilen Gleichgewichtslage auf der Talsohle näher, indem es diesen Umweg macht. Es verliert dabei einen Teil seiner Arbeitsfähigkeit, die hier durch die Lageenergie gegeben ist. Den Rest verliert es, indem es dann von der gegenüberliegenden Seite ins Tal hinabfließt. Ob der Umweg oder der direkte Weg eingeschlagen wird, ist beim Wasser

wie bei der chemischen Reaktion eine Frage, die von den Widerständen auf beiden Wegen oder, wie wir im chemischen Falle sagen, von den Reaktionsgeschwindigkeiten abhängt. Dafs als primäres Produkt der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nicht Wasser, sondern Hydroperoxyd entsteht, wird durch Versuche von M. Traube und von C. Engler<sup>1)</sup> bestätigt.

Bei der Kohlensäure fand sich ein ähnlicher Sachverhalt nicht, vielmehr wurde schon unter 2000° C merkliche Dissoziation beobachtet. Mallard und Le Chatelier schätzen sie bei 2000° C unter 6 Atm. Druck zu weniger als 5%. Um die Dissoziationseinflüsse sicher auszuschalten, wandten sich Mallard und Le Chatelier einer neuen Bestimmungsmethode zu, indem sie Versuche von Sarreau und Vieille mit dem Zerquetschungsmanometer zum Ausgangspunkt nahmen. Das Zerquetschungsmanometer ist eine Art Explosionsbombe, in der Sprengstoffe zur Explosion gebracht werden. Der dabei ausgeübte, nach Tausenden von Atmosphären zählende Druck staucht einen Kupferzylinder, welcher passend in einer Öffnung der Bombenwand angeordnet ist<sup>2)</sup>. An anderen gleichartigen Kupferzylindern bestimmt man denjenigen Druck, der eine gleich grofse Stauchung bewirkt, mittels einer Kompressionsmaschine. Damit erhält man den Gasdruck, der bei der Sprengstoffexplosion auftritt. Aus der Natur und Menge des Sprengstoffes ergibt sich die bei der Explosion entwickelte Wärme sowie die Masse und chemische Beschaffenheit der gasförmigen Verbrennungsprodukte. Letztere gelangen also in einem bekannten Volumen, durch Zufuhr einer bekannten Wärmemenge auf einen beobachtbaren Druck. Daraus ergibt sich mit Hilfe der Gasgesetze die spez. Wärme bei konstantem Volumen. Die Methode hat den Vorteil, dafs die enormen Drucke Dissoziationserscheinungen hindern, die bei geringerem Druck auftreten und die Daten trüben können, indem sie die Reaktion bei hoher Temperatur unvollständig machen. Mallard und Le Chatelier berechneten auf diese Art für die mittlere spez. Wärme pro Mol bei konstantem Volumen

$$\text{Permanente Gase} = 4,76 + 0,00122 t$$

$$\text{Wasserdampf} \dots = 5,78 + 0,00286 t$$

$$\text{Kohlensäure} \dots = 6,5 + 0,00387 t.$$

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 33 (1900) 1110. Nernst, Z. phys. Chemie 46 (1903) 720.

<sup>2)</sup> Beschreibung und Abbildung in der sechsten Vorlesung.

In neuerer Zeit hat dann Langen<sup>1)</sup> die spez. Wärmen der Gase wieder nach der ursprünglichen Methode von Mallard und Le Chatelier bestimmt und gefunden:

Permanente Gase	$4,8 + 6,0 \cdot t \cdot 10^{-4}$
Wasserdampf . .	$5,9 + 2,15 \cdot t \cdot 10^{-3}$
Kohlensäure . . .	$6,7 + 2,6 \cdot t \cdot 10^{-3}$

Alle seine Werte bedeuten mittlere spez. Wärme zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $t^{\circ}\text{C}$  bei konstantem Volumen. Sie gelten speziell für ein Temperaturintervall von  $1300^{\circ}$  bis  $1700^{\circ}$ , entsprechen in diesem Bereich den beobachteten Drucken mit guter Genauigkeit und sind bis  $2000^{\circ}$  mit Fehlern von höchstens 3% behaftet.

Die Berechnung der Langenschen Versuchsexplosionen hat durch Schreiber<sup>2)</sup> eine Kritik erfahren. Langen gewinnt nämlich unmittelbar aus seinen Beobachtungen für die mittlere spez. Wärme bekannter Gemenge aus Kohlensäure, Wasserdampf und permanenten Gasen zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $1300^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  und  $1500^{\circ}\text{C}$  und  $0^{\circ}\text{C}$  und  $1700^{\circ}\text{C}$  drei lineare Gleichungen. Da nun die mittleren spez. Wärmen der drei Bestandteile (1. permanente Gase, 2. Wasserdampf, 3. Kohlensäure) die drei Unbekannten sind, so ist es möglich, sie aus den drei linearen Gleichungen direkt zu berechnen. Schreiber erhält so:

Permanente Gase	$4,879 + 0,00053 \ t$
Wasserdampf . .	$7,456 + 0,001165 \ t$
Kohlensäure . . .	$7,771 + 0,00189 \ t$

Langens eigene Berechnung hingegen geht von der Annahme aus, daß die mittlere spez. Wärme der permanenten Gase von Mallard und Le Chatelier bei ihren Explosionsversuchen mit

$$c_v = 4,8 + 0,0006 \ t$$

richtig bestimmt sei, und führt auf Grund dieser Annahme zu den oben gegebenen Werten.

Aus Schreibers kritischen Ausführungen wird klar, daß die mittlere spez. Wärme des Wasserdampfes zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $1300^{\circ}$  bzw.  $1700^{\circ}\text{C}$  von Langen relativ unsicher bestimmt ist.

Wenn wir schließlic anführen, daß die Werte für die mittlere spez. Wärme der permanenten Gase bei hohen Temperaturen dadurch eine Kontrolle erfahren haben, daß Stevens

<sup>1)</sup> Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 8. Berlin 1903.

<sup>2)</sup> Dinglers polytechn. Journ. 318 (1903) 433.

mit dem akustischen Thermometer von Quincke bei hohen Temperaturen in Luft das Verhältnis der wahren spez. Wärme bei konstantem Drucke zu der wahren spez. Wärme bei konstantem Volumen feststellte, und wenn wir anmerken, daß der von ihm gefundene Wert dieses Verhältnisses  $\alpha = 1,34 \pm 0,01$  mit den Werten harmoniert<sup>1)</sup>, die nach Mallard und Le Chatelier, sowie Langen und Schreber sich berechnen, während die Übereinstimmung mit dem Werte, den Mallard und Le Chatelier aus den zerquetschungsmanometrischen Daten rechnen, mangelhaft ist, so bleiben weitere Resultate nicht mehr zu berichten.

Wir nehmen nunmehr eine Zusammenstellung vor, in welcher wir noch einige Ausdrücke nachtragen.

Zusammen-  
stellung der  
Werte der  
spez. Wärmen.

Wir führen für die Kohlensäure an:

1.  $c_v = 4,33 (T \cdot 10^{-2})^{0,367}$  nach Mallard und Le Chatelier (Explosionsmethode). Grundlage: Explosionsdrucke bei Gasexplosionen, die mit der Temperatur  $2000^{\circ} \text{C}$  verknüpft waren, und Regnaults Zahlen.

2.  $c_v = 6,7 + 2,6 \cdot t \cdot 10^{-3}$  nach Langen. Grundlage: Explosionsdrucke bei  $1300^{\circ}$ ,  $1500^{\circ}$ ,  $1700^{\circ}$ .

3.  $c_v = 7,771 + 0,00189 t$  nach Schreber. Grundlage: Langens sub 2) genannte Versuche.

4.  $c_v = 6,5 + 0,00387 t$  nach Mallard und Le Chatelier. Grundlage: Versuche mit dem Zerquetschungsmanometer.

5. Schliesslich ist anzufügen, daß Le Chatelier<sup>2)</sup> sich später entschlossen hat, alle spez. Wärmen auf Grund der Vorstellung zu formulieren, daß die spez. Wärme der Gase bei konstantem Drucke gegen den absoluten Nullpunkt hin zum Werte 6,5 pro Mol konvergiert. Die Werte, die er danach für die mittlere spez. Wärme bei konstantem Druck für die wahrscheinlichsten ansieht, sind

permanente Gase	=	6,5 + 0,0006 T
Wasserdampf	=	6,5 + 0,0029 T
Kohlensäure	=	6,5 + 0,0037 T.

<sup>1)</sup> Methode und Kritik des Ergebnisses durch Kalähne siehe in der sechsten Vorlesung.

<sup>2)</sup> Compt. Rend. 104 (1887) 1780 und cours de chimie industrielle. Dies sind die Werte, welche Herr v. Jüptner (Z. anorg. Chem. 38 (1904) 63) benutzt.

Für Wasserdampf haben wir folgende Formeln:

- a)  $c_v = 5,61 + 3,28 \cdot t \cdot 10^{-3}$  nach Mallard und Le Chatelier. Grundlage: Explosionsbeobachtungen bei ca. 3350°. Regnaults Zahl für 120°—220°. Kontrolle durch Explosionsversuche mit Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff unter Zugrundelegung von Formel 1 für CO<sub>2</sub>.
- b)  $c_v = 5,78 + 2,86 \cdot t \cdot 10^{-3}$  nach Mallard und Le Chatelier. Grundlage: Beobachtungen mit dem Zerquetschungsmanometer.
- c)  $c_v = 7,456 + 0,001165 t$  nach Schreiber. Grundlage: Langens Versuche.
- d)  $c_v = 5,9 + 2,15 t \cdot 10^{-3}$  nach Langen. Grundlage: Explosionen bei 1300°, 1500°, 1700° C.

Da es nun für unsere Wassergasbetrachtungen auf die Differenz der mittleren spez. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf ankommt, so wollen wir diese Formeln benutzen, um die Werte dieser Differenz für eine Anzahl Temperaturen zu berechnen. Wir wollen ferner statt der Celsiusgrade die absoluten Temperaturen einführen.

Wir wählen zunächst Langens Werte für konstantes Volumen<sup>1)</sup>:

$$\begin{array}{r} c_v \text{CO}_2 = 5,280 + 2,6 \cdot 10^{-3} T \\ c_v \text{H}_2\text{O} = 4,726 + 2,15 \cdot 10^{-3} T \\ \hline c_v \text{CO}_2 - c_v \text{H}_2\text{O} = 0,554 + 0,45 \cdot 10^{-3} T. \end{array}$$

Damit wird  $c_v \text{CO}_2 - c_v \text{H}_2\text{O}$  im Intervall von 0° abs. bis T gleich:

°C =	1227	1427	1627	1827
T	1500	1700	1900	2100
cal.	+ 1,23	+ 1,34	+ 1,40	+ 1,50.

Wir wählen zweitens Schreibers Daten für konstantes Volumen:

$$\begin{array}{r} c_v \text{CO}_2 = 6,739 + 0,00189 T \\ c_v \text{H}_2\text{O} = 6,82 + 0,001165 T \\ \hline c_v \text{CO}_2 - c_v \text{H}_2\text{O} = -0,081 + 0,000725 T. \end{array}$$

<sup>1)</sup> Die Umrechnung erfolgt nach folgendem Beispiel:  
Langen gibt

daraus folgt  $c_v \text{CO}_2$  (zwischen 0 und  $t$ ) =  $6,7 + 0,0026 t$ ,

daraus  $c_v \text{CO}_2$  (wahr bei  $t$ ) =  $6,7 + 0,0052 t$ ,

$c_v \text{CO}_2$  (wahr bei  $T$ ) =  $6,7 + 0,0052 (T - 273) = 5,28 + 0,0052 T$ ,

daraus  $c_v \text{CO}_2$  (zwischen 0 und  $T$ ) =  $5,28 + 0,0026 T$ .

Damit wird  $c_v \text{CO}_2 - c_v \text{H}_2\text{O}$  im Intervall von  $0^\circ$  abs. bis  $T$  gleich:

$0^\circ \text{C}$	1227	1427	1627	1827
$T$	1500	1700	1900	2100
cal.	+1,00	+1,15	+1,30	+1,44

Wir wählen drittens die Werte von Mallard und Le Chatelier nach der Methode des Zerquetschungsmanometers

$$c_v \text{CO}_2 = 4,39 + 0,00387 T$$

$$c_v \text{H}_2\text{O} = 4,22 + 0,00286 T$$

---


$$c_v \text{CO}_2 - c_v \text{H}_2\text{O} = 0,1685 + 0,00101 T.$$

Damit wird  $c_v \text{CO}_2 - c_v \text{H}_2\text{O}$  im Intervall von  $0^\circ$  abs. bis  $T$  gleich:

$0^\circ \text{C}$	1227	1427	1627	1827
$T$	1500	1700	1900	2100
cal.	+1,684	+1,886	+2,088	+2,289.

Wir wollen danach zu Hoitsemas Behandlung des Wassergasgleichgewichtes zurückkehren. Hoitsema greift aus den Formeln für die Abhängigkeit der spez. Wärme der Gase von der Temperatur zunächst diejenigen heraus, welche Mallard und Le Chatelier aus den Versuchen mit dem Zerquetschungsmanometer gerechnet haben und nimmt sie für richtig. Mit ihrer Hilfe berechnet sich der Unterschied der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe bei der Wassergasreaktion leicht zu

$$6,5 + 0,00387 t$$

$$5,78 + 0,00286 t$$

---


$$0,72 + 0,00101 t.$$

Hoitsemas  
Betrachtungen  
über das  
Wassergas-  
gleichgewicht.

Damit gelangt man mit Hilfe von Berthelots Wert für die Wärmetönung bei  $18^\circ \text{C}$  zu dem Ausdrucke:

$$Q_t = -10111 + 0,72 t + 0,00101 t^2,$$

oder mit Einführung absoluter Temperaturen:

$$Q_T = -10232 + 0,1685 T + 0,00101 T^2.$$

Hoitsema stellt fest, daß danach die Wärmetönung der Wassergasreaktion bei  $2825^\circ \text{C}$  Null werden muß, wie man leicht erkennt, wenn man den Wert  $(2825 + 273)$  für  $T$  in die eben gegebene Gleichung einführt. Hoitsema überlegt nun, daß die Gleichgewichtskonstante an der Stelle ein Maximum werden muß, an der die Wärmetönung der Reaktion durch Null geht. Dies folgt aus unserer früheren Gleichung (s. S. 64):

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}.$$

Denn nach dieser Gleichung wird ein Zuwachs  $d \ln K$  solange einen Zuwachs der Temperatur  $dT$  begleiten, als  $Q$  einen negativen Wert hat. Danach aber, wenn das Vorzeichen von  $Q$  bei weiterer Temperatursteigerung das entgegengesetzte wird, muß  $d \ln K$  negativ und mithin die Gleichgewichtskonstante kleiner werden. Hoitsema findet nun, daß das Zusammensetzungsverhältnis der bei Horstmanns Versuchen über die Explosion von Kohlenoxydwasserstoff mit unzureichendem Sauerstoff entstehenden Gase ein Maximum

$$\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}} = 6,25$$

erkennen läßt. Er berechnet weiter mit Hilfe der angeführten spez. Wärmen und mit Hilfe der bekannten Verbrennungswärmen von Kohlenoxyd und Wasserstoff, auf welcher Temperatur sich die Gase bei Horstmanns Versuchen in den Fällen befunden haben mögen, in denen ihr Zusammensetzungsverhältnis diesen maximalen Wert aufweist. Das Resultat ist, daß sich eine Temperatur von  $2700^\circ \text{C}$  ergibt, die dem Werte von  $2825^\circ \text{C}$  offenbar sehr nahe liegt.

Luggins Betrachtungen über das Wassergasgleichgewicht.

Das Ergebnis der Rechnung, welches hier ausführlich dargestellt ist, weil es eine große Rolle in der weiteren Bearbeitung der Frage gespielt hat, scheint beim ersten Anblick geeignet, die Frage nach der Lage des Wassergasgleichgewichtes bei allen Temperaturen zu erledigen.

Wenden wir nämlich unsere Formel an

$$A = Q_0 - \sigma' T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \ln \frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}} + \text{konst. } T,$$

so ergibt sich mit leichter Umformung für den Fall des Gleichgewichtes, wo  $A = \text{Null}$  und  $\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}}$  gleich  $K$  ist:

$$0 = \frac{Q_0}{RT} - \frac{\sigma'}{R} \ln T - \frac{\sigma''}{R} T - \ln K + k'.$$

Die Konstante  $k'$  hat den Wert  $\frac{\text{konst.}}{R}$ .

Führen wir schließlich dekadische Logarithmen ein, so erhalten wir ( $\ln = 2,3 \log^{10}$ ).

$$\log^{10} K = \frac{Q_0}{2,3 \cdot R \cdot T} - \frac{\sigma'}{R} \log^{10} T - \frac{\sigma''}{2,3R} T + k''.$$

Hier ist  $k''$  gleich  $\frac{\text{konst.}}{2,3 \cdot R}$ . Mit Einführung der numerischen Werte ergibt sich:

$$\log^{10} K = -\frac{10232}{2,3 \cdot R \cdot T} - \frac{0,1685}{R} \log^{10} T - \frac{0,00101}{2,3 \cdot R} T + k''.$$

Man sieht sofort, daß man die Konstante  $k''$  ohne weiteres berechnen kann, wenn feststeht, daß die Gleichgewichtskonstante  $K$  für  $T = 2825 + 273$  den Wert 6,25 besitzt.

Diese Überlegung<sup>1)</sup>, welche Luggin angestellt hat, führt (mit  $R$  rund = 2 gesetzt) zu:

$$\log^{10} K = -\frac{2232}{T} - 0,08463 \log^{10} T - 0,0002203 T + 2,4943.$$

Gehen wir auf unsere Hauptformel zurück, so können wir diese danach schreiben:

$$A = -10232 - 0,1685 T \ln T - 0,00101 T^2 - RT \ln \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{CO}}}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{CO}_2}} + 10,725 T.$$

Betrachten wir nun aber die Grundlage kritisch, so treten uns eine Reihe schwerwiegender Bedenken entgegen. In erster Linie hängt die Richtigkeit der Überlegung offenbar ganz von der Genauigkeit ab, mit der die spez. Wärmen, die Mallard und Le Chatelier in geschilderter Weise gewonnen haben, der Wahrheit entsprechen und zwar in doppelter Weise. Wenn nämlich die spez. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf einzeln nur ein wenig anders sind, so wird ihre an sich kleine Differenz leicht schon erheblich von dem Wert  $0,1685 + 0,00101 T$  verschieden sein. Eine kleine Verschiedenheit des zweiten Gliedes (d. i.  $0,00101 T$ ) genügt aber, um für jene Temperatur bei der  $Q$  gleich Null wird, eine ganz andere Zahl zu liefern. Ein Beispiel wird dies erläutern.

Kritik von  
Hoitsemas  
Betrachtungen.

Nimmt man die Werte von Langen bei allen Temperaturen als gültig, so wird die Differenz der spez. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf  $0,554 + 0,00045 T$ . Man erhält dann bei gleichartiger Entwicklung

$$Q_T = -10298 + 0,554 T + 0,00045 T^2$$

und  $Q$  ergibt sich erst bei ca.  $4000^\circ \text{C}$ , also bei einer mehr als  $1000^\circ$  höheren Temperatur als Null.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. (1898) 713.

Die Werte der spez. Wärmen bestimmen zweitens die Temperatur, welche sich für die Gasmischung im Explosionsmoment auf Grund der Wärmetönungen für Kohlenoxyd- und Wasserstoffverbrennung berechnet. Hierbei kommt nicht die Differenz, sondern die Summe der spez. Wärmen in Betracht. Eine Ungenauigkeit der Differenz bedingt keineswegs eine merkliche Ungenauigkeit der Summe und umgekehrt. Die Übereinstimmung der Temperaturen, die Hoitsema für das Maximum einerseits aus der Wärmetönung, andererseits aus Horstmanns Gasanalysen ableitet, ist also ebenso unsicher wie die Temperatur bei der die Wärmetönung Null wird.

Die andere Grundlage des Hoitsemaschen Wertes ist die Zahl 6,25 für den maximalen Wert, welchen das Verhältnis

$$\frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = K$$

bei den Explosionsversuchen erreicht. Die Rechnung von Hoitsema kann nur richtig sein, wenn dieses Verhältnis, nachdem es sich bei nahezu 3000° im Explosionsmoment eingestellt hat, beim Abkühlen erhalten bleibt. Es ist aber unwahrscheinlich, daß diese Abkühlung plötzlich genug erfolgen sollte, um die bei jener höchsten Temperatur erreichte Gaszusammensetzung zu stabilisieren.

Hoitsema selbst beachtet, daß Macnab und Ristori über die bei der Explosion von Sprengstoffen auftretenden Gase, welche aus Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff und Wasserdampf bestehen, Versuche gemacht haben, welche mit Horstmanns Ergebnis nicht stimmen, und nur mit Hilfe der Annahme damit zu vereinigen sind, daß bei Macnab und Ristori die Gase während der Abkühlung noch weiter reagierten. Es ist aber noch weiter darauf zu verweisen, daß die Wiederholung und Variation von Horstmanns Experimenten durch Bötsch<sup>1)</sup> und vornehmlich durch Dixon<sup>2)</sup> Ergebnisse gezeigt hat, welche mit denen von Horstmann vorerst gar nicht zu vereinigen sind und die Vermutung erwecken, daß hier ein Einfluß der Gefäßwandung auf das Resultat des Explosionsvorganges besteht, der dessen Verwertung für Gleichgewichtsrechnungen ausschließt.

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 210 (1881) 207.

<sup>2)</sup> Philos. Trans. Roy. Soc. 175 (1884) 618.

Im Hinblick auf diese Überlegungen muß es nun zunächst sehr überraschen, daß die von Luggin auf Hoitsemas Rechnung basierte Formel

Versuche von  
Harries.

$$\log^{10} K = -\frac{2232}{T} - 0,08463 \log^{10} T - 0,0002203 T + 2,4943$$

sich gut Beobachtungen von Harries<sup>1)</sup> anpaßt, die Luggin zur Prüfung des Ausdruckes verwenden konnte. Harries hatte auf Veranlassung von H. Bunte Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet und die Zusammensetzung des entstehenden Gemenges von Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd bestimmt. Unveränderter Wasserdampf bildete den vierten Bestandteil des Gemenges. Die Ergebnisse von Harries, berechnet von Luggin, sind die folgenden:

t°C	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Gasstrom Liter-Sek.	K beobachtet	K berechnet Luggin
674	8,41	0,63	3,84	87,12	0,9	1,70	0,49
758	22,28	2,67	9,23	65,82	1,8	0,85	0,70
838	28,68	6,04	11,29	54,09	3,66	1,01	0,98
838	32,77	7,96	12,11	47,15	3,28	0,94	0,98
861	36,48	11,01	13,33	39,18	5,3	0,89	1,07
954	44,43	32,70	5,66	17,21	6,3	2,25	1,41
1010	47,30	48,20	1,45	3,02	6,15	2,12	1,65
1060	48,84	46,31	1,25	3,68	9,8	2,78	1,88
1125	50,73	48,34	0,60	0,303	11,3	0,48	2,11

Aus den mitgeteilten Gaszusammensetzungen ist zunächst das Verhältnis  $\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = K$  berechnet. Daneben sind die Werte von  $K$  gestellt, die sich für die bezüglichen Temperaturen nach der Lugginschen Gleichung ableiten.

Unternommen, um festzustellen, wie Wasserdampf auf glühende Kohle wirkt, ausgeführt mit einer Versuchsanordnung, bei der die Konstanz der Temperatur wie ihre Messung schlecht verbürgt war, weisen diese Versuche doch mit Ausnahme weniger eine überraschende Annäherung zwischen den Werten  $\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$  und den von Luggin abgeleiteten  $K$ -Werten auf.

Um die Gleichgewichtskonstante genauer festzulegen, unternahm dann Boudouard Experimente, bei denen er Kohlensäure und Wasserstoff in ein evakuiertes heißes Gefäß brachte,

Versuche von  
Boudouard.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. und Wasserversorg. (1894) 82.

in dem sich Platin als Kontaksubstanz befand. Nach längerem Erhitzen wurden die Gase herausgesogen und die Zusammensetzung bestimmt. Die Ergebnisse sind vollständig unverwendbar ausgefallen. Denn die Gaszusammensetzung vor und nach dem Versuch befriedigte nicht die stöchiometrische Gleichung der Reaktion. Wante Boudouard z. B. ein Gemenge von 51%  $\text{CO}_2$  und 49%  $\text{H}_2$  an, so mußte nach dem Versuch  $\text{CO} + \text{CO}_2$  wieder 51% und  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  wieder 49% nach der Reaktionsgleichung betragen. Statt dessen fand er z. B. für  $\text{CO} + \text{CO}_2$  60,2% und für  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  39,8%. Hahn hat gegen Boudouards Versuche noch andere zutreffende Einwendungen vorgebracht. Danach erfuhr der Gegenstand durch Hahn (Z. f. phys. Chemie 44, 513 und 48, 735) eine sorgfältige Bearbeitung.

Versuche von  
Hahn.

Hahn leitete über Platin als Kontaksubstanz einerseits Kohlendioxid und Wasserstoff, andererseits Kohlenoxyd und Wasserdampf. Die Werte für das Gleichgewicht, die er im ersten Fall erhielt, sind unter a), die im zweiten Fall gefundenen unter b) verzeichnet. Die Berechnung ist von Hahn in zweierlei Weise geführt; einmal mit dem Ausdruck von Luggin, dann mit demselben Ausdruck, in welchem lediglich die thermodynamisch unbestimmte Konstante die kleine Änderung von 2,4943 in 2,5084 erfahren hat.

$t$	$T$	$a$	$b$	Mittel	$K$ berechnet mit	
					2,4943	2,5084
686	959	0,534	—	—	0,505	0,522
786	1059	0,872	0,808	0,840	0,790	0,851
886	1159	1,208	1,186	1,197	1,133	1,170
986	1209	1,596	1,545	1,571	1,520	(1,570)
1005	1278	1,62	—	—	1,597	1,650
1086	1359	—	1,96	—	1,938	2,002
1205	1478	2,126	—	—	2,457	2,538
1405	1678	2,49	—	—	3,320	3,433

In dem Intervall zwischen  $686^\circ$  und  $1086^\circ \text{C}$  stimmen Hahns Versuche überraschend gut mit Hoitsema-Luggins Kurve. Die beiden Werte von  $1205^\circ$  und  $1405^\circ$  fallen aus der Reihe heraus. Hahn hat später eine andere Berechnung versucht, um diese Werte verständlich zu machen. Er benutzt Le Chateliers Vorstellung, nach der alle Gase denselben Wert 6,5 der spez. Wärme bei konstantem Druck beim absoluten Nullpunkt aufweisen; er benutzt ferner ebenso wie Le Chatelier die Annahme, daß sich die spez. Wärmen bei beliebiger Temperatur

näherungsweise in der linearen Form  $6,5 + xT$  darstellen lassen, wählt aber andere Werte für  $x$  als Le Chatelier selbst. Er setzt nämlich für die mittlere spez. Wärme der Kohlensäure bei konstantem Druck zwischen 0 und  $T$  pro Mol  $6,5 + 0,0042 T$  und für die gleiche GröÙe beim Wasserdampf  $6,5 + 0,0024 T$ . Le Chatelier selbst nimmt für die Kohlensäure  $6,5 + 0,0037 T$  und für den Wasserdampf  $6,5 + 0,0029 T$ , wie wir früher sahen. Die anscheinend geringfügige Änderung Hahns an Le Chateliers Werten bedeutet, daß die Differenz der spez. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf völlig abweichend herauskommt<sup>1)</sup>, nämlich zu  $0,0018 T$  statt zu  $0,0008 T$ . Hahn hat eine Motivierung seines Vorgehens durch den Vergleich seiner Werte für die spez. Wärmen mit den Beobachtungen dieser GröÙe bei hohen Temperaturen nicht versucht. Er hat sich begnügt, festzustellen, daß die Beobachtungen, die er bei  $1205^{\circ}$  und  $1405^{\circ}$  über das Gleichgewicht gemacht hat, weniger falsch erscheinen, wenn er die angeführten Annahmen über die spez. Wärmen und die daraus fließende Formel

$$\log K = -\frac{2226}{T} - 0,0003909 T + 2,4506$$

zur Berechnung benutzt. Er erhält so:

ber. $K$	0,57	0,86	1,19	1,55	1,62	1,91	2,33	2,94
gef. $K$	0,53	0,84	1,20	1,57	(1,62)	1,96	2,13	2,49
$^{\circ}\text{C}$	686	786	886	986	1005	1086	1205	1405.

Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung bei  $1205^{\circ}$  und  $1405^{\circ}\text{C}$  liefert Hahns Annahme offenbar nicht. Man wird deshalb fragen, ob diese Werte von Hahn nicht eine andere Erklärung finden. Haber und Richardt sowie Allner,

Hahns Ergebnisse bei  $1205^{\circ}$  u.  $1405^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Besonders anschaulich wird dies, wenn man die Werte  $c_{(p)}\text{CO}_2 - c_{(p)}\text{H}_2\text{O}$  berechnet, wie wir dies früher (S. 117) getan haben. Nach Le Chatelier ist dieser Wert gleich  $0,0008 T$ , nach Hahn  $0,0018 T$ . Setzen wir, wie früher:

$t =$	1227	1427	1627	1827
$T =$	1500	1700	1900	2100,

so erhalten wir:

Le Chatelier	+ 1,2	+ 1,36	+ 1,52	+ 1,68
Hahn	+ 2,7	+ 3,06	+ 3,42	+ 3,78.

Während die Differenzen nach Le Chatelier sich durchaus denen von Langen, Schreiber und Mallard und Le Chatelier anschließen, sind Hahns Werte der Differenz erheblich anders und durch keinerlei Beobachtung gestützt.

Einstellungs-  
geschwindigkeit  
des Wassergas-  
gleichgewichts.

der ihre Untersuchung fortsetzte, haben untersucht, wie rasch sich die Zusammensetzung einer im Wassergasgleichgewicht befindlichen Gasmasse mit der Temperatur ändert, wenn man sie ohne Berührung mit festen Wänden abkühlt. Sie fanden, daß sich bei einer Temperaturabnahme von mittlerer Geschwindigkeit oberhalb  $1600^{\circ}$  C die Einstellung des Wassergasgleichgewichts rapid vollzieht; unterhalb  $1600^{\circ}$  ist die Einstellungsgeschwindigkeit unzureichend. Aus Hahns eigenen Beobachtungen sehen wir, daß Platin diese Temperatur rascher Einstellung auf ca.  $700^{\circ}$  C erniedrigt. Es ist lediglich natürlich, anzunehmen, daß an Porzellan, Quarz und ähnlichen festen Stoffen sich ein mittlerer Wert finden wird, denn allgemein werden Gasreaktionen durch feste, heiße Wände beschleunigt. Damit aber wird wahrscheinlich, daß Hahns Gase ihre Zusammensetzung oberhalb  $1100^{\circ}$  noch änderten, als sie das als Kontaksubstanz dienende Platin verlassen hatten und sich bei Berührung mit den Quarzwänden des Apparats abkühlten. Hahn hat diesen Gedanken nicht aufser acht gelassen, aber geglaubt, eine Sicherheit gegen eine solche Zusammensetzungsänderung in der Beobachtung zu finden, daß er bei langsamem und raschem Gasstrom gleiche Resultate erhielt. Diese Schlussweise ist, wie Nernst betont, nicht bindend. Das Temperaturgefälle, welches die Gase beim Austritt aus einem hoch erhitzten Ofen erleiden, wächst nicht in demselben Mafse wie die Geschwindigkeit ihrer Bewegung, sondern hängt von der Wärmeleitung des Gases und dem Wärmetransport desselben erheblich ab. Eine Gewähr gegen ein Verschieben des Gleichgewichts bei der Abkühlung wäre nur dann vorhanden gewesen, wenn die Gase vom glühenden Platin weg unmittelbar in ein gekühltes Rohr getreten wären. Ein weiteres Bedenken erwächst daraus, daß oberhalb  $1100^{\circ}$  C der von Hahn als Material für das Reaktionsgefäß benutzte Quarz nach Versuchen von Villard<sup>1)</sup>, von Jaquerod und Perrot<sup>2)</sup> und von Berthelot<sup>3)</sup> für Wasserstoff und manche andere Gase große Durchlässigkeit zeigt. Besonders charakteristisch erscheint ein Ergebnis von Berthelot, der in ein Quarzrohr von 5 cm Inhalt 1 cm Wasserstoff von Atmosphärendruck bei gewöhnlicher Temperatur einfüllte, das Rohr zuschmolz und eine Stunde auf  $1300^{\circ}$  C erhitze. Nach dem

Gasdurchlässig-  
keit von Quarz  
und Porzellan.

<sup>1)</sup> Compt. Rend. 130 (1900) 1752.

<sup>2)</sup> > > 139 (1904) 789.

<sup>3)</sup> > > 140 (1905) 821.

Abkühlen waren von dem angewandten Wasserstoff 44 % verschwunden und 12 % Stickstoff zugekommen. Bei anderen Versuchen wurde Kohlenstoff im Vakuum in einer Quarzröhre beim Erhitzen auf 1300° bis 1325° C unter Kohlenoxydbildung angegriffen, indem Sauerstoff durch den Quarz hinzu diffundierte. Wir besitzen in der Tat kein Gefäßmaterial, welches oberhalb 1200° C gegen die Wassergasbestandteile zuverlässig dicht wäre. Platin ist wie Quarz durchlässig für Wasserstoff, während Porzellan nach Angabe von Le Chatelier und Boudouard<sup>1)</sup> gegen 1200° C deutliche, nach Messungen von Crafts bei 1350° C sogar binnen einer Stunde schon erhebliche Mengen (2 mg bei einem Porzellangefäß von 60 bis 70 ccm Inhalt) Wasserdampf durchläßt. Überdies wirkt das Porzellan durch einen kleinen Eisenoxydgehalt, den es zu enthalten pflegt, chemisch auf den Wasserstoff bei hoher Temperatur ein. Aber wir haben noch einen direkten Beweis gegen die Hahnschen Werte oberhalb von 1086° C. Haber, Richardt und Allner nämlich, welche das Wassergasgleichgewicht in offenen Flammen bestimmten, fanden zwischen 1250° und 1500° C. Werte, welche sich der ursprünglichen Berechnung von Hahn durchaus anschließen,

$$\log K = -\frac{2232}{T} - 0,08463 \log^{10} T - 0,0002203 T + 2,5084,$$

so daß diese als eine getreue Beschreibung der Lage des Wassergasgleichgewichts zwischen ca. 680° C und ca. 1480° C, also über einen Bereich von 800° C hinweg gelten muß.

Angesichts dieses Ergebnisses wird es zunächst nützlich sein, eine kleine Zusammenstellung der Werte zu geben, welche sich für die Gleichgewichtskonstante und ihre Veränderung mit der Temperatur ergeben, wenn wir statt der spez. Wärmen von Mallard und Le Chatelier (Methode des Zerquetschungsmanometers) andere Angaben zugrunde legen. Wir berechnen deshalb die Werte von  $K$

Zusammenfassung.

1. mit der Wärmetönung nach Berthelot und den spez. Wärmen für Kohlensäure und Wasserdampf, die Langen angegeben hat. Wir nehmen dabei  $K = 1,57$  bei 986° C als sicher,
2. mit der Wärmetönung nach Berthelot und den spez. Wärmen für Kohlensäure und Wasserdampf, die Schreber aus Langens Beobachtungen berechnet hat. Wir nehmen dabei  $K = 1,57$  bei 986° C als sicher.

<sup>1)</sup> Temperatures élevées Paris 1900, S. 47.

Aus 1) folgt der Ausdruck:

$$\log K = -\frac{2245}{T} - 0,2783 \log T - 0,0000981 \cdot T + 2,9653,$$

hingegen aus 2):

$$\log K = -\frac{2213}{T} + 0,04061 \log T - 0,000158 T + 2,0266.$$

Daneben sind (3) nochmals die von Hahn beobachteten Zahlen gestellt, ferner (4) die Ergebnisse nach Hahns früherem Ausdruck (S. 122) und schliesslich (5) Zahlen, welche nach einer weiterhin zu erörternden, völlig abweichend konstruierten Formel berechnet sind. Diese lautet:

$$\log K = -\frac{2116}{T} + 0,783 \log T - 0,00043 \cdot T.$$

<i>t</i>	<i>T</i>	1	2	3	4	5
686	959	0,50	0,49	0,534	0,52	0,52
786	1059	0,79	0,78	0,840 ± 0,032	0,85	0,82
886	1159	1,15	1,12	1,197 ± 0,011	1,17	1,19
986	1259	(1,57)	(1,57)	1,571 ± 0,026	(1,57)	1,60
1005	1278	—	—	1,62	1,65	—
1086	1359	2,04	2,05	1,956	2,00	2,04
1205	1478	2,67	2,66	[2,126]	2,54	2,60
1405	1678	3,69	3,75	[2,49]	3,43	3,48
1500	1773	—	4,27	—	—	3,87
1600	1873	4,70	4,81	—	4,24	4,24

Wir sehen zunächst, dass die Zahlen unter 1) [bis 1405° C wenigstens] von denen unter 4) und 2) nicht erheblich differieren. Bei 1) aber sind Langens spez. Wärmen zugrunde gelegt, welche wie wir früher sahen mit Hoitsemas Maximum ganz unverträglich sind. Daraus sieht man, dass die Beobachtungen von Harries, Hahn, Haber Richardt und Allner zur Bestätigung des Hoitsemaschen Maximums untauglich sind. Für sich allein betrachtet aber hat dasselbe keine Bedeutung und scheidet damit für unsere weiteren Überlegungen aus.

Überblicken wir nun die ganze Betrachtung so finden wir, dass in unserer Formel

$$A = Q_0 - \sigma' T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \ln \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} + \text{konst. } T$$

bei Benutzung aller bisher erörterten Werte für die spez. Wärme die thermodynamisch unbestimmte Konstante einen grossen Wert annimmt. Mit Mallard und Le Chateliers Werten (Zerquetschungsmanometer) rechnete sie Luggin zu + 10,725 aus.

Die thermo-  
dynamisch  
unbestimmte  
Konstante.

Hahns Beobachtungen verändern diese Zahl in 11,438, durch Langens spez. Wärmen wird sie 13,521, durch Schrebers Berechnung derselben 9,24. Wir würden statt dessen den Wert Null erwarten. Eine Formel, welche diesen Wert ergibt, ist:

$$A = -9650 + 1,55 T \ln T - 0,00195 T^2 - RT \ln \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$$

Eine einfache Umformung dieser Formel liefert den zuvor angeführten Ausdruck, mit welchem die Konstanten der fünften Spalte der Tabelle auf voriger Seite berechnet sind, die sich den beobachteten Werten vortrefflich anpassen. Die Gröfse  $c_{CO_2} - c_{H_2O}$  ist danach  $-1,55 + 0,00195 T$ . Dieser Unterschied der mittleren spez. Wärmen zwischen  $0^\circ$  (abs.) und  $T^\circ$ , berechnet für eine Reihe von  $T$  Werten wie früher (S. 117), ergibt die Zahlen:

$t^\circ C$	1227	1427	1627	1827
$T$	1500	1700	1900	2100
$g \cdot \text{cal.}$	$+ 1,37$	$+ 1,76$	$+ 2,15$	$+ 2,54$

Diese Werte liegen nach Vorzeichen und Gröfse denen nahe, welche wir früher nach Mallard und Le Chatelier, Langen und Schreiber gefunden haben. Da gerade das Intervall von 1300 bis 1700 $^\circ$  relativ am besten studiert ist, so liegt in der Annäherung unserer Annahme an die von anderen Formeln in diesem Bereich gelieferten Werte eine Stütze derselben. Unterhalb 522 $^\circ C$  kehrt sich nach unserer Formel das Vorzeichen der Differenz  $c_{CO_2} - c_{H_2O}$  um. Daraus folgt aber nicht, daß dies in Wahrheit der Fall ist. Unsere Annahme für diese Differenz beansprucht ihre Gültigkeit ausschließlich bei höheren Temperaturen, wo der Wasserdampf sich wie ein ideales Gas verhält. Steigen wir zu tieferen Temperaturen hinab, so werden wir nach einem in der Physik sehr alltäglichen Verfahren eine andere Näherung wählen müssen. Es steht nichts im Wege, daß bei dieser Näherung für tiefere Temperaturen wieder ein linearer Ausdruck gesetzt wird, bei dem aber das erste Glied positiv ist. Unsere Näherung sagt also nur aus, daß die (mittlere) spez. Wärme des Wasserdampfes jene der Kohlensäure beim absoluten Nullpunkt um 1,55 pro Mol übertreffen würde, wenn die beiden Gase unter Bewahrung der idealen Eigenschaften bis zu diesem Punkte in derselben Weise ihre spez. Wärmen ändern würden wie bei den Temperaturen von 700 bis 1500 $^\circ C$ , in welchen die Gleichgewichtsverhältnisse bestimmt sind. Wir setzen uns bei Annahme dieser Näherung nicht einmal notwendig

mit der von Hahn benutzten Vorstellung Le Chateliers in Widerspruch, nach der die wahre spez. Wärme (bei konstantem Druck) aller Gase gegen 6,5 beim absoluten Nullpunkt konvergiert. Denn unser linearer Ausdruck bildet offenbar nur einen Notbehelf anstatt eines mehrgliedrigen Ausdrucks, der sehr wohl der Le Chatelierschen Annahme entsprechen kann, der uns aber vorerst unbekannt ist.

Es bleibt noch ein Wort über die angenommene Wärmetönung  $Q_0 = -9650$  zu sagen. Indem wir die Gültigkeit unserer Näherung nur für höhere Temperaturen und nicht mehr für gewöhnliche Temperaturen behaupten, verlieren wir die Berechtigung, mit ihrer Hilfe aus der bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten Wärmetönung den Wert  $Q_0$  zu berechnen. Ein richtiges Verfahren bestände darin, das wir aus dem Werte für gewöhnliche Temperatur (d. i.  $-10000$  bis  $-10100$  cal.) mit einer für mäßige Temperaturen geltenden Näherung zunächst  $Q$  für etwa  $500^\circ\text{C}$  berechneten und dann mit unserem Werte für  $\overline{c_{\text{CO}_2}} - \overline{c_{\text{H}_2\text{O}}}$  daraus  $Q_0$  ableiteten. Die Veränderung der Wärmetönung ist aber eine so langsame mit der Temperatur, das es zulässig erscheint statt dessen schätzungsweise  $-9650$  cal. zu setzen. Wenn die Bestimmungen des Wassergasgleichgewichts und der spez. Wärmen genauer werden, so wird man leicht die Formel noch verbessern können. Inzwischen darf der Wert

$$A = -9650 + 1,55 T \ln T - 0,00195 T^2 - RT \ln \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}$$

zur Berechnung der Werte der Reaktionsenergie und des Gleichgewichtes für höhere Temperaturen (etwa oberhalb  $500^\circ\text{C}$ ) empfohlen werden.

Aus den Beobachtungen von Hahn folgt noch eine bemerkenswerte Tatsache. Gegen  $830^\circ\text{C}$  wird die Gleichgewichtskonstante eins. Daraus ist zu schließen, das Kohlenoxyd und Wasserstoff bei dieser Temperatur gleich starke Reduktionsmittel, Kohlensäure und Wasserdampf gleich starke Oxydationsmittel sind. Bei niedriger Temperatur wird hingegen Kohlenoxyd das stärkere Reduktionsmittel sein, bei höherer Wasserstoff.

Schluss-  
betrachtung.

Überblicken wir die in dieser Vorlesung betrachteten Fälle, so zeigt sich, das die thermodynamisch unbestimmte Konstante ohne Widerspruch mit der Erfahrung als Null betrachtet werden kann. Dieses Ergebnis ist aber nicht scharf. Denn überall bestehen empfindliche Unsicherheiten hinsichtlich der spez. Wärmen

Nun gehen in unseren Formeln die Gaskonzentrationen nur mit dem Logarithmus ihres Verhältnisses, die spez. Wärmen aber mit einem Vielfachen ihrer Differenz ein, nämlich  $\sigma'$  mit dem Faktor  $\ln T$  und  $\sigma''$  mit dem noch viel größeren Faktor  $T$ , wenn wir den Ausdruck für  $R \ln K$  bilden. Das gibt Anlaß zu zwei naheliegenden Betrachtungen. Wenn man für den Idealfall bei den Gasen nicht nur die Beziehung  $pv = RT$ , sondern auch die Gleichheit und Temperaturkonstanz der spez. Wärme ansieht, so wird man bei den Gasreaktionen eine viel vollkommeneren Annäherung an die idealen Bedingungen hinsichtlich der ersten wie hinsichtlich der zweiten Voraussetzung erwarten müssen. Man wird also in sehr weitem Umfange die erste Voraussetzung als erfüllt nehmen dürfen, ohne dasselbe hinsichtlich der zweiten zu tun. Denn der Logarithmus eines Verhältnisses wird von kleinen Veränderungen der beteiligten Größen fast gar nicht, das Vielfache einer Differenz hingegen sehr stark beeinflusst. Daraus aber folgt weiter, daß wir viel mehr Aussicht haben, genaue Kenntnis über die spez. Wärme der Gase bei hoher Temperatur aus chemischen Gleichgewichtsmessungen zu erhalten als durch kalorimetrische oder akustische Bestimmung. Bodensteins Jodwasserstoffuntersuchung im Vergleich zu Streckers akustischen Ergebnissen ist dafür sehr belehrend. Wir erhalten freilich aus den Gleichgewichtsbestimmungen bei reinen Gasreaktionen zunächst nur Differenzen der spez. Wärmen. Aber die am Schlusse der vorigen Vorlesung erläuterten Verhältnisse bei solchen Dissoziationen, bei denen neben festen Stoffen nur ein Gas beteiligt ist, erlauben uns, die spez. Wärmen mancher Gase (Kohlensäure bei Dissoziation von Karbonaten, Wasserstoff bei Dissoziation von Hydrüren, Stickstoff bei Dissoziation von Nitriden, Sauerstoff bei Dissoziation von Oxyden) hinzuzufinden, indem wir die gut zugänglichen spez. Wärmen der festen Stoffe und die Dissoziationsdrucke ermitteln.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Erscheinung, daß manche Stoffe allmählich »altern«, welche bei gewöhnlicher Temperatur öfters (siehe z. B. Haber und van Oordt, Z. f. anorg. Chem. 38 [1904] 378) beobachtet worden ist, kann solche Dissoziationsbeobachtungen bei hoher Temperatur gelegentlich sehr komplizieren. Man sehe z. B. Joulins Versuche mit Mangankarbonat (Ann. Chim. Phys. (4) 30 (1873) 277).