BESTIMMUNG DES AMMONIAKGLEICHGEWICHES UNTER DRUCK.

Von F. Haber und R. Le Rossignol.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

wischen Herrn Nernst und uns ist die Frage strittig, welches die genaue Lage des Gleichgewichtes der Reaktion:

ist¹⁾. Wir haben darüber im vorigen Jahre Versuche veröffentlicht²⁾, bei welchen das Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen von beiden Seiten erreicht wurde. Bei Benutzung verschiedener Katalysatoren und verschiedener Gefäßmaterialien erhielten wir stets dieselben Zahlen. Alle unsere Versuche waren bei gewöhnlichem Druck gemacht. Zwar war uns wohl bekannt, daß man bei höherem Druck auch höhere Prozentgehalte der im Gleichgewicht befindlichen Gasmasse an Ammoniak erhalten muß, denn Haber und van Oordt³⁾ haben auf diesen Umstand mehrfach hingewiesen. Aber dieselbe Rücksicht auf die Bequemlichkeit der Versuchsausführung, um derentwillen Haber und van Oordt früher bei gewöhnlichem Druck gearbeitet haben⁴⁾, war auch für uns Anlaß, die Versuche bei atmosphärischem Druck auszuführen. Nachdem indessen Herr Nernst den Einwand erhoben hat, daß die Geringfügigkeit der Ammoniakgehalte bei gewöhnlichem Druck einer genauen Bestimmung des Gleichgewichtes hinderlich sei, hielten wir es für angezeigt, neue Versuche unter 30 Atm. Druck auszuführen, bei denen wiederum das Gleichgewicht von beiden Seiten bei genau bekannter Temperatur erreicht wurde. Das Ergebnis dieser Bestimmungen, die wir im folgenden schildern, lehrt, daß der Nernstsche Einwand nicht berechtigt ist; denn die unter Druck ermittelten Zahlen bestätigen vollkommen unsere früheren Resultate. Die Versuche, welche Herr Nernst mit seinen Schülern ausgeführt und im vorigen Jahre mitgeteilt hat, weichen in ihrem Ergebnis von unserem Befunde in einem Maße ab, welches weit über die Fehlergrenzen unserer Bestimmungen hinausgeht. Die von Herrn Nernst mitgeteilten Werte sind alle von der Stickstoff-Wasserstoffseite her ermittelt und liegen alle tiefer als unsere Zahlen, so daß wir schließen müssen, daß bei diesen Bestimmungen das Gleichgewicht in keinem Fall erreicht worden ist. Die von

Herrn Nernst mitgeteilten Zahlen besitzen einen anderen Gang als die unseren: sie fallen rascher mit steigender Temperatur. Bei 1000° sind unsere Zahlen nahezu um die Hälfte, bei 700° nur um rund ein Viertel größer als die Nernstschen.

Unsere Versuchsanordnung für die Gleichgewichtsbestimmung unter Druck ist von der Nernstschen sehr wesentlich verschieden. Herr Nernst benutzt nach dem Vorbild von Hempel¹⁾ und Boeke²⁾ einen elektrischen Widerstandsofen mit Innenheizung. Dieser Arbeitsweise haben wir aus Gründen der Bequemlichkeit und der Genauigkeit die Verwendung von Außenheizung bei den Gleichgewichtsversuchen vorgezogen. Es ist uns gelungen, eine Einrichtung zu treffen, mit welcher wir bis 975° C. bei 30 Atm. ebenso leicht und genau arbeiten konnten, wie man seit langem mit Gasen unter gewöhnlichem Druck arbeitet. Unsere Anordnung ist so beschaffen, daß man das Innere des Druckrohres, ohne es zu öffnen, in allen Teilen betrachten kann. Sie schließt prinzipiell jede Möglichkeit einer Vermischung des Gases, welches den Katalysator passiert hat, mit Frischgas, jede Adsorption von Ammoniak durch feinverteiltes kaltes Wärmeschutzmaterial und jede Möglichkeit einer Berührung der vom Katalysator abströmenden Gase mit heißeren Gefäßteilen aus. Die Temperaturmessung, auf welche ein besonderes Gewicht fällt, geschieht beim Nernstschen Verfahren mit Hilfe eines Thermoelementes, welches durch den Stahlmantel des Ofens in Röhren geführt ist, in denen die Thermodrähte festgekittet sind. Eine Verschiebung derselben während des Versuches zur Kontrolle der Temperaturverteilung längs des Gasweges wird dadurch verhindert. In unserem Fall befindet sich hingegen das gasführende Rohr in einem heißen Luftraum von gewöhnlichem Druck, und die Temperatur, welche das Rohr darin annimmt, kann außen durch ein verschiebbares Thermoelement in gewohnter Weise kontrolliert werden. Abgesehen von diesen Unterschieden, welche in der Verwendung von Außen- statt Innenheizung begründet sind, haben wir ein abweichendes Hilfsmittel für die Rückführung der Gase von hohem Druck auf Atmosphärendruck gewählt. Herr Nernst benutzt dazu ein Stahl-

1) Siehe Z. f. Elektroch. **13**, 521 (1907).

2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 2146 (1907).

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 341 (1905).

4) Siehe S. 344 der angezogenen Arbeit, Zeile 1 von oben.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **23**, 3389 (1890).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 247 (1906).

ventil und die ammoniakhaltigen Gase bleiben nicht außer Berührung mit dem Schmiermittel des Ventilgewindes. Wir setzen in das enge Mundstück unseres Druckrohres eine Metallkapillare und drosseln dieselbe, gerade wie man einen Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn drosselt, durch die kleine Vorrichtung, die unter der Bezeichnung Quetschhahn für Metallkapillaren abgebildet ist. Die Metallkapillare wird mit etwas Siegelack in das Ausgangsrohr gekittet, in welches sie mit einem Spielraum von einigen Hundertstel Millimetern hineinpaßt. Sie ragt über die eingesiegelte Stelle ins Innere ein Stück vor, so daß zwischen Kapillarrohr und Druckrohr ein äußerst schmaler ringförmiger Raum von etwa 1 cm Länge bleibt. Die Gasfüllung dieses Raumes, dessen Querschnitt 0,1 qmm beträgt, macht bei 1 cm Länge nur 1 cmm aus. Diese Diffusionsschicht bedingt des winzigen Querschnittes wegen eine praktisch vollständige Hinderung der Berührung des ammoniakhaltigen Gasstromes mit dem Siegelack.

Unsere Versuchsanordnung beruht auf der Beobachtung, daß ein Rohr aus klarem Quarz von 3 mm Wandstärke unter einem Druck von 30 Atm. noch bei nahezu 1000° C. gegen Wasserstoff und Stickstoff so dicht ist, wie man bei Versuchen der von uns ausgeführten Art irgend wünschen kann. Die Dichtigkeit des Quarzes gegen die üblichen Gase, mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium, für Temperaturen unterhalb des Goldschmelzpunktes ist nach den Angaben von Jacquero¹⁾ und Perrot¹⁾ wohl keinerlei Zweifel unterworfen. Auf die Angabe von Belloc²⁾, der schon bei 600° C. eine Durchlässigkeit für Sauerstoff findet, fällt kein Gewicht, da es sich offenbar bei ihm um Quarz handelt, welcher durch häufiges und langes Erhitzen in seiner ganzen Dicke in Tridymit übergegangen war. Die Verwendbarkeit des Quarzes für unsere Zwecke hing also davon ab, welche Durchlässigkeit unser Rohr gegen Wasserstoff besaß. Berthelot³⁾ bemerkt, daß bei 600 bis 800° C. keine merkliche Menge Wasserstoff durch ein Quarzrohr mit 0,7 mm Wandstärke geht. Uns selber ist bei unseren Versuchen unter gewöhnlichem Druck bis zu 1000° C. niemals ein Durchgang des Gases durch die Quarzwand unserer Rohre aufgefallen, und wir haben, wie die Zusammenstellung unserer älteren Versuche in den Berichten der Chemischen Gesellschaft lehrt, mit Porzellanrohren und Quarzrohren gleiche Ergebnisse erhalten⁴⁾. Für die Druckversuche

erschien uns indessen eine schärfere Prüfung von besonderem Wert. Wir führen folgende Versuche an, welche ausgeführt wurden, nachdem das Quarzrohr zu den Gleichgewichtsmessungen benutzt worden war. Das Quarzrohr wurde samt den beiden davor geschalteten Druckwaschflaschen und dem Manometer, so wie die Tafel es lehrt, mit einem Gemisch von 3 Raumteilen Wasserstoff und 1 Raumteil Stickstoff bei 980° C. gefüllt, die ganze Anordnung am Ausgang und Eingang verschlossen und bei konstanter Temperatur beobachtet, ob das Manometer seinen Stand änderte. Ein Fallen desselben konnte von einer Undichtheit der Verschlüsse oder von einer Durchlässigkeit der Quarzwand herrühren. Da aber binnen 1½ Stunden keinerlei Fall des Manometers eintrat, so war klar, daß die Durchlässigkeit des Quarzes nur für so kleine Gasmengen bestehen konnte, daß deren Entweichen am Manometer noch nicht kenntlich wurde. Um diese Fehlergrenze genauer festzulegen, wurde nach dem Versuch der Metallquetschhahn, der den einen Endverschluß bildete, vorsichtig geöffnet und der Fall des Manometers verfolgt, während die austretenden Gasmengen gesammelt und gemessen wurden. Es ergab sich für 80 ccm Gas (von gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur) ein Druckfall von 1 Atm. Am Manometer wäre ein Druckabfall von 1/20 Atm. sicher erkannt worden. Die Durchlässigkeit unseres Rohres mußte also bei 980° C. weniger als 4 ccm Wasserstoff, gemessen bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck binnen 1½ Stunden ent-

Denn dasselbe Maß von Durchlässigkeit, welches bei ihren statischen Messungen erheblich war, fiel für unsere Beobachtungen an strömenden Gasen in gar keiner Weise ins Gewicht. Folgende Zahlen werden dies klar machen. Jacquero¹⁾ und Perrot¹⁾ finden, daß aus ihrem Quarzgefäß von 43 ccm Inhalt und rund 73 qcm Wandfläche bei 1100° C. 5,5% und bei 500° C. 0,33% der Wasserstoff-Füllung stündlich entweichen. Der Wasserstoffdruck im Quarzgefäß war bei ihnen bei 1100° C. 1 2/3 Atm., bei 500° 0,9 Atm. Die entwichene Menge, ausgedrückt in Kubikzentimetern von 0° und 760 mm, betrug also pro Quadratcentimeter Wandfläche 0,011 ccm H₂ für 1100° und 0,00066 ccm H₂ für 500° C. Bei unseren älteren Versuchen unter gewöhnlichem Druck betrug die hochehitze Wandfläche nicht über 90 qcm, was 1 ccm Wasserstoffverlust bei 1100° und 0,06 ccm bei 500° C. unter den Bedingungen von Jacquero¹⁾ und Perrot¹⁾ entspricht. Da wir nun bei 1000° C. mindestens 1,5 Liter, bei 850° mindestens 0,7 Liter und bei 700° mindestens 0,25 Liter Wasserstoff (gemessen bei 0° und 760 mm) durch unser Rohr sandten, so konnte ein Diffusionsverlust von der Größe, wie ihn Jacquero¹⁾ und Perrot¹⁾ gefunden haben, unmöglich wahrnehmbar oder gar störend werden. Jacquero¹⁾ und Perrot¹⁾ haben die Wandstärke ihres Gefäßes nicht angegeben, so daß eine genauere Berechnung des Diffusionskoeffizienten nicht möglich ist. Doch verdient bemerkt zu werden, daß sie bei außen glasiertem Berliner Porzellan Wasserstoffverluste von ähnlicher Größe wie bei Quarz finden (3% bei 1050 bis 1080° C. stündlich).

1) Compt. rend. **138**, 1032 (1904); Arch. de Genève [IV] **20** (1905), 28 und 128.

2) Compt. rend. **140**, 1253 (1905).

3) Ann. chim. Phys. [8] **6**, 155.

4) Wenn Jacquero¹⁾ und Perrot¹⁾ von einer starken Durchlässigkeit des Quarzes für Wasserstoffgas sprechen, so besteht nur ein scheinbarer Widerspruch.

sprechen. Um den Wert noch genauer zu bestimmen, wurden die Waschflaschen abgenommen, der Druckraum des Manometers statt mit Gas, mit Mineralöl gefüllt und die so veränderte Anordnung wiederum bei 30 Atm. und 974°C . mit dem erwähnten Stickstoff-Wasserstoffgemenge beschickt. Um die kleinsten Aenderungen am Manometer beobachten zu können, wurde dasselbe mit Hilfe eines optischen Signales anvisiert und leicht geklopft. Bei sorgsam konstant gehaltener Temperatur zeigte sich jetzt ein Fall von 0,2 Atm. pro Stunde. Der Inhalt des Quarzrohres ergab sich, mit Wasser ausgemessen, zu 4,8 ccm (aus der lichten Weite von 5 mm würden sich 6 ccm berechnen, doch war der innere Durchmesser in einigen Teilen ein wenig kleiner). Beim Abblasen des Gasinhaltes ergab sich ein Fall von 4,7 ccm pro Atmosphäre, so daß Quarzrohr und Anschlußteile unter 30 Atm. Druck 141 ccm Gas gefaßt hatten. Die verminderte Dichtigkeit des Gases in dem glühenden Rohr in Verbindung mit dem kleinen Gasraum der Anschlußteile bedingt, daß die Zahl niedriger herauskommt, als das dreißigfache Rohrvolumen. Der Fall, der beobachtet wurde, entspricht 1 ccm Wasserstoffverlust (gemessen bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur) pro Stunde. Die Zahl ist ihrer Bestimmungsweise nach ein Maximalwert. Sie ist so klein, verglichen mit dem Volumen, welches wir bei unseren Versuchen stündlich durch das Rohr gesandt haben, daß sie für jede Erörterung der Resultate außer Betracht bleiben darf. Es entspricht der allgemeinen Erfahrung, ebenso wie den Angaben der Beobachter, die sich mit dem speziellen Gegenstand befaßt haben, daß die Durchlässigkeit des Quarzes mit fallender Temperatur rasch abnimmt. Die Vernachlässigung derselben bei unseren Haupttemperaturen von 901° , 801° und 700° wäre also selbst dann gerechtfertigt, wenn der Wert bei 974° erheblich größer sich gefunden hätte, und ist angesichts seiner Kleinheit völlig selbstverständlich¹⁾.

Jedes Quarzrohr geht bekanntlich bei hoher Temperatur allmählich unter Aenderung der Modifikation in den trüben Zustand über. Indessen haben wir mit ein und demselben Quarzrohr 56 oft lang ausgedehnte Druckversuche bei hoher Temperatur gemacht, ohne eine nennenswerte Veränderung desselben wahrzunehmen. Nur an der Innenwand zeigte sich danach eine ganz dünne weiße Haut. Die Ver-

änderung erfolgt naturgemäß um so rascher, je höher die Temperatur ist, bei der man das Quarzrohr benutzt. Auch geschieht sie vielleicht bei verschiedenen Exemplaren ungleich schnell. Die Tammannschen Untersuchungen¹⁾ über das Entglasen amorpher starrer Stoffe lassen einen Einfluß der Vorgeschichte voraussehen. Von den beiden Quarzrohren, die wir benutzt haben, erfuhr das erste während der in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellten Gleichgewichtsversuche jene Trübung der Innenwand im heißen Gebiet nur dort, wo der Katalysator lag. Im Abkühlungsgebiet blieb die Wandung klar. Als wir nach Zwischenversuchen, die dem Thema dieser Arbeit fremd sind, zu den Experimenten übergingen, welche in der Tabelle 4 mitgeteilt werden, war die Innenwandung auch im Abkühlungsgebiet getrübt. In Berührung mit klarem Quarz entsteht bei 800°C . und bei 900°C . unter 30 Atm. Druck bei unserer Arbeitsweise keine bestimmbar Menge Ammoniak. Als wir aber nach Ausführung der drei ersten Versuche der Tabelle 4 den Katalysator aus dem Rohr entfernten und nun blinde Versuche in dem Rohr ausführten, dessen Innenwand, wie erwähnt, inzwischen trübe geworden war, entstand $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{5}$ der Ammoniakmenge, welche sich bei demselben Druck (30 Atm.), derselben Temperatur (974°C .) und derselben Gasgeschwindigkeit bei Anwendung des Katalysators unmittelbar zuvor gebildet hatte. Wir gingen deshalb zu der Benutzung eines neuen Quarzrohres über, in welchem sich beim Blindversuch unter den gleichen Bedingungen nur $1\frac{0}{10}$ der Ammoniakmenge bildete, die bei dieser Temperatur (974°C .) mit Anwendung des Katalysators entstand. Ob die getrühte Innenwand eine erhebliche katalytische Wirkung übt, ist indessen damit nicht ausgemacht. Denn sobald an der Stelle, an welcher der Katalysator liegt, die Innenwand trübe und damit rauh geworden ist, läßt sich die Entfernung der letzten Anteile des Katalysators aus dem Rohr nur schwierig bewirken und keinesfalls mit dem Auge kontrollieren.

Unsere Quarzrohre, deren Erhitzung im Heraeus'schen Ofen an der Hand der Tafel leicht zu verstehen ist, besaßen auf einer Länge von 30 cm 5 mm lichte Weite. Die Wandstärke war annähernd überall 3 mm, doch war die Wandung nicht vollständig bläschenfrei. An den weiteren Teil schloß sich eine Kapillare von derselben Wandstärke. Sie war bei dem ersten Quarzrohr sehr wohl gelungen, noch nicht 1 mm weit und fast vollständig gleichmäßig. Beim zweiten Rohr, welches ausschließlich zu den vier letzten Versuchen der Tabelle 4

1) Wenn wir nicht für nötig gehalten haben, eine Durchlässigkeit des Quarzes für Ammoniak besonders zu prüfen, so sprach neben den früher erwähnten allgemeinen Rücksichten und dem kleinen Teildruck die Ueberlegung mit, daß wir stets mehr Ammoniak als Herr Nernst finden, eine Durchlässigkeit für Ammoniak also niemals die Verschiedenheit erklären könnte.

1) T a m m a n n, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.

dieser Arbeit benutzt wurde, war sie etwas weiter und ungleichförmiger.

Wir haben gelegentlich bei 900° C. 40 Atm., bei niedrigerer Temperatur noch höhere Drucke verwendet und die Druckwiderstandsfähigkeit der Rohre reichte jedenfalls noch weiter¹⁾. Besondere Schutzeinrichtungen haben wir niemals benutzt. Aber wir haben stets sorgfältig vermieden, plötzliche Druckänderungen vorzunehmen, oder das unter Druck stehende Rohr gewaltsam von außen zu erschüttern.

Der Katalysator, welcher zumeist benutzt wurde, war Eisen. Dieses Metall hat gegenüber Mangan den Vorteil, daß es sich regeneriert, wenn es durch Sauerstoff oxydiert worden ist. Es ist also nicht erforderlich, aus dem ganzen Apparat die letzten Reste Sauerstoff zu entfernen, bevor man das Rohr anheizt, wenn man Eisen benutzt. Dem Metall diente reiner ausgeglühter Asbest als Träger. Dieser Metallasbest wurde von der Seite her in das Rohr geschoben, von welcher später die Gase zutraten, nachdem zunächst ein Flöckchen reinen Asbestes eingebracht war. Das Flöckchen war bis an die Stelle vorgeschoben, wo sich das Rohr zur Kapillare verengte, dann folgte der Metallasbest dicht dahinter und danach wieder ein Flöckchen reinen Asbestes. In das durch den kapillaren Teil dargestellte Abkühlungsgebiet gelangte keine Spur des metallhaltigen Asbestes. Das Quarzrohr war so in den Ofen geschoben, daß sich der Metallasbest an der heißesten Stelle befand. Der Ofen war vorher genau auf seine Temperaturverteilung untersucht. Das Gebiet, in welchem seine maximale Temperatur innerhalb $\pm 1^\circ$ räumlich konstant war, betrug 6 cm²). Das Leitvermögen des Quarzes für Wärme ist bekanntlich sehr viel größer, als das von Glas oder Porzellan. Unter diesen Umständen ist ein Temperaturunterschied der Außen- und Innenwand des 3 mm starken Quarzrohres nicht zu erwarten. Um der Richtigkeit unserer Temperaturmessung vollständig gewiß zu sein, haben wir indessen eine besondere Kontrolle vorgenommen. Wir brachten nämlich die Lötstelle eines Thermoelementes, welches in

unser mit Luft gefülltes Quarzrohr eingeschoben war, in Berührung mit der heißesten Stelle der Innenwand, andererseits zogen wir ein Thermopaar durch eine dünne Porzellankapillare, legten diese außen auf unser Quarzrohr und sorgten dafür, daß die Lötstelle dieses Thermoelementes sich in derselben Rohrquerschnittsebene befand, wie die Lötstelle des anderen Thermoelementes, das wir in das Innere des Quarzrohres eingebracht hatten. Nun schalteten wir beide Thermoelemente, die miteinander verglichen und genau übereinstimmend gefunden waren, bei der Versuchstemperatur von 900° C. gegeneinander und beobachteten bei in Eis gelegten Verbindungsstellen, daß die EMK genau 0 war¹⁾. Dadurch war bewiesen, daß es genügte, in der Porzellankapillare die Außentemperatur zu messen, da dieselbe mit der Innentemperatur genau übereinstimmte. Dementsprechend haben wir unsere weiteren Temperaturmessungen ausgeführt. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, daß das Thermopaar niemals in einer reduzierenden Atmosphäre mit Silikaten in Berührung kommt, deren Angriff auf Platin unter Bildung von Silicid, wie wir weiterhin noch zu erwähnen haben werden, bei 900° C. unter hohem Wasserstoffdruck schon sehr leicht erfolgt.

Die späterhin berichteten Versuche unter Hochdruck sind meist mit einem Stickstoff-Wasserstoffgemenge ausgeführt, welches aus Ammoniak bereitet war. Das Ammoniak wurde in einer kleinen 0,6 Liter fassenden Stahlbombe, wie es die Tafel erkennen läßt, in einem Thermostaten so weit erhitzt, daß der Dampfdruck 30 Atm. betrug. Der Ammoniakstrom, welchen die Bombe lieferte, wurde unter diesem Druck durch einen glühenden Platindraht zerlegt, die erzeugten Gase durch verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure gewaschen und getrocknet. Bei Gleichgewichtsversuchen von der Gegenseite her unterblieb die Entfernung des unzersetzten Ammoniaks mit Schwefelsäure und durch Regelung der Stromstärke, welche den Zersetzungsdraht zum Glühen brachte, wurde erreicht, daß eine das Gleichgewicht erheblich überschreitende Menge von Ammoniakgas in den zum Ofen tretenden Gasen verblieb. Durch ein seitliches Ansatzrohr, welches kurz vor dem Eintritt der Gase in den Ofen angebracht war, konnten Proben entnommen werden, deren Titration diesen Sachverhalt immer wieder zu kontrollieren erlaubte. Vergleichsweise wurden Versuche mit einer Gasmischung gemacht, die aus käuflichem Stickstoff und käuflichem Wasserstoff bereitet war. Dieses Gemisch wurde von Sauerstoff befreit, indem es bei etwa 200° C.

1) Berthelot (Ann. chim. Phys. [8] 6, 148 [1905]) hat Quarzröhren von 10 mm (äußerer) Stärke und 0,7 mm Wanddicke bei einem inneren Druck von 3 Atm. der Temperatur von 1300° C. ausgesetzt. Nach den Regeln der Festigkeitslehre hätten wir danach bei der Wandstärke von 3 mm und dem Lumen von 5 mm unter 21 Atm. bis 1300° C. wagen dürfen zu gehen, wenn unsere Rohrwandung bläschenfrei gewesen wäre. Schon vorher hätte indessen vermutlich die Wasserstoffdurchlässigkeit einen störenden Betrag erreicht.

2) Um dies bei dem kurzen Ofen zu erreichen, war ein kurzes Stück Kupferrohr, welches rings an der Innenwand des bewickelten Heizrohres anlag, eingeschoben.

1) Die Empfindlichkeit des benutzten Galvanometers war so groß, daß ein Unterschied von $\frac{1}{2}^\circ$ C. mit voller Schärfe erkennbar gewesen wäre.

durch ein mit Palladiumasbest gefülltes Kupferrohr geführt wurde. Zur Entfernung des Wassers wurde das Gas alsdann vor dem Eintritt in das Quarzrohr durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschen. Bei der Arbeit mit diesen aus käuflichen Gasen bereiteten Stickstoff-Wasserstoffmischungen, deren sich Herr Nernst stets bedient hat, trat zeitweise ein Umstand auf, der uns überraschte. Wir erhielten nämlich kleinere Werte als sonst, welche sich den von Herrn Nernst mitgeteilten Zahlen stark näherten. Daß hier eine Störung vorlag, ging daraus hervor, daß der Gasstrom in der gequetschten Metallkapillare zeitweilig stockte. Diese Erscheinung schrieb sich von feinen Wasserteilchen her und bei genauerer Untersuchung ergab sich als Quelle dieses Wassers ein Gehalt an Kohlensäure in unserer Versuchsmischung. Weitere Prüfung lehrte, daß diese Kohlensäure aus dem verwendeten Stickstoff stammte, in welchem wir diese Verunreinigung nicht vermutet hätten, da er nach dem Lindeschen Verfahren durch Luftverflüssigung gewonnen war. Sobald wir durch Einbringen von Kalilauge in den Hochdruckvorratszylinder oder durch Vorschalten einer Druckwaschflasche mit Kalilauge vor die Trockenflasche mit konzentrierter Schwefelsäure den Zutritt von Kohlensäure zum Quarzrohr und zum Katalysator hinderten, erhielten wir wieder ganz dieselben Zahlen, die wir ausgehend von zersetztem Ammoniak gefunden hatten. Eine Prüfung mehrerer käuflicher Bomben mit Stickstoff hat uns überzeugt, daß die Verunreinigung dieses Gases mit Kohlensäure häufig vorkommt. Bei dem hohen Druck in unserem Quarzrohr genügen aber naturgemäß schon prozentisch sehr kleine Kohlensäuregehalte, um durch Reduktion so viel Wasser entstehen zu lassen, daß dessen Sättigungsdruck am kalten Rohrende überschritten wird und eine Abscheidung feiner ammoniakhaltiger Wassertröpfchen stattfindet, welche den Ammoniakgehalt des austretenden Gases zu klein erscheinen lassen.

Einzelheiten der Versuchsanordnung.

Die Figurentafel stellt die Apparatanordnung dar, so wie sie bei der Verwendung aus Ammoniak bereiteter Gase benutzt wurde. Zur Erläuterung der einzelnen in Betracht kommenden Punkte sei folgendes ausgeführt.

Die Ammoniakbombe wurde gefüllt, indem dieses Gas aus einer Stahlflasche mit käuflichem, flüssigem Ammoniak hineindestilliert wurde. Bevor die Destillation geschah, wurde die Versuchsbombe leer gepumpt, dann mittels einer dünnen Kupferkapillare aus der Stahlflasche mit flüssigem Ammoniak so viel Gas eingelassen, daß der Druck 4 Atm. betrug, und dieses Gas in die Luft abgeblasen. Dadurch wurde er-

reicht, daß vor der Destillation alle Luftreste aus der Bombe entfernt waren. Nach dem Abblasen wurde unsere Bombe in Kältemischung gestellt und aus der käuflichen Stahlflasche mit Ammoniak ein Volumen von rund 300 ccm flüssigen Ammoniaks hineindestilliert.

Die so gefüllte Bombe wurde im Thermostaten bei den Versuchen auf 66,5° gehalten.

In die Verbindungsleitung von der Bombe zum Zersetzer wurde ein kleines Quecksilbermanometer geschaltet, welches in der Tafel kenntlich ist. Es war bestimmt, Druckstauungen infolge von Verstopfung hinter dem Zersetzer sichtbar zu machen, die indessen niemals eingetreten sind. Die Verbindung der Ammoniakbombe mit dem Zersetzer, wie alle anderen Rohrverbindungen wurden mit Hilfe von Kupferkapillaren bewirkt, die verlötet, oder an Stellen, wo die Verbindung öfters gelöst werden mußte, mit Hilfe der Rohrverbindung verschraubt waren, wie aus der Tafel hervorgeht. Bei Einlegung eines kleinen Bleiplättchens an der konischen Dichtungsfläche dieser Verbindungen schlossen diese Schraubenverbindungen mit der größten Vollkommenheit, so daß selbst unter 50 Atm. Druck bei stundenlangem Betrieb keine meßbare Spur Gas entwich.

Der Zersetzer wurde meist in der Ausführung verwendet, die besonders herausgezeichnet ist. Ein 12 cm langes Stahlrohr von 15 mm innerer Weite und 4 mm Wandstärke, welches an einem Ende geschlossen war, erlaubte vom anderen Ende her den eigentlichen Zersetzer einzuschrauben, der vor dem Einschrauben fertig zusammengesetzt wurde. Die Konstruktion desselben ergibt sich im wesentlichen aus der Tafel. Ein Messingstück *a* wird einerseits mit Gewinde in die untere Oeffnung des Stahlrohres eingeschraubt, während anderseits ein Messingstück *b* wieder in das erste Stück *a* hineingeschraubt werden kann. *a* und *b* sind zentrisch durchbohrt. In der Bohrung stecken zwei Stücke Glasrohr *G_a* und *G_b*. *G_a* ist mit etwas Wasserglas in *a* festgekittet. *G_b* sitzt nur lose in *b*, um zu verhindern, daß der Kupferdraht *l*, welcher zentrisch durch die Bohrung von *a* und *b* geführt ist, die Wand berührt. In dem Raum, welcher beim Einschrauben von *b* in *a* freibleibt, befindet sich eine starke Messingplatte, mit welcher die Kupferdrähte *e* und *l* durch Lötung verbunden sind. Sie ist, wie die Tafel lehrt, ganz von Asbest umgeben. Dadurch, daß *b* fest eingeschraubt wird, drückt es den Asbest und die Kupferplatte so zusammen, daß eine gute Abdichtung entsteht. Um diese Dichtung vollkommen sicher zu machen, wurde in das Glasrohr *G_a* noch etwas Wasserglas gegeben. Schließlich war aus Kupferdraht ein Galgen *c* errichtet und der Platindraht *f* zwischen die Enden der Kupferdrähte *c* und *e* befestigt.

Stromzuführung zum Gehäuse und zum Ende des Drahtes / brachte den Platindraht zum Glühen. Die dafür erforderliche Stromstärke war an der Luft bei gewöhnlichem Druck eine andere, und zwar viel kleinere, als wenn der Apparat in das Stahlrohr eingeschraubt war, in dem 30 Atm. herrschten. Dieser Unterschied war in der viel stärkeren Wärmekonvektion in dem hochkomprimierten Gas begründet. Die richtige Stromstärke wurde so gefunden, daß der Apparat zusammengeschraubt, dann unter dem Druck von 30 Atm. die Stromstärke gesteigert wurde, bis er durchschmolz, und nun ein zweiter gleicher Draht eingespannt wurde, dessen Strombelastung etwas kleiner als der im Vorversuche ermittelte Durchschmelzwert gehalten wurde. Da das Ammoniak bei 30 Atm. Druck sich in dem Stahlrohr verflüssigt hätte, wenn dasselbe nicht auch von außen warm gehalten wurde, so war das Stahlrohr mit einem aus der Tafel ersichtlichen, mit Wasser gefüllten Blechmantel umgeben. Unter den schrägen seitlichen Ansatz wurde eine Flamme gestellt. In dem Blechmantel hing ein Thermometer, und die Flamme wurde so reguliert, daß dasselbe nahezu 100 ° C. zeigte. Später stellte sich heraus, daß die Heizung des Ansatzes überhaupt vermieden werden konnte, wenn man etwas Paraffin auf das Wasser in diesem Blechmantel gab; denn in diesem Fall reichte die im Platindraht *f* erzeugte Wärme, um das Wasser im Blechmantel in der Nähe des Siedepunktes zu erhalten.

Von den beiden, gleich gebauten Waschflaschen, welche das Gas passierte, nachdem es diesen Zersetzer verlassen hatte, ist eine in einer besonderen Skizze dargestellt. Dieselbe läßt einen äußeren Stahlzylinder erkennen, in welchem ein einseitig geschlossenes Glasrohr eingesetzt ist. Der Zwischenraum zwischen der Stahlwand und der Glaswand war mit Paraffin ausgegossen. Das gläserne Gasleitungsrohr reichte fast bis auf den Boden der dadurch gebildeten Waschflasche. Es war seinerseits mit Paraffin eingekittet in ein Messingrohr, und dieses Messingrohr war in einen stählernen Kopf eingeschraubt und darin verlötet. Der stählerne Kopf trug auch die durch Verlötung darin befestigte kupferne Gasabfuhrkapillare, deren Mündung im Innern der Waschflasche aufwärts gebogen war. Diese Waschflasche war gefüllt mit Bimssteinstückchen, die mit der Waschflüssigkeit getränkt waren. Es wurde mehr Flüssigkeit hineingegeben, als die Bimssteinstücke aufzusaugen vermochten, so daß etwa 15 cm der Flüssigkeit unabsorbiert auf dem Boden der Waschflasche sich befanden. Ueber den Bimssteinstückchen befand sich noch eine Schicht trockener Glaswolle. Alle diese Vorkehrungen waren getroffen, um zu verhüten,

daß ein Ueberspritzen von Flüssigkeit in die Abgangsleitung stattfand. Ein solches Ueberspritzen war zwar bei Benutzung der Vorrichtung unter hohem Druck nicht zu befürchten. Beim Beginn des Versuches aber, wenn der ganze Apparat zur Entfernung der Luft evakuiert wurde, glaubten wir, ein solches Ueberspritzen bei einer weniger sorgfältigen Einrichtung der Waschflasche nicht für ausgeschlossen halten zu sollen.

Der Eintritt des gewaschenen Gases in das Quarzrohr geschah mit Hilfe eines Kopfes aus Messing, der mit Siegelack in der aus der Tafel ersichtlichen Weise am Quarzrohr befestigt war. Dieser Kopf wurde durch Wasser gekühlt, und eine ähnliche Kühlvorrichtung befand sich auch an dem Ende der Quarzkapillare. Beide Kühlvorrichtungen, die aus der Tafel klar hervorgehen, waren angebracht, weil das Wärmeleitvermögen des Quarzes so groß ist, daß ohne ihre Hilfe die Siegelackkittung leicht weich wird.

Das Manometer, mit welchem der Druck gemessen wurde, war von Schäffer und Budenberg. Es besaß eine gleichgeteilte Skala und zeigte von 0 bis 60 kg pro Quadratzentimeter Ueberdruck. Seine Skala war auf einem Kreis von 24 cm Durchmesser aufgeteilt. Ein Teilstrich der Skala entsprach $\frac{1}{5}$ kg und 0,05 kg konnten noch sicher geschätzt werden. Dieses Manometer wurde auf verschiedene Weise geeicht, wobei uns der Vorstand des mechanisch-technischen Institutes unserer Hochschule, Herr Geheimer Hofrat Brauer, seine Hilfsmittel in der freundlichsten Weise zur Verfügung stellte. Bis zu 10 kg Ueberdruck konnte die Eichung kontrolliert werden mit Hilfe einer Quecksilbersäule, deren Höhe sich bis beinahe 8 m steigern ließ. Bis 20 kg Ueberdruck konnte ein Vergleich mit einem Kontrollmanometer vorgenommen werden, über welches das mechanisch-technische Laboratorium verfügte. Für den uns vornehmlich wichtigen Wert von 30 Atm. Absolutdruck oder 30 kg/qcm Ueberdruck gewannen wir eine Kontrolle, indem wir den Dampfdruck des Wassers in der Nähe von 235 ° C. bestimmten. Für den Zusammenhang von Dampfdruck und Temperatur in der Nähe von 235 ° C. benutzten wir Regnaults Formel *H*. Dieselbe ergibt für 230 ° C. einen Wert von 20925 mm Quecksilber, welcher genau das Mittel darstellt aus den untereinander nicht mehr als 22 mm, d. h. 0,1 % abweichenden Messungen von Regnault und von Ramsay und Young. Für 240 ° C. berechnet sich aus dieser Formel von Regnault ein Wert von 24977 mm, während Ramsay und Young 25019 mm, also 42 mm mehr gefunden haben. Battellis Wert bei 230 ° C. ist um 147 mm kleiner, bei 240 ° C. um 190 mm größer als der aus der Formel von Regnault

berechnete. In der Nähe von 235°C. sind also jedenfalls die nach der Kurve H berechneten wie die von Ramsay und Young wie auch von Battelli beobachteten Werte bis auf eine überaus kleine Differenz übereinstimmend. Durch Berechnung nach der erwähnten Formel finden wir folgende Dampfdrucke in dem uns interessierenden Bereiche:

$$233^{\circ}\text{C.} = 22083 \text{ mm,}$$

$$234^{\circ}\text{C.} = 22480 \text{ "}$$

$$235^{\circ}\text{C.} = 22883 \text{ "}$$

Um diese Zahlen zur Eichung unseres Manometers zu verwenden, wurde so verfahren, daß in eine kleine Stahlbombe von 250 ccm Inhalt nahezu 200 ccm Wasser eingefüllt, die Bombe in ein Oelbad gesenkt und der Dampfdruck am Manometer beobachtet wurde. Um die Gleichförmigkeit der Temperatur des Oelbades zu bewirken, wurde das Oel mit einem elektrisch betriebenen Rührer in rasche Bewegung gesetzt. Die Bombe war vollkommen unter den Spiegel des Oeles versenkt. Um die Luft aus dem Wasser und der Bombe zu verdrängen, war vor Herstellung der Verbindung zwischen dem Ausgang der Bombe und dem Manometer ein Quantum von ungefähr 50 ccm Wasser herausdestilliert. Um das Manometer vor Wärmestörung zu schützen, war die feine Kupferkapillare, die es mit der Bombe verband, in kaltes Wasser gelegt. Die Temperatur wurde im Oelbade mit drei verschiedenen geeichten Thermometern gemessen. Damit das Nachhinken der Wassertemperatur gegenüber der Temperatur des Oelbades ohne Einfluß blieb, wurde das Manometer sowohl bei langsam steigender als danach bei langsam fallender Temperatur beobachtet. Die Ablesegenauigkeit unseres Manometers von $\frac{1}{20}\text{Atm.}$, d. h. $\pm 20 \text{ mm}$ Quecksilber entspricht bei der Messung von Wasserdampfdrücken in der Nähe von 235°C. einer Temperaturgenauigkeit von $\pm \frac{1}{20}^{\circ}\text{C.}$ Die Sicherheit der Temperaturmessung an unseren Thermometern war geringer, denn die Eichangaben der Reichsanstalt enthielten die Fehler bis 200° abgerundet auf $0,2^{\circ}$, und für 300° abgerundet auf $0,5^{\circ}\text{C.}$ Zweifellos ist der Temperaturfehler bei den nahe benachbarten Temperaturen von 233 bis 235°C. der gleiche. Da unsere Messungen bei diesen drei Temperaturen gleich vorzüglich mit Regnaults Kurve H stimmen, so ist klar, daß die Genauigkeit der Versuchsausführung nichts zu wünschen übrig läßt. Nehmen wir die abgerundeten Korrekturen unserer Thermometer, so wie sie die Reichsanstalt angibt, als genau und betrachten wir den Gang des Fehlers zwischen 200 und 300° als linear, so folgt aus der Uebereinstimmung weiter, daß das benutzte Manometer in der Nähe von 30 kg/qcm Ueberdruck oder, was dasselbe ist, 30 Atm. Absolutdruck völlig exakt zeigt. Berücksichtigt man die durch

die Eichangaben der Thermometer hinsichtlich der Temperaturanzeige verbleibende Unsicherheit, so folgt, daß die Anzeige unseres Manometers bei dem in Rede stehenden Drucke im äußersten Falle um $0,2 \text{ Atm.}$ unrichtig sein kann. Die Ergebnisse der Messungen übersehen sich am einfachsten in der folgenden Darstellung:

Es gehört zum Druck von mm Hg	eine Wassertemperatur in $^{\circ}\text{C.}$ mit unserem Mano- meter und unseren Thermometern beobachtet	
	nach Regnault	
22083	233	232,95
22480	234	233,92
22883	235	234,95

Die volle Sicherheit, daß das Manometer innerhalb der Ablesegrenzen in der Nähe von 30 kg/qcm genau zeigte, gewannen wir schließlich, indem wir es mit dem Druckreduktor und Quecksilbermanometer der Firma J. Amsler-Laffon in Schaffhausen eichten, welcher in Verbindung mit der großen Festigkeitsprüfmaschine unserer Hochschule benutzt wird. Das Prinzip dieses Reduktors besteht darin, daß der Druck einer komprimierten Oelmasse einen kleinen Preßstempel von bekanntem Querschnitt ($21,4 \text{ mm}$ Durchmesser) gegen einen größeren von ebenfalls bekanntem Querschnitt ($102,9 \text{ mm}$ Durchmesser) drückt, der wiederum den Druck an eine auf einer Skala spielende Quecksilbersäule weitergibt. Die Reibung der Preßstempel wird in bekannter Weise durch Drehung derselben aufgehoben. Die Prüfung mit dieser Maschine ergab in Uebereinstimmung mit den anderen Eichmethoden, daß das Manometer bei kleinen Drücken unter 7 kg/qcm Fehler bis zu $0,23 \text{ kg/qcm}$ besaß, während es bei den höheren Drücken, die wir allein benutzt haben, völlig genau war.

Die Temperaturbestimmung mittels des Platin-Platinrhodium-Thermoelementes haben wir auf den Goldschmelzpunkt und den Antimonschmelzpunkt gegründet. Wir haben den Goldschmelzpunkt nach der Drahtmethode mit Hilfe eines Ausschlaginstrumentes ermittelt und den durch das Ohmsche Gefälle bedingten Fehler eliminiert, indem wir nach der Bestimmung die beiden Drähte zur Lötstelle verschweißten und für einen Ausschlag dicht unter und einen dicht über dem zuvor beim Schmelzpunkt beobachteten Wert die thermoelektrische Kraft mit einem Rapsschen Kompensationsapparat und geeichtem Normal-element ermittelten. So ergab sich dieselbe für den Goldschmelzpunkt zu $10,25 \text{ Millivolt}$. Ein zweites Thermopaar, das zu der früher erwähnten Kontrolle der Außentemperatur und Innentemperatur unseres Rohres diente, ergab genau denselben Wert, der jedenfalls als Mittel mehrerer Bestimmungen auf weniger als $0,01 \text{ Millivolt}$ sicher ist. Für die Temperatur des Goldschmelz-

punktes setzten wir mit Holborn und Day 1063,9° C. ¹⁾ Um den zweiten Fixpunkt zu gewinnen, haben wir die Erhitzungs- und Abkühlungskurve einer größeren Menge chemisch reinen Antimons nach der Tiegelmethode verfolgt, indem wir unser Thermoelement in einer Quarzhülle in das Metall einführten. Der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt kennzeichneten sich stets durch 1½ bis 2½ Minuten dauernde vollständige Temperaturkonstanz. Die konstante Temperatur entsprach stets Werten zwischen 5,44 und 5,45 Millivolt bei Messung nach der Kompensationsmethode. Die entsprechende Temperatur ist nach Holborn und Day 630,6° C. Wenn die Tabellen von Landolt und Börnstein neuere Angaben von Fay und Ashley und von Krafft anführen, nach welchen der Schmelzpunkt 5 bis 6° tiefer zu liegen scheint, so ist darauf kein Gewicht zu legen. Denn eine Durchsicht der angezogenen Arbeiten ergibt, daß von einer Präzisionsbestimmung des Schmelzpunktes bei diesen neueren Arbeiten keine Rede ist. Mit Hilfe der beiden Fixpunkte interpolieren wir nach der Formel:

$$E = 5,45 + 1,0476 \cdot 10^{-2} (t - 630,6) + 1,4 \cdot 10^{-6} (t - 630,6)^2$$

und erhalten folgende, weiterhin öfter benutzten Werte:

E Millivolt	Temperatur ° C.
6,20	700
7,27	801
8,38	901
9,22	974

Diese Werte haben wir mit der Skala eines Instrumentes von Siemens & Halske für pyrometrische Messungen mit dem Le Chatelierschen Thermopaar und mit dem Eichschein eines fremden Thermoelementes aus Platin-Platinrhodium verglichen und bei keiner der vier Versuchstemperaturen mehr als 1° Abweichung gefunden.

Folgen wir weiter dem Gange der Gase durch unsere Versuchsanordnung, so treffen wir auf den Quetschhahn für Metallkapillaren, dessen Anordnung aus der maßstäblichen Sonderskizze klar hervorgeht. Die gedrückte Kapillare haben wir anfangs aus Silber, später aus Stahl gewählt. Sie muß dünnwandig sein, wenn die Vorrichtung gut wirken soll. Das stumpfe Dreikantstück, welches den Druck ausübt, besteht aus Stahl. Zum Unterschiede von Gummischläuchen werden die Kapillaren nicht vollkommen elastisch zusammengedrückt, sondern bewahren nach Aufhebung des Druckes eine

Delle an der Druckstelle. Aber die Elastizität reicht aus, um die Gasgeschwindigkeit in weiten Grenzen zu regeln.

Hinter der Metallkapillare folgen die Absorptionsflaschen, deren jede mit 10 ccm titrierter Säure beschickt ist. Sie sind durch Schläffe verbunden. Die beiden Hähne erlauben, vor dem Versuch oder zwischen zwei Versuchen den Gasstrom seitlich austreten zu lassen, während gleichzeitig im Bedarfsfalle durch das Schwanzende des Dreiweghahnes reine Luft durch die Absorptionsflaschen geschickt werden kann. Diese Maßnahme wurde angewandt, wenn es galt, nach Versuchsschluß die letzten Anteile ammoniakhaltigen Gases, die sich in dem oberen zylindrischen Stück der ersten Absorptionsflasche befanden, durch die Absorptionsflüssigkeit hindurchzuführen ¹⁾.

Die Bestimmung des Ammoniaks wurde auf seine Titration mit etwa 0,05 n. Salzsäure gegründet. Es wurde eine größere Menge 0,1 n. Salzsäure bereitet, mit Methylorange gegen chemisch reine Soda gestellt und auf diese Säure mit demselben Indikator 0,1 n. Kalilauge gestellt. Aus diesen Vorratslösungen wurden die etwa 0,05 n. Titerflüssigkeiten durch Verdünnung mit Wasser bereitet, welches gegen Jodeosin neutral war. Sie besaßen danach, wie stets festgestellt wurde, mit Jodeosin als Indikator genau das Titerverhältnis der 0,1 n. Lösungen, aus denen sie hervorgingen. Alles Nachwaschen der Absorptionsflaschen erfolgte mit Wasser, das gegen Jodeosin neutral war, und alle Titerbestimmung geschah mit diesem Indikator nach der Methode von Mylius und Foerster. Dabei werden die Tröpfchen, welche man aus der Bürette entnehmen kann, wegen des Aetherdampfes so klein, daß sich die Hundertstel Kubikzentimeter einzeln zugeben lassen. Die Titerlösung wurde aus einer geeichten 10 ccm-Bürette zugegeben. Der Umschlag des Indikators besitzt eine mit Methylorange nicht erreichbare Schärfe. Daß er sauer genug ist, um das schwach basische Ammoniak völlig genau zu finden, haben wir früher festgestellt. Eine gleichzeitig im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeit gab uns Gelegenheit, festzustellen, daß sein saurer Charakter Beeinflussung der Titration durch Kohlensäure ausschließt. Für Präzisionsbestimmungen, wie wir sie ausführten, ist aber zu beachten, daß der Aether freiwillig mit der Zeit spurenweise sauer wird. Wir haben diese Veränderung stets kontrolliert und niemals einen Jodeosinäther benutzt, wenn seine Azidität, bezogen auf die für jede einzelne Titration verwendeten 10 ccm, mehr als 1 ccm 0,001 n. Säure entsprach. In den weitaus meisten Fällen war die Azidität viel

¹⁾ Ob dies genau richtig ist, lassen wir dahingestellt, indem wir auf die Versuche von Jacquero d und Perrot (Compt. rend. 138, 1033 [1904]) und die Bemerkungen von Daniel Berthelot (ebenda 1154) verweisen, danach der Schmelzpunkt 3° höher wäre.

¹⁾ Jede Waschflasche hatte 50 ccm, ihr zylindrischer Teil allein 20 ccm Inhalt.

geringer. Der Fehler, den wir auf diese Weise zuließen, entspricht weniger als 0,5 % von der Masse des gefundenen Ammoniaks.

Da die von Herrn Nernst angegebenen Zahlen alle kleiner sind als die unseren, so haben wir an die Möglichkeit gedacht, daß etwa in unserem Falle aus Stickstoff und Wasserstoff nicht nur Ammoniak, sondern auch Hydrazin entstehen könne. Seiner negativen Bildungswärme wegen müßte dieser Stoff vorzugsweise bei den hohen Versuchstemperaturen auftreten, bei denen unsere Ergebnisse auch von den Nernstschen am stärksten abweichen. Deswegen haben wir bei 975° nach Hydrazin gesucht, indem wir die Absorptionsflüssigkeit ohne Zusatz von Methylorange durch Tüpfeln auf Lackmus neutralisierten, mit ammoniakalischer Silberlösung versetzten, dann teilten und der einen Hälfte 1 ccm einer Lösung von Hydrazinsulfat zugaben, die 40 mg Hydrazin in einem Liter enthielt. Nach 15 Minuten war die Flüssigkeitshälfte, der wir auf diese Weise 0,04 mg Hydrazin einverleibt hatten, völlig dunkel von reduziertem Silber, während die andere Hälfte völlig klar blieb. Die Ammoniakmenge betrug dabei nach dem Ergebnis der Titration in Uebereinstimmung mit anderen, bei gleichartigem Vorgehen bei dieser Temperatur gefundenen Resultaten 15 mg. Der Versuch lehrt also, daß eine Störung durch Hydrazin bei unseren Resultaten nicht stattfindet.

Das letzte Stück der Versuchsanordnung bildet die Gasuhr, die mit Hilfe eines Normal-liters geeicht war, und deren Eichung immer wieder erneuert wurde. Die Genauigkeit, mit welcher diese mit Thermometer versehene Uhr das Restvolumen von Stickstoff und Wasserstoff zu bestimmen erlaubte, erreicht jedenfalls $\frac{1}{2}$ % und ist wahrscheinlich in vielen Fällen größer gewesen.

Wenn wir alle Fehlerquellen ins Auge fassen, die aus Ungenauigkeit der Druckmessung, der Volumenmessung, der Temperaturmessung und der Titration hervorgehen konnten, so glauben wir sicher zu sein, daß dieselben, wenn sie in gleicher Richtung wirkten, dennoch keine Abweichung in der gefundenen Ammoniakmenge von mehr als $2\frac{1}{2}$ % des Eigenwertes hervorrufen konnten. Die Konstanz der Temperatur des Ofens haben wir durch Benutzung einer großen Akkumulatorenbatterie zum Heizen erreicht und Druck und Temperatur während des Versuches stets mit aller Sorgfalt kontrolliert und freiwillige Änderungen sofort durch Regulierung ausgeglichen.

Die einzelnen Versuche.

Wir haben zunächst bei 900° C., bei 800° C. und bei 700° C. Bestimmungen ausgeführt, bei denen wir sowohl von Ammoniak, als auch

von einer Stickstoff-Wasserstoffmischung ausgingen, die wir mit Hilfe von käuflichen Gasen bereiteten und in einer Bombe mit Wasser (200 ccm) fünf Tage lang zur Erreichung völlig homogener Mischung durchschüttelten. Das Kupferrohr, durch welches wir die Stickstoff-Wasserstoffmischung sandten, war in seinem etwas erweiterten, im Oelbade auf 200° erhitzten Teile mit 50 prozentigem Palladiumasbest beschickt, der nach Vorschrift von Clemens Winkler¹⁾ bereit war. Zur größeren Sicherheit war zwischen dieses Rohr und die Druckwaschflaschen noch der Zersetzer geschaltet, um jede Spur Sauerstoff aus dem Gasstrom zu entfernen. Späterhin wurde diese doppelte Maßnahme zur Sauerstoffentfernung als überflüssig beiseite gelassen, da die Wirkung des Palladiumasbestes eine vollkommene ist. Von der Gas-mischung wurden fünf Proben mit einer Gasbürette von der Form der Buntaschen Büretten abgenommen, welche etwas über ein Liter faßte, und zwar drei vor dem Quarzrohr und zwei dahinter. Die letzteren wurden gezogen, während das mit dem Katalysator beschickte Rohr bei 900° im Betriebe war. Ihr Ammoniakgehalt von rund 0,2 % wurde vernachlässigt; denn während der Probenahme, die in einem Falle $\frac{1}{4}$ Stunde, im anderen Falle 1 Stunde dauerte, ging diese kleine Menge Ammoniak jedenfalls zum weit überwiegenden Teile an die Feuchtigkeit der Wände und das Sperrwasser über. Gesetzt aber selbst, daß dieses Ammoniak vollständig im Gase verblieb, so konnte dadurch, wie eine leichte Rechnung lehrt, der bei der Analyse gefundene Stickstoffgehalt nur um wenige Hundertstel Prozent zu hoch ausfallen. Die Analyse erfolgte nach der Methode von Jaeger²⁾ durch viermaliges Ueberleiten über Kupferoxyd. Das Kupferoxydröhrchen hatte einen Inhalt von 4,4 ccm und war mit 10,3 g Kupferoxyd beschickt. Aus diesen Werten berechnet man leicht, daß das gefundene Restvolumen des Stickstoffes in Rücksicht auf die anfängliche Luftfüllung und die spätere Stickstofffüllung des Röhrchens um den sehr geringen Betrag von 0,56 ccm zu erhöhen ist. Die Ergebnisse waren:

	Hinter dem Quarzrohr			Vor dem Quarzrohr			
	1	2	Mittel	3	4	5	Mittel
Vol. der Probe Kubikzentimeter	894	959	—	920	1051	961	—
H ₂ Prozent . .	75,17	75,36	75,27	75,53	75,26	75,40	75,40
N ₂ Prozent . .	24,83	24,64	24,73	24,47	24,74	24,60	24,60

Der Unterschied der Mittel fällt in die Fehlergrenzen des analytischen Verfahrens. Die Ab-

1) Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 2. Aufl. (1892), S. 451.

2) Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1898, 764.

lesung in der großen Bürette ist nur auf 1 ccm genau, so daß die einzelne Ablesung einen Fehler von $\pm 0,1\%$ in dem angegebenen Stickstoffgehalte mit sich bringt. Die zweiten Dezimalstellen sind um dessentwillen nur für die Mittelwertbildung angeführt. Das gemeinsame Mittel der Analysen ist:

$$\begin{array}{l} H_2 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 75,34\% \\ N_2 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 24,66\% \end{array}$$

Sowohl der Wert des Ammoniakgehaltes im Gleichgewichte, als der der Gleichgewichtskonstante wird durch kleine Zusammensetzungsänderungen, wie man sich durch Rechnung gleich überzeugt, wenig beeinflußt. Der Gehalt an Argon ist von uns nicht berücksichtigt worden, da der nach dem Lindeschen Verfahren aus Luft gewonnene Stickstoff wenig Argon enthält. Auch würde im Sinne der eben vorgebrachten Bemerkung über den Einfluß kleiner Zusammensetzungsänderungen die Vernachlässigung des vollen Argongehaltes der Luft für die Gleichgewichtsrechnung praktisch ohne Belang sein.

Bei den Versuchen 1 bis 8 befanden sich 14 mg Eisenoxyd auf einer 4 cm langen Asbestschicht im Rohr, wie dies früher beschrieben worden ist. Um die Bildung von Wasser aus dem Versuchsgas und Luftsauerstoff im Apparat zu vermeiden, wurde das Rohr samt Waschflaschen und dem Manometer zunächst mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, dann die Stickstoff-Wasserstoffmischung bis zum atmosphärischen Drucke zugelassen, und das Auspumpen und Zulassen der Mischung nochmals wiederholt. Dann wurde, während die Mischung unter gewöhnlichem Drucke durch das Rohr strömte, der Ofen erhitzt, so daß sich das Eisenoxyd reduzierte. Die Metallkapillare wurde erst eingesiegelt, nachdem mehrere Liter der Versuchsmischung bei gewöhnlichem Druck durch das Rohr gegangen waren, so daß das Eisenoxyd völlig in Metall verwandelt und das dabei entstehende Wasser entfernt war. Nach dem Einsiegeln der Kapillare wurde der Druck langsam auf 30 Atm. gesteigert und bei diesem Drucke ein Quantum von mehreren Litern bei genau eingestellter Versuchstemperatur durch das Rohr gesandt. Dann erst wurde dem Gas der Weg durch die Absorptionsflaschen und zur Gasuhr freigegeben.

Die Versuchsergebnisse entnimmt man der Tabelle 1.

Ein blinder Versuch, bei welchem 2 Liter Gas in 50 Minuten unter 30 Atm. durch das von Eisenasbest freie Rohr gesandt wurden, lieferte keine titrierbare Menge Ammoniak in der Vorlage. Da die Versuche nicht alle bei genau derselben Temperatur ausgeführt sind, so empfiehlt sich zwecks Vergleichung eine Umrechnung. Aus der Erörterung des Zusammenhanges zwischen dem

Tabelle 1.

Versuche bei 900° mit 10 mg Eisen.

	EMK in Millivolt	Temperatur in Grad C.	Zeit in Min.	Gasvolumen in Liter	Gasvolumen in red. Litern	0,05 n. KOH Kubik- zentimeter	NH ₃ in Milligramm	NH ₃ in Vol.-Proz.	
1	8,34	897	75	2,16	1,97	3,62	3,22	0,215	aus zersetztem Ammoniak
2	8,39	902	71	2,15	1,97	3,45	3,07	0,205	
3	8,38	901	140	2,21	2,02	3,55	3,16	0,206	
4	8,38	901	62	2,72	2,46	4,37	3,89	0,208	aus Luft-Stick- stoff und Wasserstoff
5	8,38	901	—	2,25	2,03	3,54	3,15	0,205	
6	8,38	901	60	2,00	1,82	3,30	2,94	0,213	aus Ammoniak
7	8,38	901	78	2,22	1,99	3,43	3,05	0,202	
8	8,38	901	80	2,31	2,07	3,62	3,22	0,205	

Gleichgewichtsgehalte an Ammoniak und der Temperatur entnimmt man, daß bei 900° C. der volumprozentische Ammoniakgehalt im Gleichgewicht um 0,43% seines Eigenwertes fällt, wenn die Temperatur um 1° steigt. Damit ergibt sich für den Versuch 1 der Ammoniakgehalt von 0,211%, umgerechnet auf 901° C. Der Ammoniakgehalt des Versuches 2 wird 0,206%. Somit ergeben sich folgende Mittelwerte für 901° C. aus den drei Gruppen:

Versuch 1 bis 3   Versuch 4 und 5   Versuch 6 bis 8
0,207₇%   0,206₅%   0,206₇%

Ein Versuch, bei welchem sich 20 mg Manganmetall, bereitet nach Prelinger, auf dem Asbest statt des Eisens befanden, lieferte folgendes völlig übereinstimmendes Ergebnis.

Temperatur in Grad C.	Zeit in Minuten	Gasvolumen in Liter	Gasvolumen in red. Litern	0,05 n. KOH Kubik- zentimeter	NH ₃ in Milli- gramm	NH ₃ in Vol.-Proz.
901	47	4,86	4,25	1,96	6,84	0,212

Die Genauigkeit dieses Versuches ist darum etwas geringer zu bewerten, weil infolge der Benutzung stärkerer Titerflüssigkeiten das Volumen der verwendeten Kalilauge mit 1,96 ccm nur halb so groß ist als in den Versuchen 1 bis 8. Setzen wir zur Berechnung der Konstante für die Zusammensetzung der Gasmischung bei den Versuchen 4 und 5 mit Stickstoff-Wasserstoffmischung die aus den Gasanalysen folgenden, früher mitgeteilten Zahlen, für die ausgehend von Ammoniak angestellten Versuche aber das genaue Atomverhältnis N₂ zu H₂ gleich 1 zu 3, so ergibt sich der Wert:

$K_p = 2,13 \cdot 10^{-4}$ für 901°
übereinstimmend aus allen Versuchsgruppen¹⁾.

1) Als Gleichgewichtskonstante definieren wir den Ausdruck: $K_p = \frac{p(NH_3)}{p^{1/2} \cdot p^{3/2} (N_2) (H_2)}$

Weitere Versuche, die bei derselben oder fast derselben Temperatur ausgeführt wurden, können kürzer zusammengefaßt werden.

Es schien uns zunächst erwünscht, darzutun, daß der Katalysator auch dann dieselben Zahlen lieferte, wenn er bereits die Bildung einer erheblichen Menge Ammoniak bei derselben Temperatur vermittelt hatte. Zu dem Zwecke bereiteten wir ein größeres Quantum Stickstoff-Wasserstoffgemisch aus käuflichen Gasen, welches nach guter Mischung im Mittel zweier übereinstimmender Analysen 26,0 % Stickstoff und 74,0 % Wasserstoff enthielt. Mit diesem Gemisch führten wir zunächst eine Gleichgewichtsbestimmung bei 906° C. und 30 Atm. Druck aus, bei welcher 2,52 Liter (0° C., 760 mm) Restgas und 3,82 mg Ammoniak binnen 67 Minuten erhalten wurden. Dies entspricht einem Gleichgewichtsgehalte der Gasmischung an Ammoniak von 0,20 %. Umgerechnet auf 901° entspricht dies 0,204 %, so daß die Bestimmung mit den in der Tabelle 1 vereinigten Daten auf das beste übereinstimmt. Um dann ein Urteil zu gewinnen, bis zu welcher Geschwindigkeit man die Gasbewegung steigern durfte, ohne mit der gebildeten Menge zu tief hinabzukommen, führten wir zwei Versuche bei 901° C. und 30 Atm. aus, indem wir einmal die Gasgeschwindigkeit von 5 Litern, das andere Mal von 10 Litern in der Stunde wählten. Im ersten Falle entsprachen 2,75 Litern (0° C., 760 mm) Restgas 4,13 mg Ammoniak, im zweiten 2,83 Litern (0° C., 760 mm) 3,58 mg Ammoniak. Der Prozentgehalt des Ammoniaks im abziehenden Gas war also im ersten Falle 0,196 % und im zweiten Falle 0,166 %. Man konnte also mit der Geschwindigkeit noch etwas über 10 Liter pro Stunde gehen, wenn man sich begnügte, für je 1 Liter (gemessen bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck) Restgas etwa 1 mg Ammoniak zu erzeugen. Wir ließen nun 35 Liter (gemessen bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck) durch den Apparat gehen und fanden in der Vorlage durch Titration 34,6 mg Ammoniak. Nachdem diese vier Versuche zusammen 46,13 mg Ammoniak über dem Katalysator hatten entstehen lassen, machten wir eine neue Gleichgewichtsbestimmung bei 901° C. und einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 Litern pro Stunde. Da aber der Gasvorrat durch die vorangehenden Versuche knapp geworden war, so wählten wir den Versuchsdruck nicht gleich 30 Atm., sondern gleich 22,35 Atm. Wir sammelten 2,975 Liter (0° C., 760 mm) Restgas und fanden 3,50 mg Ammoniak. Der Prozentgehalt des Ammoniaks beträgt danach 0,155 %. Der Prozentgehalt ist der Theorie nach unter diesen Versuchsbedingungen mit sehr großer Annäherung proportional dem Druck. Somit ergibt sich für 30 Atm. der Wert 0,208 %, welcher

den Versuchen in der Tabelle 1 genau entspricht. Die Masse des Eisens, welche in dieser Versuchsgruppe als Katalysator diente, betrug 20 mg, die damit ohne Aenderung des Gleichgewichtswertes erzeugte Masse des Ammoniaks macht 49,63 mg, also das 2½ fache aus.

Schließlich seien von den mit Eisen bei dieser Temperatur ausgeführten Versuchen diejenigen erwähnt, bei denen die Gasmischung Kohlensäure enthielt. Sie lieferten zufolge der früher erwähnten Störung durch Wasserbildung die zu kleinen Ammoniakgehalte von 0,16 % und 0,176 % bei 30 Atm. Druck. Die zur Prüfung des Ursprungs der Verunreinigung ausgeführten Versuche ergaben, daß der Stickstoff aus der benutzten käuflichen Flasche Barytwasser beim Durchleiten rasch trübte. Dasselbe Ergebnis wurde bei der Prüfung eines anderen Zylinders mit käuflichem Stickstoff erhalten. Die Kohlensäurereaktion des käuflichen Wasserstoffes erwies sich bei der Prüfung mehrerer Stahlflaschen teils als Null, teils als sehr schwach. Man kann vermuten, daß die Stickstoffflaschen gelegentlich auch zur Aufspeicherung von Kohlensäure im Handel verwendet werden, und daß der unabgeblasene Rest dann bei der Neufüllung mit Stickstoff die Verunreinigung hervorbringt. Bei den Wasserstoffbomben, welche andere Farbe und anderes Ventilgewinde haben, wird ein solches der besseren Ausnutzung des Bombenlagers dienendes Vorgehen naturgemäß nicht leicht stattfinden.

Einige wenige Versuche wurden mit Platin als Katalysator gemacht. Bei der Temperatur von 900° bildete sich bereits Platinsilicid auf dem Platinasbest, wenn fein verteiltes Metall benutzt wurde. Die katalytische Wirkung war dann sehr gering. Auch Platinfolie wurde gelegentlich benutzt, aber verlassen, da die katalytische Wirkung offenbar hinter der des fein verteilten Eisens sehr zurückblieb.

Eine andere Gruppe von Versuchen wurde bei 800° ausgeführt. Als unterscheidendes Merkmal ist lediglich anzuführen, daß dabei als Katalysator 1 g Manganmetall, elektrolytisch nach Prelinger bereitet und auf Asbest verteilt, zur Verwendung gelangte. Die Schichtlänge des Asbestes war etwas größer, nämlich etwa 6 cm. Alle übrigen Daten gehen aus der Tabelle 2 hervor. Zu derselben ist anzumerken, daß die Versuche 11 und 12 nicht bei 30, sondern bei 29,75 Atm. Druck ausgeführt wurden.

Ein blinder Versuch bei 801°, bei dem 2 Liter unter 30 Atm. in 80 Minuten durchgeleitet wurden, lieferte keine bestimmbare Menge Ammoniak. Um die Beobachtungen genau vergleichbar zu machen, reduzieren wir zunächst die Versuche 11 und 12 auf den Druck von 30 Atm., indem wir die Ammoniakgehalte mit dem Werte 30:29,75 multiplizieren; sodann

Tabelle 2.

Versuche bei 800° mit 1 g Mangan.

	EMK in Millivolt	Temperatur in Grad C.	Zeit in Min.	Gasvolumen in Liter	Gasvolumen in red. Liter	0,0523 n. KOH Kubik- zentimeter	NH ₃ in Milligramm	NH ₃ in Vol.-Proz.	
9	7,27	801	60	2,15	1,99	5,80	5,16	0,342	Aus zersetztem Ammoniak
10	7,27	801	87	2,94	2,72	8,01	7,13	0,346	
11	7,29	803	67	2,28	2,10	6,06	5,39	0,338	Aus Luft- stickstoff und Wasserstoff
12	7,29	803	54	1,69 ₆	1,56 ₅	4,51	4,01	0,338	
13	7,30	804	56	2,23	2,01	5,84	5,19	0,341	Aus Ammoniak
14	7,27	801	55	2,19	1,97 ₅	5,75	5,11	0,342	

rechnen wir die Zahlen um auf die gemeinsame Temperatur von 801° C., indem wir davon ausgehen, daß in der Nähe von 800° der volumprozentische Ammoniakgehalt im Gleichgewicht um 0,53% seines Eigenwertes fällt, wenn die Temperatur um 1° steigt. Ausführung dieser Korrekturen ergibt für alle drei Versuchsgruppen der Tabelle 2 völlig übereinstimmend den Gleichgewichtsgehalt von

0,344% bei 801° C. und 30 Atm.

Die Zusammensetzung der Gasmischung in den Versuchen 11 und 12 war dieselbe wie in den Versuchen 4 und 5 der Tabelle 1.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten führt auf den Wert:

$$K_p = 3,56 \cdot 10^{-4}.$$

Eine dritte gleichartige Versuchsgruppe wurde bei 700° ausgeführt.

Tabelle 3.

Versuche bei 700° mit 1 g Mangan.

	EMK in Millivolt	Temperatur in Grad C.	Zeit in Min.	Gasvolumen in Liter	Gasvolumen in red. Liter	0,0523 n. KOH Kubik- zentimeter	NH ₃ in Milligramm	NH ₃ in Vol.-Proz.	
15	6,20	700	72	2,10	1,93	10,81	9,61	0,656	Aus zersetztem Ammoniak
16	6,20	700	125	0,988	0,904	4,96	4,41	0,643	
17	6,20	700	30	1,044	0,971	5,25	4,67	0,634	Aus Luft- stickstoff und Wasserstoff
18	6,20	700	30	1,072	0,997	5,38	4,79	0,633	
19	6,20	700	145	0,996	0,906	5,27	4,69	0,681	Aus Ammoniak
20	6,20	700	160	1,055	0,963	5,40	4,80	0,657	

Die Versuche 17 und 18 sind bei 29,75 Atm. Druck, die übrigen bei 30 Atm. Druck ausgeführt. Von Versuch 16 bis 20 sind die Gas-mengen nicht mit Hilfe der Gasuhr gemessen, sondern in der großen, 1,1 Liter fassenden Gasbürette, die 1 ccm Ablesegenauigkeit besaß, gesammelt und abgelesen.

Reduzieren wir die Versuche 17 und 18 auf 30 Atm. und bilden aus den drei Gruppen danach die Mittel, so finden wir:

Versuch 15 u. 16   Versuch 17 u. 18   Versuch 19 u. 20
0,649   0,639   0,670

Das Gemenge aus Luftstickstoff und Wasserstoff, welches in den Versuchen 17 und 18 verwendet wurde, war dasselbe wie in den Versuchen 4 und 5 der Tabelle 1.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den Versuchen führt auf die Werte:

Versuch 15 u. 16   Versuch 17 u. 18   Versuch 19 u. 20
 $6,75 \cdot 10^{-4}$ $6,67 \cdot 10^{-4}$ $6,97 \cdot 10^{-4}$

Daraus ergibt sich als Mittelwert:

$$K_p = 6,80 \cdot 10^{-4}.$$

Schließlich haben wir noch eine Reihe von Bildungsversuchen bei der Temperatur von 974° C. ausgeführt. Als Katalysator befanden sich im Rohr 20 mg Eisen verteilt auf Asbest, eingebracht in der Form von Eisenoxyd. Wir fassen auch diese Versuche in eine Tabelle zusammen, zu deren Erläuterung wir folgendes voranschicken. Die Versuche wurden in derselben Absicht unternommen, die uns früher zu Versuchen bei 900° C. mit größerer Strömungsgeschwindigkeit geführt hatte. Wir erwarteten bei der höheren Temperatur von 974° C. auch bei größerer Strömungsgeschwindigkeit dem Gleichgewichte sehr nahe zu kommen und dabei relativ große Ammoniakmengen zu bilden. Die vier ersten Versuche der Tabelle zeigen, daß diese Absicht vollständig erreicht worden ist. Zwischen dem dritten und vierten Versuch führten wir die beiden blinden Bestimmungen aus, deren Ergebnis wir im ersten Abschnitte dieser Arbeit bei der Beschreibung des Verhaltens der Quarzrohre bereits mitgeteilt haben. Dann machten wir den vierten Versuch mit dem neuen Quarzrohr, nachdem wir zunächst festgestellt hatten, daß sich darin bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und gleicher Strömungsgeschwindigkeit nur ein Hundertstel des Ammoniaks bildete, welches nach den Versuchen 1 bis 3 der Tabelle 4 in Gegenwart des Katalysators entstand. Der Versuch mit dem neuen Quarzrohr ergab, wie man aus der Tabelle entnimmt, ganz dasselbe wie die drei Versuche mit dem alten. Das neue Quarzrohr sah nach dieser Bestimmung völlig tadellos aus. Der Natur der Sache nach sind die vier Zahlen für den volumprozentischen Ammoniakgehalt, welche wir bei den vier ersten Versuchen der Tabelle 4 ermittelt haben, Minimalwerte. Wir haben uns später die Frage vorgelegt, ob und wie viel sie wohl hinter dem Gleichgewicht zurückbleiben und wir haben darum mit dem Quarzrohr II, das inzwischen zu anderen Versuchen gedient hatte, noch drei Experimente mit kleinerer Strömungsgeschwindigkeit gemacht, deren übereinstimmendes Ergebnis man aus der unteren Hälfte der Tabelle 4 entnimmt. Dieses Ergebnis ist in

der Tat höher, wie das der ersten vier Versuche. Der Schluß, daß dieses Resultat dem Gleichgewichte besser entspricht, wäre unzweifelhaft bindend, wenn das Quarzrohr bei diesen drei Schlußversuchen an der Innenwand noch im Abkühlungsgebiete ganz klar gewesen wäre. Dies war indessen nicht der Fall, sondern die Innenwand der Kapillare war im Abkühlungsgebiet an einzelnen Stellen weißfleckig durch beginnende Tridymitbildung. Eine katalytische Wirkung einer solchen Fleckstelle im Abkühlungsgebiet könnte den Ammoniakgehalt erhöhen. Die Uebereinstimmung der vier ersten Versuche in Tabelle 4, von denen, wie erwähnt, drei mit trübem Quarz und einer mit völlig klarem Quarzrohr ausgeführt sind, spricht entschieden gegen diese Vermutung. Immerhin wollen wir der Vorsicht wegen diese Möglichkeit nicht ganz ausschließen. Der Ammoniakgehalt, der sich in den vier ersten Versuchen ergibt, kann also mit voller Sicherheit als ein Mindestwert bezeichnet werden; der um 5% des Eigenwertes höhere Betrag der drei letzten Versuche ist nach vorstehenden Gesichtspunkten zu würdigen.

Die vier ersten Versuche sind mit 0,5081 n. Kalilauge, die drei letzten mit einer genau fünfmal schwächeren Lauge titriert. Beim dritten Versuch waren 15 ccm Säure in der ersten Vorlage, sonst wie in allen anderen Versuchen 10 ccm in der ersten wie in der zweiten Vorlage.

Tabelle 4.

Bildungsversuche bei 974° C. mit 20 mg Eisen.

E.M.K. in Millivolt	Temperatur in Grad C.	Zeit in Minuten	Gasvolumen in Liter	Gasvolumen in red. Liter	Liter pro Stunde	KOH Kubik- zent meter	NH ₃ in Milligramm	NH ₃ in Vol.-%
9,22	974	103	32,08	29,0	16,9	3,73	32,2	0,146
9,22	974	90	39,66	35,84	23,9	4,58	39,6	0,145
9,22	974	300	102,2	93,6	18,7	11,59	100,0	0,141
9,22	974	135	41,4	38,0	16,9	4,80	41,5	0,144
9,22	974	33	6,88	6,12	11,1	4,09	7,07	0,152
9,22	974	103	6,90	6,08	3,54	4,07	7,03	0,152
9,22	974	48	8,63	7,65	9,56	5,12	8,85	0,152

Die Gasmischung, welche zu den drei ersten Versuchen benutzt wurde, enthielt nach zwei genau übereinstimmenden Analysen 25,9% N₂ und 74,1% H₂. Die Gasmischung, welche zu den übrigen Versuchen diente, enthielt 75,2% H₂ und 24,8% N₂. Die Berechnung der Konstanten ergibt für die erste Gruppe den Wert:

$$K_p = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ (Minimalwert),}$$

für die zweite Gruppe den Wert:

$$K_p = 1,56 \cdot 10^{-4}.$$

Weiterhin schreiben wir bei Benutzung der Werte > 1,48 bzw. (1,56), um den Charakter der ersten Zahl als Mindestwert und die hinsichtlich der zweiten bestehenden Rücksichten anzudeuten.

Erörterung der Resultate und Vergleich mit früheren Bestimmungen.

Die Ergebnisse der im vorstehenden geschilderten Bestimmungen vereinigt folgende kleine Zusammenstellung:

Grad C.	Prozent NH ₃ bei 30 Atm. (N ₂ :H ₂ = 1:3)	K _p · 10 ⁴
700	0,654	6,80
801	0,344	3,56
901	0,207	2,13
974	> 0,144 (0,152)	> 1,48 (1,56)

Die Konstanten sind der Theorie nach unabhängig vom Druck, so daß der Vergleich mit dem Ergebnis unserer älteren Versuche bei gewöhnlichem Druck keine Umrechnung erfordert, wenn er an den Konstanten vorgenommen wird. Hinsichtlich der Prozentgehalte ist der folgende Zusammenhang zu beachten. Bezeichnen wir mit (x) den Prozentgehalt, mit p_x den Partialdruck irgend eines der drei am Vorgang beteiligten Gase, mit P den Gesamtdruck, so ist:

$$0,01(x) P = p_x$$

und folglich:

$$K_p \cdot P = 100 \frac{(NH_3)}{(N_2)^{1/2} (H_2)^{3/2}}$$

Solange das Produkt $(N_2)^{1/2} (H_2)^{3/2}$ konstant bleibt, ist der Prozentgehalt an Ammoniak im Gleichgewichte dem Gesamtdruck proportional. Dies ist bei unseren Versuchen mit guter Annäherung der Fall. Man kann also die dem Gleichgewicht bei 1 Atm. Druck entsprechenden Prozentgehalte aus den bei 30 Atm. Druck ermittelten Zahlen ableiten, indem man letztere durch 30 teilt. Noch etwas schärfer erhält man sie aus den Konstanten, indem man letztere mit dem Werte $0,75^{3/2} \cdot 0,25^{1/2} \cdot 10^2$, d. h. mit 32,47 multipliziert. Wir führen diese Zahlen an und setzen zur Erleichterung des Vergleiches mit unseren früheren Beobachtungen, bei denen nicht der Prozentgehalt an Ammoniak, sondern das mit 10^5 multiplizierte Verhältnis des im Gleichgewichte bestehenden zum stöchiometrisch möglichen Ammoniak in den Tabellen angegeben ist, unsere neuen Werte in dieser Darstellungsweise darunter.

Grad C.	Prozent NH ₃ bei 1 Atm. (N ₂ :H ₂ = 1:3)	10 ⁵ $\frac{\text{Mole im Gleichgewicht}}{\text{Mole stöchiometrisch möglich}}$
700	0,0221	44,2
801	0,0116	23,2
901	0,00692	13,84
974	> 0,0048 (0,0051)	> 9,6 (10,2)

Herr Nernst hat den Ammoniakgehalt in Prozenten für sieben Temperaturen mitgeteilt:

und zur Verbindung der Werte eine empirische Formel angegeben, die in unseren Zeichen lautet:

$$\log K_p = \frac{14010}{4,571 \cdot T} - 6,43.$$

Die mit Hilfe derselben berechneten Prozentwerte zeigen von den angegebenen Versuchszahlen Abweichungen von $1\frac{1}{2}\%$ bis 6% , und Herr Nernst bemerkt, daß diese Abweichungen etwa ebenso groß sind, wie die Schwankungen der einzelnen Messungen. Berechnen wir nach dem Nernstschen Ausdruck die Konstanten für die Temperaturen unserer Druckversuche, so ergeben sich folgende Zahlen:

Grad C.	$K_p \cdot 10^4$ (Nernst)	$K_p \cdot 10^4$ (unser Wert)	Unser Wert liegt über dem Nernstschen um Prozente desselben
700	5,26	6,80	29
801	2,66	3,56	34
901	1,52	2,13	40
974	1,06	$> 1,48$ (1,56)	> 40 (47)

Wir selber haben früher eine Berechnung unserer Versuche bei 1 Atm. Druck nach einem linearen Ausdruck vorgenommen, welcher lautet:

$$\log K_p = \frac{12000}{4,57 T} - 5,8927.$$

Die folgende Tabelle bringt den Vergleich der Werte für die Gleichgewichtskonstanten, welche wir früher angegeben haben, und welche wir jetzt gefunden haben. Wir bemerken dazu, daß der Wert bei 700° früher nur als ungefähr angegeben wurde, weil die Einstellungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur zu klein war, um das Gleichgewicht sicher erreichen zu lassen. Von den übrigen Werten, die wir früher gefunden hatten, war derjenige bei 801° unzweideutig der unsicherste; denn er gründete sich nur auf die sehr kleine Zahl von zwei Versuchen, und bei diesen Versuchen wichen die Bildungs- und Zersetzungskonstanten in einem Fall um 8% , im anderen um $3\frac{1}{2}\%$ voneinander ab, während die Mittelwerte, untereinander verglichen, 7% Unterschied zeigten.

Grad C.	$10^4 K_p$ ber.	$10^4 K_p$ gef. (30 Atm.)	$10^4 K_p$ gef. (1 Atm.)	Prozent Ab- weichung des gef. vom ber. Werte
700	6,40	6,80	ca. 6,8	+ 6,2
750	4,72	—	4,68	— 0,9
801	3,57	3,56	3,33	— 0,3
850	2,79	—	2,79	0,0
901	2,21	2,13	—	— 3,6
930	1,95	—	2,00	+ 2,6
974	1,63	$> 1,48$ (1,56)	—	< -9 (—4,3)
1000	1,48	—	1,48	0,0

In Berücksichtigung der voranstehenden Bemerkungen über die Temperatur 801° wird man nicht umhin können, die gute Uebereinstimmung unserer Druckversuche mit den bei 1 Atm. Druck ermittelten Werten anzuerkennen. Betrachten wir aber anderseits die Unterschiede zwischen Rechnung und Versuchsergebnis im einzelnen, so gelangen wir zu dem Resultat, daß sich die mitgeteilte zweigliedrige Formel nicht genau genug den Beobachtungen anschmiegt. Der Anschluß der Rechnung an die Druckversuche oder besser gesagt der Anschluß der Beobachtung an die Rechnung im Temperaturgebiet von 700 bis 900° wird etwas besser, wenn wir den linearen Ausdruck etwas anders wählen, nämlich

$$\log K_p = \frac{12800}{4,571 T} - 6,06.$$

Es berechnen sich dann folgende Konstanten:

Grad C.	$10^4 K_p$ ber.	Grad C.	$10^4 K_p$ ber.
700	6,58	901	2,11
750	4,76	930	1,85
801	3,53	974	1,53
850	2,71	1000	1,38

Um diese Rechnung mit unseren Versuchsergebnissen bei gewöhnlichem Druck und bei 930° und 1000° C. in Einklang zu setzen, müßten wir aber annehmen, daß bei diesen beiden Temperaturen, bei denen wir bei weitem die größte Zahl unserer früheren Versuche durchgeführt haben, die Fehler durchweg in einem Sinne gewirkt hätten, so daß nicht das Mittel, sondern die unterste Grenze der bei diesen beiden Temperaturen gefundenen Resultate der Wahrheit entspräche. Wesentlich näher ist der Gedanke gelegen, daß ein zweigliedriger Ausdruck dieser Art sich der Beobachtung überhaupt nicht genügend anschmiegt, und daß ein mehrgliedriger Ausdruck erforderlich ist, welcher der Veränderlichkeit der Wärmetönung mit der Temperatur Rechnung trägt. Wir verweisen auf unseren früheren Versuch¹⁾, die Konstanten nach einer den Nernstschen Vorstellungen angepaßten viergliedrigen Formel zu berechnen. Die Möglichkeit durch eine veränderte Annahme über die Bildungswärme des Ammoniaks und geeignete Wahl eines Zuwachsgliedes für die spezifische Wärme des Ammoniaks einen genauen Anschluß unserer Beobachtung an diese viergliedrige Formel zu erreichen, haben wir wegen der damit verbundenen Unsicherheit nicht weiter verfolgt. Es ist gewiß möglich, daß die Bildungswärme des Ammoniaks von dem Werte 12000 g/cal etwas abweicht, und daß die spezifische Wärme des Ammoniaks pro Mol selbst bei der höchsten Temperatur bei

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 1. c.

der sie von Wüllner bestimmt worden ist, nämlich bei 200° C., noch durch Abweichungen der Verbindung vom Verhalten der idealen Gase beeinflusst ist. Aber solange wir keine Präzisionsuntersuchungen haben, welche diese älteren Wärmegrößen etwa verbessern, erscheint es für die Aufstellung eines genaueren Ausdruckes notwendig die Annahmen so zu wählen, daß neben den Gleichgewichtsmessungen auch diese thermischen Werte richtig zum Ausdruck gelangen. Haber hat, von dieser Ueberlegung geleitet, in seinem Buche¹⁾ „Thermodynamics of Technical Gas-Reactions“ einen fünfgliedrigen Ausdruck angegeben, indem er für die mittlere spezifische Wärme des Ammoniakgases pro Mol bei konstantem Druck den Wert

$$6,1 + 2 \cdot 10^{-3} T + 2,64 \cdot 10^{-6} T^2$$

setzt und für die permanenten Gase die mittlere spezifische Wärme pro Mol bei konstantem Druck als $6,64 + 3 \cdot 10^{-4} T$ annimmt. Das Zuwachsglied ist etwas niedrig gewählt, wird aber hier, wo nur Temperaturen bis 1000° in Frage kommen, nicht als Widerspruch mit der Erfahrung gelten dürfen. Der Ausdruck, der sich damit ergibt, lautet:

$$\log K_p = \frac{2215}{T} - 3,626 \log T$$

$$+ 3,07 \cdot 10^{-4} T + 2,9 \cdot 10^{-7} T^2 + 4,82.$$

Diese Formel, deren Aufstellung und Ausdruck den Versuchen voranging, welche in dieser Arbeit beschrieben sind, liefert folgende Werte, deren Anschluß an unsere Gesamtbeobachtungen befriedigend erscheint.

Grad C.	$10^4 K_p$ ber.	$10^4 K_p$ gef.
700	6,84	6,80
750	4,89	4,68
801	3,60	3,56
850	2,77	2,79
901	2,17	2,13
930	1,90	2,00
974	1,60	> 1,48 (1,56)
1000	1,45	1,48

Wir hoffen mit dieser Untersuchung die vor vier Jahren durch Haber und van Oordt in Angriff genommene Aufgabe, das Ammoniakgleichgewicht zu bestimmen, zu einem gewissen Abschluß gebracht zu haben. Es mag deshalb gestattet sein, auf die älteren Versuche mit einem Worte zurückzukommen. Haber und van Oordt haben ihre Zahlen ganz ins einzelne

gehend mitgeteilt. Man sieht aus ihren Angaben, daß die sechs Gleichgewichtsbestimmungen, denen sie größeres Gewicht beimaßen — drei von ihren neun Versuchen haben sie als minderwertig aufgefaßt — ziemlich weit auseinander lagen. Denn der größte dabei gefundene Wert stand zum kleinsten im Verhältnis $2\frac{1}{2} : 1$. Sie teilten ferner einen größeren Bildungsversuch mit, dessen Ergebnis noch ein wenig unter dem kleinsten bei den Gleichgewichtsversuchen erhaltenen Werte lag. Die mit unvollkommenen Hilfsmitteln ausgeführte Untersuchung hätte schon damals für die einzige untersuchte Temperatur einen richtigen Zahlenwert geliefert, wenn nicht eine irrige Bewertung der Ergebnisse zu der Vorstellung geführt hätte, daß unter den beobachteten Werten die höheren und nicht vielmehr die niedrigeren der Wahrheit entsprächen. Der Versuch der Berechnung für andere Temperaturen lieferte Zahlen für die Gleichgewichtslage, welchen Haber und van Oordt selbst größere Genauigkeit absprachen. Aber im Hinblick darauf, daß vordem überhaupt keinerlei Kenntnis über die Gleichgewichtslage bestand, wird man würdigen, daß die Größenordnung der berechneten Werte richtig ist¹⁾, und daß die Zahlen nur zur Begründung zweier Schlüsse benutzt wurden, die für die ganze, einer technischen Fragestellung gewidmete Arbeit, wichtig und unbestritten richtig sind, nämlich „daß von beginnender Rotglut aufwärts kein Katalysator mehr als Spuren Ammoniak bei der günstigsten Gasmischung erzeugen kann, wenn man bei gewöhnlichem Drucke arbeitet“, und „auch bei stark erhöhtem Drucke bleibt die Lage des Gleichgewichtes stets eine sehr ungünstige“.

Durch die theoretischen Entwicklungen von Herrn Nernst gewann die Präzisionsbestimmung der Gleichgewichtslage eine ganz andere Wichtigkeit. Unsicherheiten der Versuche, welche bei der Kleinheit der unter gewöhnlichem Druck zu bestimmenden Ammoniakmengen so lange in Kauf genommen werden konnten, als es sich nur darum handelte, ungefähr die Grenzen zu kennzeichnen, in denen eine technische Ammoniaksynthese erfolgreich sein kann, erschienen nun unerträglich. Wir haben deswegen die größte Mühe auf die Verfeinerung der Bestimmung verwendet. Mit Recht bemerkt Herr Nernst, daß unsere Resultate ein Ergebnis

1) Longmans, Green & Co. 1908, S. 203. An jener Stelle sind Ausgangs- und Endformeln richtig gegeben. In den Umformungen sind einige Druckfehler. So muß es im dritten Gliede der rechten Seite in der letzten Formel auf S. 203 T^2 statt T , im vierten T^3 statt T^2 heißen. Ferner ist sechs Zeilen von unten zu lesen 0,002 T statt 0,0002 T , sowie 13 Zeilen von unten 9,56 statt 9,76 und 14 Zeilen von unten 7,92 statt 7,82.

1) Der viergliedrige Ausdruck, den Haber und van Oordt benutzen, um auf Grund ihrer Schätzung das Gleichgewicht bei anderen Temperaturen zu berechnen, ist mit einem kleinen numerischen Fehler behaftet, der die berechneten Werte etwas zu groß macht. Davon abgesehen sind die Annahmen über die spezifischen Wärmen natürlich nicht genügend genau. Immerhin genügt eine Verkleinerung der thermodynamisch unbestimmten Konstante ihres Ausdruckes um 10%, um unsere Beobachtung und ihre Rechnung einander recht nahe zu bringen.

liefern, welches von seinen Rechnungen viel weniger abweicht, als der Wert, den Haber und van Oordt nach ihren Beobachtungen geschätzt haben. Auch wollen wir keineswegs die Möglichkeit in Abrede stellen, daß die verbleibende Differenz von ungefähr 200° durch erneute Untersuchung der Wärmegrößen, welche eventuell nach den Nernstschen Entwicklungen eine Aenderung des berechneten Wertes ergeben würde, künftig kleiner herauskommen kann. Aber dem Versuche, die verbleibende Differenz einem Mangel unserer experimentellen Bestimmungen zuzuschreiben, und den zur Stütze dieses Versuches von Herrn Nernst geltend gemachten experimentellen Angaben über die Gleichgewichtslage, müssen wir durchaus widersprechen.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Vorrichtung angegeben, welche erlaubt, bei 30 Atm. Druck bis nahezu 1000° C. unter Verwendung von Außenheizung gas-chemische Versuche mit strömenden Gasen mit derselben Bequemlichkeit auszuführen, mit der sie bei gewöhnlichem Drucke ausführbar sind.

Bestimmung des Ammoniakgewichtes mit Hilfe dieser Anordnung bei $700, 801, 901^{\circ}$ C. und Bildungsversuche bei 974° C. lieferten Ergebnisse, welche unsere bei gewöhnlichem Drucke ermittelten Werte bestätigen, und die von den Angaben nicht unerheblich abweichen, welche Herr Nernst über die Lage des Gleichgewichtes gemacht hat.

(Eingegangen: 15 März.)

ÜBER DAS SOGENANNT E SILBERSUPEROXYD.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von G. Baborovsky und B. Kuzma.

Auf Veranlassung des Herrn Professor B. Brauner beschäftigten wir uns mit dem Studium des anodischen Verhaltens sowohl von Silberelektroden in verschiedenen Elektrolytlösungen, wie von Platinanoden in Silbernitrat, indem wir uns die präparative Darstellung und Durchforschung des Wöhler-Mulder-Sulcschen¹⁾, auf anodischem Wege erhaltenen Silbersuperoxyds, eventuell der höheren Silberoxyde als Ziel dahinstellten. Obwohl unsere diesbezüglichen Versuche noch nicht zum Abschluß gekommen sind, drängt uns die diesem Thema allgemein geschenkte Aufmerksamkeit²⁾ zur nachfolgenden Mitteilung:

Die Vorversuche führten uns zu der Ueberzeugung, daß die sogen. „Silbersuperoxyde“ mit guter Ausbeute an Silberelektroden kaum zu erhalten sind. Dazu eignen sich entschieden besser Platinanoden in $AgNO_3$ -Lösungen, da Silber in Silbernitrat in ziemlich großem Intervall von Stromdichten einwertig nach dem Faradayschen Gesetz in Lösung geht. Wendet man aber Platinanoden an und reguliert die Stromdichte so, daß der Wert von $0,07$ Amp/qcm konstant bleibt, so erhält man leicht kleine Kristalle des „Silbersuperoxyds“, die sich an der Anode abscheiden.

Es bleibt nun die Frage offen, ob die anodische Bildung des Silbersuperoxyds primär

ist, wie bis zum Jahre 1896 allgemein angenommen wurde, oder ob dieselbe sekundär erfolgt. Nach unseren Versuchen scheint uns der anodische Vorgang, wenigstens bei der oben angeführten Stromdichte, hauptsächlich in der Bildung eines Silberpernitrats $AgNO_4$ zu bestehen, wie schon B. Brauner, O. Sulc¹⁾, sowie E. Mulder²⁾ vermuteten.

Wir wenden sowohl an der Anode, als auch an der Kathode, dieselbe Silbernitratlösung an und trennen die kathodische Lösung von der anodischen durch eine sorgfältig ausgewaschene Tonzelle. Die Anode bildet eine Platinschale, die Kathode ein Platinblech. Ueber den in der Lösung vor sich gehenden Vorgang haben wir uns folgendes Bild gemacht: Schicken wir durch die Elektrolysezelle die Elektrizitätsmenge von $2 F (= 2 \times 96540)$ Coulombs durch, so entladen sich zunächst an der Kathode zwei Ag^+ -Ionen. Dadurch werden zwei Salpetersäure-Anionen frei, von denen das eine zur Anode wandert, das andere durch das von der Anode kommende Ag^+ -Kation elektroneutralisiert wird, da die Ueberführungszahlen der Ionen in $AgNO_3$ annähernd gleich $0,5$ sind. An der Anode wird zunächst ein Sauerstoffion O^{++} entladen, welches sich mit einem NO_3^- -Ion zu NO_4^+ verbindet. Aus einem Ag^+ -Ion und dem entstandenen NO_4^+ -Anion bildet sich undissoziiertes $AgNO_4$, das nicht leicht löslich zu sein scheint, und deswegen aus der Lösung herausfällt. Die durch die Sauerstoffentladung frei gewordenen Wasserstoff-Ionen werden durch die NO_3^- -Ionen, welche in

1) Siehe die Zusammenstellung der älteren Literatur über dieses Thema bei M. Bose: Z. anorg. Chem. **44**, 262 (1905). Vergl. auch B. Brauner und B. Kuzma, Berl. Ber. **40**, 3371 (1907).

2) H. W. Schellhaaß: Z. f. Elektroch. **14**, 121 (1908); R. Luther und F. Pokorny: Z. anorg. Chem. **(57)**, 290 (1908).

1) Z. anorg. Chem. **12**, 180 (1886).

2) Berl. Ber. **29**, 583 R. (1896).