Herr Prof. Dr. M. Le Blanc-Leipzig:

WIDERSTANDSÖFEN MIT ELEKTRISCH GEHEIZTEM NICKELDRAHT.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Azotierung von Calciumcarbid, mit der Herr Eschmann und ich schon seit einigen Semestern beschäftigt sind, erwies es sich als zweckmäßig, Temperaturen von 1300° für längere Zeit herzustellen. Die bekannten Platinbandöfen von Heraeus waren bei Verwendung des uns zur Verfügung stehenden Gleichstromes bei diesen Temperaturen wenig haltbar; die kostspieligen und zeitraubenden Reparaturen, der hohe Anschaffungspreis, namentlich bei etwas größeren Dimensionen, veranlaßten uns, Ausschau nach einem Ersatz zu halten, und es lag der Gedanke an das schon gelegentlich bei niedrigeren Temperaturen verwandte Nickel¹⁾ nahe, das einen genügend hohen Schmelzpunkt, etwa 1480° , besitzt, ziemlich wohlfeil ist und auch genügende Dauerhaftigkeit verspricht. In der Tat hat Herr Eschmann damit befriedigende Resultate erzielt. In einem Rohr der Berliner Porzellanmanufaktur aus Marquardtscher Masse von 75 cm Länge und 4 cm lichtem Durchmesser, das auf 70 cm mit 30 m 2 mm starkem Nickeldraht umwickelt war, gelang es, eine Temperatur von 1300° leicht zu erreichen, die auf einer Strecke von 7 cm etwa in der Mitte des Rohres keinerlei Inkonsistenz der Temperatur mit Hilfe des Thermolements erkennen ließ. Zur Fixierung und Wärmeisolation war das Rohr mit Magnesiapulver umgeben; den Abschluß nach außen hin bildeten eine Reihe aneinandergesetzter Tonzylinder von 9 cm lichtem Durchmesser, die unter sich mittelst Wasserglas und Asbestpapier verkittet waren und dem Ganzen einen Halt gaben; an ihrer Stelle kann man natürlich auch ein Tonrohr oder einen Mantel aus Aluminiumblech nehmen. Der Ofen verbrauchte 15 Amp. bei 115 Volt Spannung. Auch ein Ueberschreiten von 1300° um 50° hielt der Nickeldraht aus. Die Haltbarkeit ist nicht schlecht, falls man nur beim Anheizen vorsichtig ist. Schon kleinere Öfen als der eben beschriebene, von 3 cm lichtem Durchmesser und mit nur 1,5 mm starkem Nickeldraht, hielten je eine Reihe von Versuchen mit zusammen etwa 100 Heizungsstunden mit Temperaturen von 1100 bis 1300° aus; der stärkere Nickeldraht brachte es auf nahezu

150 Heizstunden. Der Preis von 30 m 2 mm starkem Nickeldraht stellt sich auf etwa 7 Mk.

Diese nicht üblen Erfahrungen bei Verwendung von Nickeldraht bestimmten mich nun, einen Versuch zu machen, ob er nicht auch für die Konstruktion kleiner Ofentypen, sogen. Tiegelöfen, die direkt an die 110 Volt-Leitung angeschlossen werden können, verwendbar sei. Es kam zunächst darauf an, die richtige Drahtstärke ausfindig zu machen. Ein zu starker Draht erfordert eine zu große Länge, damit der volle 110 Voltabfall in den Ofen verlegt und gleichzeitig eine Temperatur von etwa 900° , die für diesen Zweck angestrebt wurde, erreicht würde; ein zu dünner Draht zeigt eine nicht genügende mechanische Widerstandsfähigkeit. Als passendste Stärke ergab sich nach verschiedenen Vorversuchen 1 mm. Dieser Draht wurde um eine Pukallsche Zelle von 14 cm Länge, 4,5 cm innerem Durchmesser und 1,5 mm Wandstärke in dreifacher Lage aufgewickelt. Der Abstand der einzelnen Windungen voneinander betrug in der ersten Lage 0,5, in der zweiten 0,8, in der dritten 1 mm; die Wicklung erstreckte sich auf 12 bis $12\frac{1}{2}$ cm, oben war 1 cm, unten 0,5 bis 1 cm freigelassen. War die erste Lage gewickelt, so wurde eine Paste von Magnesia darauf geschmiert, sodann ein Stück 2 mm starker Asbestpappe zur Isolierung herumgelegt und hierauf die zweite Lage Draht gewickelt usw. Die Länge des Drahtes betrug 38,5 m. Nach beendeter Wicklung wurde die Tonzelle in ein Gehäuse aus Eisen- oder besser Aluminiumblech von 11 cm Durchmesser und 22 cm Länge gesteckt, das jeder Klempner auf Bestellung liefert und das oben durch einen mit passender Oeffnung versehenen Deckel und unten durch eine Tonplatte verschlossen werden konnte; der obere Rand der Tonzelle befand sich in gleichem Niveau mit dem Deckel. Zur Wärmeisolation wurde das Gehäuse mit Magnesia ausgefüllt. Die Enden der Wicklung, die den Strom zuführten, waren mit 1,5 mm starkem Nickeldraht umwunden, und gingen durch zwei Klemmschrauben, die in der unteren Tonplatte angebracht waren. Letztere war $6\frac{1}{2}$ cm vom Boden entfernt, der untere Teil des Gehäuses war so ausgeschnitten, daß drei Beine übrigblieben.

Nach Fertigstellung des Ofens wurde er zunächst an die 10 Volt-Leitung mit 2 Amp. für einige Stunden zur Trocknung gelegt und sodann an die 110 Volt-Leitung mit 3,5 Amp., bis keine Wasserdämpfe mehr entwichen. Ließ man ihn nun abkühlen und schaltete ihn direkt an die städtische 110 Volt-Leitung, die übrigens

1) Anmerkung bei der Korrektur. Wie in der auf den Vortrag folgenden Diskussion (siehe diese) mitgeteilt wurde, ist Nickeldraht für elektrische Heizzwecke im Nernstschen Laboratorium schon seit vielen Jahren mit Vorteil benutzt worden. Herr M. A. Hunter hat einen derartigen Ofen in der Zeitschr. f. physikal. Chemie 53, 441 (1905) beschrieben; er arbeitete bei Temperaturen zwischen 700 und 900° C. Nähere Angaben über Dicke und Haltbarkeit des Drahtes macht er an dieser Stelle nicht.

gelegentlich Schwankungen bis zu 10 % zeigte, so ergab sich folgendes Bild:

Zeit in Minuten	Stromstärke in Amp.	Temperatur in Grad C.
0	22	20
5	6,0	520
10	5,25	790
15	5,0	930
20	4,75	1000
30	4,5	1090
50	4,4	1110
60	4,4	1135
153	4,0	1125
355	3,6	1065

In den ersten Minuten herrscht eine recht hohe Stromstärke, die jedoch automatisch sinkt, sowie der Nickeldraht immer höhere Temperatur annimmt und damit sein Widerstand steigt. Dieser Umstand wirkt für eine schnelle Anwärmung sehr günstig, in 10 Minuten werden schon 800°, in weiteren 5 Minuten über 900° erreicht; die maximale Temperatur von 1135° stellte sich nach 1 Stunde ein. Dann fand ein langsames Fallen der Temperatur statt.

Um das Verhalten der Ofen bei längerer Erhitzung und ihre Lebensdauer kennen zu lernen, wurden zwei Versuchsreihen mit zwei Ofen angestellt, die sich von dem vorhin beschriebenen nur dadurch unterschieden, daß die Tonzellenwandung 3 mm dick war — eine dünne Zelle stand damals nicht zur Verfügung. In der ersten Versuchsreihe blieb der Strom dauernd eingeschaltet, bei der zweiten wurde er 23 mal aus- und nach Abkühlung des Ofens wieder eingeschaltet. Die erste Reihe ergab nachstehende Resultate:

Brenndauer in Stunden	Stromstärke in Amp.	Temperatur in Grad C.
2	4,2	1130
43	3,25	990
72	3,0	970
127	3,0	940
151	2,9	920
223	2,7	910
256	2,65	880
390	2,55	850
418	2,5	820
437	2,5	800

Der Ofen wurde nun ausgeschaltet und ging während des Abkühlens entzwei.

Die zweite Versuchsreihe zeigte einen ähnlichen Temperatur- und Stromstärkeabfall. Nach 351 Stunden Brenndauer (ungerechnet die Abkühlungszeit) zeigte der Ofen kurz vor dem Durchbrennen 790° bei 2,2 Amp.

Die Temperatur wurde bei allen diesen Versuchen mit Hilfe eines Thermoelementes gemessen, das sich in einem Porzellantiegel etwa

0,5 cm vom Boden entfernt befand. Der Tiegel seinerseits ruhte auf einem Nickeldrahtgestell¹⁾ und sein Boden hatte vom Boden der Zelle einen Abstand von 1 cm. Innerhalb des Porzellantieglers herrschte gute Temperaturkonstanz; so wurde in einem Falle am Boden des Tieglers 1030°, 1 cm vom Boden 1032°, 2 cm vom Boden 1025°, 3 cm vom Boden 1015° gemessen. Dabei war es unerheblich, ob das Thermoelement sich in der Mitte oder an den Wandungen des Tieglers befand. Zugedeckt war die Zelle bei allen Messungen mit einer Tonplatte, die in der Mitte eine Oeffnung für das Thermoelement besaß.

Insgesamt können die mit diesen Ofen erhaltenen Resultate als befriedigend bezeichnet werden. Die Herstellungskosten eines solchen, den ja ein jeder, der eine Werkstatt besitzt, selbst leicht anfertigen kann, stellen sich auf weniger als 10 Mk., die der Erneuerung des Nickeldrahtes auf etwa 3 Mk., während der an Dimension kleinere 110 Volt-Platintiegelofen von Heraeus 90 Mk. kostet²⁾ und die jedesmaligen Reparaturen, die auch nicht ausbleiben, häufig ziemlich kostspielig sind. Allerdings ist sein Stromverbrauch etwas geringer, bei einigen Proben stellte sich nach einiger Zeit der Strom auf etwa 2,1 Amp. ein.

Ich habe die Absicht, diese sauberen Nickelöfen auch in das analytische Praktikum einzuführen. Zu Silikatschmelzen z. B. scheinen sie sehr geeignet; in 10 bis 15 Minuten kann man ein Silikat mit Kaliumcarbonat in einem Platintiegel mit Hilfe eines solchen Ofens bequem zusammenschmelzen, während der Hempelsche Ofen wesentlich längere Zeit erfordert. Für derartige Zwecke erscheint es angebracht, die Tonzelle einige Zentimeter breiter und etwas kürzer zu nehmen und unten mit einem Ansatz zu versehen, der das Durchleiten eines indifferenten Gases gestattet. Die Herstellung eines solchen Ofens habe ich in Vorbereitung. Da für die meisten Fälle die Ofentemperatur zu hoch ist, kann man durch Vorschaltung eines Widerstandes den Ofen schonen und dazu Strom sparen.

Für viele Fälle reichen Temperaturen bis 300° völlig aus; ich habe für sie einen zweiten kleineren Ofen gebaut; die verwandte Tonzelle war nur 8 cm lang und darauf waren 4,5 m Draht von 1 mm Stärke und 1 cm Abstand der Windungen gewickelt, das Blechgefäß hatte ent-

1) Das Nickeldrahtgestell wird besser durch ein Gestell aus Porzellan ersetzt, das einen oben etwas umgebogenen Stab zur bequemen Handhabung beim Hereinsenken oder Herausnehmen trägt. Oder man begnügt sich mit einem Porzellandreifuß und gebraucht eine passend geformte Zange.

2) Ein neuer, soeben in den Handel gebrachter Ofen ist billiger; er kostet 65 Mk.

sprechende Dimensionen. Bei direktem Einschalten an eine 10 Volt-Leitung stellte sich nach 11 Minuten eine Temperatur von 200° bei 5,5 Amp. ein. Die Maximaltemperatur von 305° wurde nach etwa 1 Stunde bei 4,5 Amp. erreicht. Die Haltbarkeit dieser Oefen wird voraussichtlich sehr groß sein; die Kosten für den Nickeldraht sind zudem ganz gering.

Vielleicht kann man bei niederen Temperaturen mit der Dicke des Nickeldrahtes bis 0,8 oder auch 0,6 mm heruntergehen, wenn es nötig sein sollte.

Auch für Bombenöfen, die eine Maximaltemperatur von etwa 400° erfordern, dürfte elektrisch geheizter Nickeldraht zu empfehlen sein.

Bei der Wicklung der Oefen ist darauf zu achten, daß der Nickeldraht (der unsere stammte aus den Langbein-Pfannhauserschen Werken, Leipzig-Sellerhausen) nicht an einer Stelle einen Knick hat; im allgemeinen ist aber die Handelsware recht gleichmäßig.

Nach den hier angegebenen Daten ist es ohne viel Mühe möglich, sich auch irgendwelche anderen, wünschenswerten Ofentypen, die mit Nickeldraht geheizt werden sollen, herzustellen.

Während die oben beschriebenen Versuche im Gange waren, las ich in der Zeitschrift für Metallurgie 6, 94 (1909) einen Bericht über eine Arbeit von Carpenter, der die Strukturänderungen im Nickeldraht bei hohen Temperaturen verfolgt hat. Es wurden darin die auch von mir gemachten Beobachtungen bestätigt, daß längere Zeit auf höherer Temperatur gehaltener Nickeldraht in hohem Maße brüchig ist. Car-

penter zieht aus mikroskopischen Beobachtungen den Schluß, daß die Veränderungen des Nickeldrahtes durch die Gaseinschlüsse, die bei der Herstellung des Nickels nicht zu vermeiden sein sollen, hervorgerufen werden. Die zahlreichen Gasbläschen erzwingen sich allmählich einen Weg nach außen und führen dadurch ein Zerreißen der Metallteile herbei. Der von ihm verwandte Nickeldraht stammte aus den Westfälischen Nickelwerken und enthielt 98,6 % *Ni*, 1,22 % *Fe* und 0,16 % *Mn*.

Wenn sich Carpenter schließlich, im Gegensatz zu mir, recht unbefriedigt über den versuchten Ersatz des Platins durch Nickel äußert, so kommt es natürlich auf die Ansprüche an, die man stellt. Für ein Laboratorium, das die Nickelöfen selbst herstellen und reparieren kann, bietet der Ersatz in vielen Fällen nach meinem Dafürhalten erhebliche Vorteile; für Verkaufszwecke allerdings kann Nickeldraht der vorhandenen Qualität nur in Frage kommen, wenn es sich um Temperaturen von wenigen Hundert Graden handelt.

Ein Springen der Pukallzellen ist nur in einem Falle beobachtet worden; die übrigen bisher verwandten Zellen waren auch nach dem Durchbrennen des Drahtes völlig unversehrt geblieben. Wenn bei Carpenter stets die angewandte unglasierte Porzellanröhre nach kürzerer oder längerer Zeit gebrochen ist, so dürfte dies an dem verwendeten Porzellan liegen. Im übrigen wäre eine von Zeit zu Zeit notwendige Erneuerung der Tonzelle auch keine ins Gewicht fallende Ausgabe.

Diskussion.

Herr E. Gumlich-Charlottenburg: Ich will nur erwähnen, daß ich auch schon seit langen Jahren beim Ausglühen von Eisenproben Nickelöfen benutze, aber ich habe eigentlich keine günstigen Erfahrungen gemacht. Die Tatsache, daß ein solcher Ofen eine sehr begrenzte Lebensdauer hat, ist ja an und für sich schon wenig erfreulich. Es wäre aber erträglich, wenn jeder Ofen wenigstens 300 bis 400 Stunden lang hielte, dann würde man sich danach einrichten können. Das ist aber durchaus nicht der Fall, denn mancher Ofen ist nach 20 Stunden schon unbrauchbar. — Die starke Brüchigkeit des Materials nach längerem Erhitzen scheint doch eine allgemeine Eigenschaft des Nickeldrahtes zu sein, ich habe wenigstens bis jetzt kaum einen Draht gefunden, der diese Eigenschaft nicht gezeigt hätte. Allemal, wenn man ihn abwickelte, zeigte es sich, daß das Korn großkristallinisch geworden war, und damit hatte sich eine kolossale Brüchigkeit eingestellt.

Eine Schwierigkeit möchte ich auch noch erwähnen, die allerdings im vorliegenden Falle

wohl weniger stört, denn hier hat man es offenbar mit verhältnismäßig kurzen Röhren von größerem Durchmesser und einem relativ dünnen Draht zu tun. Wenn aber die umgekehrten Verhältnisse eintreten, wenn man eine Röhre von 2 bis $2\frac{1}{2}$ cm Durchmesser und etwa 1 m Länge bewickeln will, und natürlich infolgedessen einen dickeren Draht von etwa 2 mm Durchmesser anwenden muß, dann wird das Bewickeln sehr viel mühsamer. Es ist ein direktes Kunststück, die Bewickelung so aufzubringen, daß die Windungen sich nicht berühren, auch natürlich nachträglich nicht, denn die Windungen verschieben sich leicht etwas. Wir haben uns dadurch zu helfen gesucht, daß wir den Raum zwischen den Windungen zuerst mit Schamotte, und als das sich nicht recht bewährte, mit Marquartscher Masse ausfüllten. Das hat ja etwas geholfen, aber doch nicht vollständig, denn die Füllung bröckelt leicht im Laufe der Zeit etwas aus, und da der Nickeldraht federt, so kommt man unter Umständen zu Kurzschlüssen, welche die Wickelung zerstören.

Die Nickeldrahtbewickelung mag also für manche Fälle ganz geeignet sein, aber im großen Ganzen möchte ich doch dem Platinband, soweit sich die Beschaffung mit den pekuniären Verhältnissen verträgt, entschieden den Vorzug geben.

Herr Heraeus-Hanau: Ich möchte natürlich zugunsten der Platinöfen sprechen. (Große Heiterkeit.) Meine Herren! Es ist ja richtig, daß bei Platinöfen die erste Anschaffung erheblich ins Gewicht fällt. In dem Tiegelofen, wie von Herrn Professor Le Blanc erwähnt, sind etwa 10 g Platin. Infolgedessen kostet der Ofen an Platin allein 30 bis 40 Mk., aber das Platin behält seinen Wert. Der alte Tiegel wird nach der Zerstörung zurückgegeben, und der Umtausch kostet für Platin etwa 3 Mk., also auf 1 g Platin 30 Pfg. Dann kommt ein Aufschlag für Façon, Regie und Gewinn; dann kostet der Ofen ungefähr 8 bis 10 Mk. im Umtausch.

Als wir seinerzeit die Oefen herausbrachten, litten die Heiztiegel noch sehr erheblich. Der Platindraht war gewebeartig in die Schamotte-masse eingebettet, die Oefen litten dadurch, daß der Platindraht durch die ungleiche Ausdehnung von Schamotte und Platin zerrissen wurde. Dieses wird bei der neuen Konstruktion durch die eigenartige Einbettung des Drahtes vermieden. Die Oefen sollten ursprünglich nur zur Benutzung bei nicht zu hohen Temperaturen dienen. Die höchste Belastung sollte bei etwa 1000° liegen. Nun wurde sofort gesagt, mit einem Ofen für 1000° können wir nichts anfangen, wir müssen solche für höhere Temperaturen, und zwar bis etwa 1400° haben. Es ist faktisch so, daß in der Praxis meist viel höhere Temperaturen verlangt werden, als wirklich nötig sind, denn 1200° genügen für analytische Zwecke vollständig. Im übrigen glaube ich, daß Platinöfen auf die Dauer sich billiger stellen, als Nickelöfen, sofern es sich um Temperaturen über 800° handelt.

Herr W. Müller-Mülhausen i. E.: Ich hatte einen 20 cm dicken Schüttelofen mit Nickeldraht bewickelt, und da war Nickel außerordentlich unvorteilhaft. Nach 1 Stunde hatten wir Kurzschluß im Ofen; der Draht war vollständig brüchig geworden. Offenbar wird durch das Schütteln die Veränderung des Nickels, von der Herr Gumlich sprach, außerordentlich beschleunigt. Jedenfalls ist für Schüttelöfen nach meinen Erfahrungen Nickel kaum anzuwenden.

Herr M. Le Blanc-Leipzig: Ich kann nur wiederholen, daß meine Erfahrungen günstig sind, und darauf verweisen, daß wir z. B. bei einem 2 mm starken Nickeldraht bei Temperaturen von 1300° nahezu 150 Brennstunden gehabt haben; bei den kleinen Laboratoriumsofen

hat sich eine Dauer von über 100 Brennstunden, selbst bei Draht von nur 0,8 mm, ergeben. Das Wickeln hat uns keine besonderen Schwierigkeiten bereitet.

Die Platintiegelöfen mögen ja jetzt verbessert sein, in der ersten Zeit waren sie nicht zufriedenstellend, und die Reparaturen sind leider nicht immer so billig, wie angegeben, denn für die letzte, vor kurzer Zeit ausgeführte Reparatur habe ich 25 Mk. bezahlt.

Es erscheint übrigens durchaus möglich, daß die Qualität des Nickeldrahtes in den letzten Jahren besser geworden ist.

Herr Neufeld-Aachen: Ich möchte zugunsten der Nickelöfen etwas vorbringen. Auf Veranlassung von Herrn Professor Busse habe ich für unser Laboratorium kleine derartige Oefchen gemacht. Sie lassen sich bequem bewickeln und haben sich sehr bewährt. Ich brauchte sie in der Regel für Temperaturen von 1800°. Sie haben einen Wert von 20 Pfg.; mit Platin ist das wahrhaftig nicht zu machen.

Herr E. Cohen-Utrecht: Was die Brüchigkeit des Nickels betrifft, so glaube ich, daß es sich hierbei um das Auftreten einer neuen allotropen Modifikation handelt.

Ich kann noch nicht viel darüber sagen; die Handversuche, die ich vor längerer Zeit in dieser Richtung angestellt habe, machen es indes sehr wahrscheinlich. Ich hoffe, die Sache bald wieder vornehmen zu können.

Herr W. Nernst-Berlin: Ich möchte auch einige Worte zugunsten der Nickelöfen sagen. Wir haben viel seit mehreren Jahren mit einem Ofen gearbeitet, der zum ersten Mal in der Arbeit von Hunter (Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 441 [1905]) beschrieben ist. Ich fing mit einem massiven Nickelrohr an. Da brauchte man allerdings, wegen der großen Stromstärke, Wechselstrom; diese Oefen bewährten sich nicht gut. Sobald man über 1000° ging, versagten meine Oefen aus Nickel — Kollege Le Blanc hat ja bessere Erfahrungen gemacht —, deshalb ging ich dazu über, das Tonrohr der Platinöfen durch ein Kupferrohr zu ersetzen. Man nimmt ein dickes massives Kupferrohr, beklebt es mit Asbest durch Wasserglas, wickelt 0,9 mm-Nickeldraht in Ganghöhe von 2 bis 3 mm darauf und beschmiert ihn mit einer Mischung von Speckstein und Wasserglas. Wir haben sehr viel mit diesen Oefen gearbeitet, und man hat bei dem dicken Kupferrohr den Vorteil, daß man eine wirklich tadellos konstante Temperatur hat, wie in der Hunterschen Arbeit nachgewiesen ist, ja, bis auf 1° konstante Temperaturen in einem weiten Gebiet. Natürlich müssen die Oefen von Zeit zu Zeit neu gewickelt werden. Ich muß sagen, wenn ein Student eine wissenschaftliche Arbeit macht, so ist er häufig

nicht in der Lage, einen Platinofen anzuschaffen. Das Laboratorium ist auch nicht in der Lage dazu. Wir sind daher häufig gezwungen, mit Nickel zu operieren. Der von mir vor vielen Jahren angegebene Ofen hat sich nach unseren Erfahrungen — Kollege Bodenstein, der auch viel damit gearbeitet hat, wird das bestätigen — ausgezeichnet bewährt. Man darf natürlich nicht über den Schmelzpunkt von Kupfer gehen, also nur bis ungefähr 1000°.

Herr M. Bodenstein-Hannover: Wir haben in der letzten Zeit die Röhren so bewickelt, daß die Wickelung nicht gleichmäßig über die

ganze Länge war, sondern an den Enden dichter als in der Mitte. Dadurch wird eine ausgezeichnete örtliche Temperaturkonstanz erreicht.

Herr W. Müller-Mülhausen i. E.: Was die von Herrn Cohen angezogene Möglichkeit einer Umwandlungstemperatur anlangt, ist es vielleicht von Interesse, daß wir nur bis etwa 500° gegangen sind, und da die Aenderung des Drahtes schon vollständig eingetreten war. Der Draht war demnach bei 500° schon vollständig brüchig geworden, so daß die eventuelle Umwandlungstemperatur jedenfalls unterhalb 500° liegt.

Herr Prof. Dr. W. Nernst-Berlin:

DIE CHEMISCHE KONSTANTE DES WASSERSTOFFES UND SEINE AFFINITÄT ZU DEN HALOGENEN.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Für die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen und aus den sogen. „chemischen Konstanten“ C habe ich die Formel abgeleitet:

$$(1) \ln K = \frac{U_0}{RT} - \frac{a}{R} \ln T - \frac{\beta}{R} T - \frac{\gamma}{2R} T^2 \dots + \sum \nu C^1.$$

Wir wollen diese Gleichung im folgenden zur Berechnung der Gleichgewichte zwischen Wasserstoff und den Halogenen benutzen; vorher aber möchte ich einige Bemerkungen über die Berechnung der chemischen Konstanten vorausschicken.

1. Die chemische Konstante des Wasserstoffes.

Für die Berechnung von Dampfdrücken hat sich in weiten Grenzen die Formel²⁾

$$(2) \log p = - \frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\epsilon}{4,571} T + C$$

bewährt. Um aber aus Dampfdruckmessungen die Konstante C mit hinreichender Genauigkeit ableiten zu können, müssen wir die Dampfdrucke der betreffenden Flüssigkeit innerhalb weiter Bereiche mit beträchtlicher Genauigkeit kennen. Dies ist nun nicht sehr häufig der Fall. Es hat sich aber herausgestellt, daß man wenigstens mit einer gewissen Annäherung C auch nach der Formel

$$C = 1,1 a$$

berechnen kann, worin a durch die zwischen Siedepunkt und kritischem Punkt meistens recht genau zutreffende Näherungsgleichung von van der Waals

$$\log \frac{\pi}{p} = a \left(\frac{v}{T} - 1 \right)$$

gegeben ist. Beim Wasserstoff jedoch fehlen die entsprechenden Daten, und außerdem ist es fraglich, ob die obige Näherungsformel auch bei einem Gase von so exzeptionell niedriger kritischer Temperatur gültig bleibt.

In der folgenden Uebersicht befinden sich für eine Anzahl Substanzen, bei denen die chemische Konstante gut bestimmt ist, die sogen. „Trouschen Konstanten“ $\frac{\lambda}{T}$ zusammengestellt¹⁾. Ein annähernder Parallelismus sowohl für assoziierende wie für nicht assoziierende Flüssigkeiten ist unverkennbar:

	H ₂	N ₂	O ₂	C ₆ H ₆	CS ₂	NH ₃	H ₂ O
$\frac{\lambda}{T_0}$	12,2	17,6	18,3	21,2	20,4	22,7	25,9
$C = (1,6)$	2,6	2,8	2,9	3,1	3,3	3,6	

Hieraus ist wohl zu schließen, daß der früher von mir abgeleitete Wert $C = 2,2$ für Wasserstoff zu hoch ist; wir schätzen vielmehr $C = 1,6$.

Auch die Berechnung der Dampfdrucke, die Travers²⁾ angibt, führt übrigens zu einem niedrigeren Werte. Diese Messungen lassen sich nämlich, wie die Tabelle 1 lehrt, durch die Formel

$$(3) \log p = - \frac{55,82}{T} + 1,75 \log T - 0,0535 T + 1,534$$

wiedergeben, wenn wir p in Atmosphären ausdrücken; nehmen wir Millimeter Hg als Druck-einheit, so wird die Integrationskonstante

$$1,534 + \log 760 = 4,415.$$

1) Vergl. Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 705.
2) ib., S. 708.

1) Vergl. hierzu Nernst, Theoret. Chemie, S. 278.
2) Experimentelle Untersuchung von Gasen, Braunschweig 1905, S. 266.