

	H_2O	C_6H_6	CS_2	Mittelwert
Innere Reibung η . . .	0,0129 (12°)	0,00737 (12°)	0,00378 (16°)	—
Brom Br_2 : $\left\{ \begin{array}{l} D \dots \\ t = 12^\circ \quad D \cdot \eta \dots \\ \text{bezw. } 16^\circ \quad D \cdot \eta \sqrt{M} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,8 \\ 0,0103 \\ 0,130 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,75 \\ 0,0128 \\ 0,161 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,11 \\ 0,0118 \\ 0,149 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ 0,0116 \\ 0,147 \end{array} \right.$
Jod J_2 : $\left\{ \begin{array}{l} D \dots \\ t = 12^\circ \quad D \cdot \eta \dots \\ \text{bezw. } 16^\circ \quad D \cdot \eta \sqrt{M} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ \dots \\ \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,41 \\ 0,0104 \\ 0,166 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,55 \\ 0,00964 \\ 0,154 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ 0,0100 \\ 0,160 \end{array} \right.$
Chlor Cl_2 : $\left\{ \begin{array}{l} D \dots \\ t = 12^\circ \quad D \cdot \eta \dots \\ \quad \quad D \cdot \eta \sqrt{M} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,22 \\ 0,0157 \\ 0,132 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ \dots \\ \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ \dots \\ \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ 0,0157 \\ 0,132 \end{array} \right.$

3. dieses Produkt ist auch von der Temperatur unabhängig, da die Messungen in Schwefelkohlenstoff bei 16°, die in Benzol

und Wasser aber bei 12° durchgeführt worden sind.

Riga, Polytechnikum, Dezember 1905.

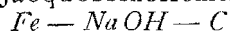
(Eingegangen: 6. Januar.)

NACHTRAG ZU DER ARBEIT: DAS KOHLENELEMENT, EINE KNALLGASKETTE.

Von F. Haber und L. Bruner.



or anderthalb Jahren haben wir eine Mitteilung unter dem gleichen Titel gemacht¹⁾, in welcher wir zeigten, dass das Jacquessche Kohlenelement



eine verschleierte Knallgaskette ist. Indem wir im Anschluss daran die Kraft der Kette

Luftsauerstoff — $NaOH$ — Wasserstoff studierten, erhielten wir folgende Werte

° C.	312	336	360	388	412	472	532
Volt	1,24	1,21	1,20	1,17	1,15	1,07	1,03

Wir verglichen diese Zahlen mit dem Ergebnis theoretischer Rechnung, indem wir einerseits von dem Boseschen Wert der Knallgaskette ausgingen, andererseits die Helmholtzsche partielle Differentialgleichung der Reaktionsenergie

$$A = Q_v + T \frac{\partial A}{\partial T}$$

unter der Annahme integrierten, dass die Wärmetönung der Wasserdampfbildung aus den Elementen bei konstantem Druck darstellbar sei durch:

$$Q_T = 57319 + 2,64 T - 0,00104 T^2. \quad (1)$$

Von diesen beiden Prämissen erschien uns die erste schon damals bedenklich und wir betonten, dass der Bosesche Wert sehr wohl zu niedrig sein könne. Das hat sich inzwischen bestätigt²⁾. Sodann aber ist inzwischen wahr-

scheinlich geworden, dass die der Formel (1) zu Grunde liegenden Werte der spezifischen Wärmen, die Mallard und Le Chatelier aus zerquetschungsmanometrischen Versuchen berechnet haben, nicht genügend genau sind. Unsere theoretische Rechnung ist aus beiden Gründen verbesserungsbedürftig. Eine ganz genaue Rechnung lässt sich auch heute noch nicht geben. Aber so viel ist klar, dass die grossen, bis 0,24 Volt betragenden Abweichungen, welche zwischen unseren Beobachtungsergebnissen und den berechneten Werten früher auftraten, wesentlich an der Benutzung des Boseschen Wertes für die Reaktionsenergie der Knallgasbildung bei gewöhnlichen Temperaturen lagen.

Wir können für eine Neuberechnung entweder von dem Betrage ausgehen, den die Knallgasdissociation bei hohen Temperaturen nach den Versuchen der Herren Nernst und Wartenberg besitzt und zur Berechnung des Ganges, den die Wärmetönung der Wasserdampfbildung aus den Elementen mit der Temperatur nimmt, gleich den Herren Nernst und Wartenberg die Werte benutzen, welche Langen für die spezifische Wärme der beteiligten Gase gefunden hat. Bei diesem Vorgehen besteht eine Unsicherheit von nennenswertem Betrage nur hinsichtlich der spezifischen Wärme des Wasserdampfes, wie schon Schreiber bei der Kritik der Langenschen Ausführungen an-

1) Z. f. Elektroch. 1904, Heft 37.

2) Nernst und Wartenberg, Göttinger Nachrichten 1905, Heft 1. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München 1905, ferner Diskussion

auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Karlsruhe 1905 (Z. f. Elektroch. 11, 834 u. 844 [1905]).

gemerkt hat. Die spezifischen Wärmen von Sauerstoff und Wasserstoff sind jedenfalls nach den Ergebnissen von Holborn und Austin von Langen zureichend genau bestimmt. Auf dieser Basis erhält man für die Wärmetönung der Wasserdampfbildung bei konstantem Druck¹⁾

$Q_T = 57084 + 2,976 T - 0,00125 T^2$ (1a)
und nach anderwärts ausführlich dargestelltem Vorgehen²⁾ bei der Integration:

$$A = 57084 - 2,976 T \cdot \ln T + 0,00125 T^2 \\ - 4,56 T \cdot \log_{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} + 7,60 T.$$

Bei einigen der früher genannten Temperaturen berechnet sich damit die Kraft der Knallgaskette:

° C.	EMK in Volt
312	$1,100 - 0,058 \log_{10} \frac{p_{(H_2O)}}{p_{(H_2)} \cdot p_{(O_2)}^{1/2}}$
360	$1,087 - 0,062 \quad " \quad "$
412	$1,072 - 0,068 \quad " \quad "$
532	$1,038 - 0,080 \quad " \quad "$

Man kann anderseits die numerischen Werte aus den ausgezeichnet übereinstimmenden Daten für die Kohlensäuredissociation nach Nernst und Wartenberg und für das Generatorgaselement nach Haber und Moser mit Hilfe der von Haber gewählten und begründeten Gleichung für die Reaktionsenergie der Wassergasreaktion gewinnen. Danach erhält man, wie Haber und Moser des nähern erläutern

$$A = 57790 - 0,87 T \cdot \ln T - 0,00025 T^2 \\ - 4,56 T \cdot \log_{10} \frac{p_{(H_2O)}}{p_{(H_2)} \cdot p_{(O_2)}^{1/2}} - 5,95 T.$$

Mit dieser Formel berechnen sich für dieselben Temperaturen die nur um wenige Millivolt verschiedenen Werte der Kraft der Knallgaskette:

1) Der Wert des linearen Gliedes für T ist sowohl bei Nernst und Wartenberg, l. c., wie bei Haber und Moser (diese Zeitschr. **11**, 593 [1905]), die in einer Anmerkung (S. 607, Anm. 1) gelegentlich der Sache gedenken, numerisch unrichtig angegeben. Dementsprechend war auch die Konstante in dem letzten Glied der nachfolgenden Formel für die Reaktionsenergie (7,60 $\cdot T$) hier zu berichtigen.

2) Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen.

° C.

EMK in Volt

312	$1,103 - 0,058 \log_{10} \frac{p_{(H_2O)}}{p_{(H_2)} \cdot p_{(O_2)}^{1/2}}$
360	$1,090 - 0,062 \quad " \quad "$
412	$1,075 - 0,068 \quad " \quad "$
532	$1,042 - 0,080 \quad " \quad "$

Legen wir nun, wie in unserer früheren Abhandlung geschehen, die Werte

$$p_{(H_2O)} = 0,031 \text{ Atm.}, \\ p_{(H_2)} = 0,969 \quad " \\ p_{(O_2)} = 0,2 \quad "$$

zu Grunde, so ergibt sich folgende Reihe berechneter Werte, denen die gefundenen gegenübergestellt sind:

° C.	Volt gef.	Volt ber.	Differenz
312	1,24	1,17	+ 0,07
336	1,21	—	—
360	1,20	1,16	+ 0,04
388	1,17	—	—
412	1,15	1,15	± 0,00
472	1,07	1,14	— 0,07
532	1,03	1,13	— 0,10

Wie man sieht, ergibt die Annahme, dass der Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes über der Schmelze stets mit dem Partialdruck des Wasserdampfes in dampfgesättigter Luft von 25° zusammenfällt, auch bei der neuen Berechnung keinen guten Anschluss an die beobachteten Werte. Aber die berechneten Werte liegen jetzt nur bei den tiefsten untersuchten Temperaturen merklich unter den gefundenen, so dass wir der Schmelze den Charakter eines Trockenmittels nur noch in der Nähe ihres Schmelzpunktes und auch da nur in einem verständlichen, mässigen Betrage beilegen brauchen. Bei etwa 400° stimmen Rechnung und Beobachtung überein. Ob die Werte oberhalb 400° nicht etwa nur darum hinter der Berechnung zurückbleiben, weil die mit steigender Temperatur schwieriger werdende Beobachtung uns nicht zu den maassgebenden Endwerten geführt hat, wird bei weiteren Versuchen geprüft werden, die über den Gegenstand im Gange sind.

Karlsruhe und Krakau, Januar 1906.

(Eingegangen: 8. Januar.)

ELEKTROLYTISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT SYMMETRISCHEM UND UNSYMMETRISCHEM WECHSELSTROM.

Von Albert Löb.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Erster Teil.

Eine Reihe von Metallen: Kupfer, Zink, Nickel u. s. w., lösen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig in Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwicklung auf. Diese

Auflösung ist jedoch nicht so beträchtlich, dass sie eine erhebliche Fehlerquelle bei Elektrolysenresultaten bildet. Ein Kupferblech¹⁾ von

1) K. Schick, Dissertation, nicht 0,5096 g, wie versehentlich Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 223 steht.