

DIE LAGE DES AMMONIAKGLEICHGEWICHTES.

Von F. Haber und R. Le Rossignol.

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

Die gleichbetitelte Notiz von Herrn Jost¹⁾, die er uns freundlichst schon im Manuskript zugänglich gemacht hat, veranlaßt uns, den Ausführungen, die wir früher über den Gegenstand gebracht haben²⁾, einige Worte hinzuzufügen. Herr Jost bezeichnet es als unzulässig, daß wir das Thermoelement nicht im strömenden Gas, „sondern der Bequemlichkeit halber zwischen Versuchsrohr und Ofenrohr angebracht haben, da nach seinen Erfahrungen eine manchmal allerdings geringe Temperaturdifferenz zwischen dem Inneren des Versuchsrohres und dem Heizrohr bestehen kann“. Hierzu ist zu bemerken, daß, wie wir in der Z. f. Elektroch. 1908, 148 angegeben haben, die Temperatur, welche das außen in einer dünnen Porzellankapillare angeordnete Thermoelement zeigte, bei 900 ° C. mit der Temperatur eines innen angeordneten Thermoelementes auf weniger als 0,5 ° übereinstimmte. Dabei befand sich innen wie außen Luft von gewöhnlichem Drucke. Die Außenmessung der Temperatur geschah dann weiterhin nicht nur aus Bequemlichkeitsgründen, sondern weil bei der Erhitzung in der Wasserstoffatmosphäre Silicidbildung an den die Wand berührenden Stellen des Thermoelementes erfolgt. Um dem Einwand zu begegnen, daß beim Durchleiten des Druckgases eine Temperaturverschiedenheit zwischen dem außen befindlichen Thermoelemente und dem Innern unseres Quarzrohres sich einstellt, haben wir ein Thermoelement der Länge nach durch unser Quarzrohr hindurchgezogen, indem wir den einen Draht durch den Messingkopf am weiteren Ende isoliert hindurchführten, den anderen zwischen der eingesetzten Metallkapillare und dem Ende des kapillaren Quarzrohrteiles einsiegelten. Der Umstand, daß das Thermoelement nur 0,3 mm dick war und die lichte Weite des kapillaren Quarzstückes etwas über 1 mm betrug, machte diese Art der Anordnung des Thermoelementes möglich. Die Lötstelle des Thermoelementes befand sich dabei 5 mm vor dem Beginn der kapillaren Rohrstrecke, also genau an derselben Stelle, an welcher bei unseren früher beschriebenen Versuchen der als Katalysator wirkende Metallasbest gegen eine ganz kurze Strecke reinen Asbestes grenzte. Bevor das Gas die Lötstelle des Thermoelementes erreichte, passierte es eine 4 cm lange Schicht von Asbest, deren Länge und Dichtigkeit der bei den Versuchen benutzten Schicht des Metallasbestes entsprach. Außen

lag an dem Rohre eine Porzellankapillare an, und in dieser befand sich ein zweites Thermoelement, welches mit dem ersten verglichen war. Wir fanden diesmal einen kleinen Unterschied. Denn als das äußere Thermoelement 900 ° C. zeigte, ergab das innere 898 ° C., und als das äußere 1000 ° C. zeigte, fanden wir mit dem inneren 997 ° C. Der Unterschied dieser Beobachtung gegen die frühere, bei der wir bei 900 ° C. weniger als 0,5 ° C. Unterschied fanden, mag darauf zurückgehen, daß wir diesmal die Porzellankapillare, welche gröber war als die frühere, nicht mit dem Quarzrohre in einer gemeinsamen Asbestumwicklung, sondern direkt in das Heizrohr einbrachten. Die Temperaturgleichheit beider war also schlechter gesichert. Uebrigens bleibt die Abweichung so klein, daß sie auch für eine Untersuchung nicht in Betracht kommt, die sich nicht mit den Genauigkeitsgrenzen begnügt, mit welchen Herr Jost nach seinen Ausführungen zufrieden ist. Von wesentlicher Bedeutung aber ist für uns der Umstand, daß wir bei der beschriebenen Anordnung nicht die geringste Aenderung fanden, ob wir das Innenrohr mit Luft unter gewöhnlichem Druck, mit dem Gemisch aus einem Raumteile Stickstoff und drei Raumteilen Wasserstoff bei gewöhnlichem Drucke oder mit demselben Gemische bei 30 Atm. füllten. Ja auch als wir das Druckgas bei 980 ° C. mit immer größerer Geschwindigkeit durch das Rohr strömen ließen, fanden wir noch bei 20 Liter pro Stunde (gemessen unter gewöhnlichem Druck) genau denselben Unterschied, den wir, wie erwähnt, bei Füllen des Rohres mit Luft unter gewöhnlichem Drucke beobachtet hatten. Dabei war durch Gegen-einanderschalten der in Eis gelegten Enden der Thermopaare und Verwendung eines sehr empfindlichen Galvanometers eine Abweichung von 0,2 ° sicherer Beobachtung zugänglich gemacht. Die Vermutung von Herrn Jost, daß unsere Temperaturmessung mit einem Fehler behaftet war, ist also vollständig unbegründet.

Bei den gegen uns geltend gemachten Versuchen ist nur ein Punkt prinzipiell neu, nämlich die rasche Herstellung des Ammoniakgleichgewichtes durch Platinkatalyse. Nach dem Texte der ersten Mitteilung vor der Bunsen-Gesellschaft sind die Versuche durchgängig, nach den genaueren Angaben der Jostschen Abhandlung in der Zeitschrift für anorganische Chemie vorzugsweise, nämlich in dem Temperaturgebiet 850 ° C. 1), mit Platinfolie als Katalysator gemacht.

1) Z. f. Elektroch. 14, 373 (1908).

2) Berl. Ber. 30, 2144 (1907); Z. f. Elektroch. 14, 181 (1908).

1) Bis auf drei vereinzelte, mit Eisen von der Ammoniakseite her angestellte Versuche, denen von beiden Seiten keine ausschlaggebende Bedeutung beigelegt wird.

Platinfolie erlaubt aber gar nicht, die mitgeteilten Ergebnisse unter den angegebenen Bedingungen zu erreichen, weil sie außerordentlich schlecht katalysiert, wie wir bereits in der Z. f. Elektroch. 1908, 191 angedeutet haben. Um dies augenscheinlich zu machen, haben wir ein Stück dünne, mit Salzsäure und Wasser gereinigte Platinfolie von 10×10 mm Fläche in acht Streifen geschnitten, jeden Streifen zu einer Rolle gewickelt und diese Rollen hintereinander in unser 5 mm weites Rohr eingebracht, indem wir jedes einzelne Röllchen so dicht wickelten, daß es leicht hineinglitt, und wenn es hineingeglitten war, durch Schütteln und Klopfen bewirkten, daß es sich etwas weiter öffnete und mit seinem äußersten Gange an der Wand anlag. Dadurch, daß die Folie vor dem Rollen etwas geknittert war, wurde bewirkt, daß sie bei diesem Verfahren sehr gleichmäßig den Querschnitt des Rohres erfüllte. Alle acht Rollen bildeten eine Katalysatorschicht von 11 cm Länge. Mit dieser Schicht erhielten wir bei 980° C. bei Verwendung des üblichen Gemisches von drei Raumteilen Wasserstoff und einem Raumteile Stickstoff unter 30 Atm. Druck im günstigsten Falle 6% der Ammoniakmenge, welche nach unserer Rechnung dem Gleichgewicht bei der Versuchstemperatur entspricht, und nach unserer Beobachtung bei dieser Temperatur mit 20 mg Eisen als Katalysator bei der zehnfach größeren Gasgeschwindigkeit praktisch erhalten wird. Wurde das Platin durch grobe Stücke unglasierten Porzellans¹⁾ (Bruchstücke eines Rosetiegels der Königl. Porzellanmanufaktur Berlin) ersetzt, so war unter sonst gleichen Bedingungen die entstehende Ammoniakmenge zehnmal größer, obwohl die Scherbenschicht nur halb so lang (5 cm) war. Dabei färbte sich das unglasierte Porzellan durch die ganze Masse grauschwarz. Ob diese katalytische Wirkung der Porzellan-scherben von dem kleinen Eisengehalte²⁾ der-

selben herrührt, wollen wir nicht erörtern. Jedenfalls aber geht aus diesen Versuchen hervor, daß bei den gegen uns geltend gemachten Platinversuchen nicht dieses Metall, sondern fremde, zufällige Verunreinigungen im Ofen (Eisen) die katalytische Wirkung hervorriefen. Wir haben dies Herrn Jost brieflich mitgeteilt, und er hat es als zutreffend anerkannt, nachdem er sich durch entsprechende Versuche von der sehr geringen Wirksamkeit des mit Säure gereinigten Platins überzeugt hatte. Wir sind angesichts dieses Umstandes nicht in der Lage, Herrn Jost beizupflichten, wenn er erhebliche Irrtümer bei seinen Versuchen für ausgeschlossen hält.

Was die allgemeine Auffassung des Sachverhaltes anlangt, so konnte es sich bei den gegen uns geltend gemachten Versuchen wie bei den unseren nur darum handeln, die genaue Lage des Gleichgewichtes zu ermitteln, da die ungefähre durch Haber und van Oordt bekannt war. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, können wir nicht finden, daß Herr Jost recht hat, wenn er meint, daß unsere Zahlen im wesentlichen die seinen bestätigen. Wir haben früher darauf hingewiesen und halten vollkommen daran fest, daß unsere Zahlen nach dem numerischen Werte und dem Temperaturgange von den gegen uns geltend gemachten in einem Maße abweichen, welches weit über die Fehlergrenzen unserer Bestimmung hinausgeht. Man übersieht den Unterschied mit einem Blicke, wenn man die Gleichgewichtskonstanten, so wie sie von beiden Teilen als experimentelle Ergebnisse mitgeteilt sind, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch darstellt.

Die Kritik, die Herr Jost an unseren Bildungsversuchen bei 974° übt, können wir nicht als begründet ansehen. Denn sie trägt den Ergebnissen unserer Gleichgewichtsversuche bei 900, 930 und 1000° C. nicht in erforderlicher Weise Rechnung.

Im übrigen überlassen wir den Vergleich unseres experimentellen Vorgehens mit dem Jostschen gern dem Urteil der Fachgenossen, die mit Präzisionsarbeiten vertraut sind.

(Eingegangen: 26. Juli.)

1) Herr Jost gibt nicht an, ob sein Porzellanrohr glasiert war. Ein Exemplar des Ofens, welches wir kurze Zeit in Händen hatten, war mit einem unglasierten Porzellanrohr ausgerüstet.

2) Man sehe die Analyse des Berliner unglasierten Porzellans in der Haberschen Abhandlung. Zeitschr. f. anorg. Chemie 57, 166 (1908).

ÜBER DEN EINFLUSS DER KONZENTRATION AUF DIE OPTIMUMTEMPERATUR DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT DER SCHWACHEN ELEKTROLYTE MIT NEGATIVER DISSOZIATIONSWÄRME.

Von Henrik Wegelius.

Von Arrhenius¹⁾ wurde zuerst nachgewiesen, daß der Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitvermögens nicht, wie früher allgemein

angenommen wurde, immer positiv ist, sondern auch negativ sein kann, namentlich bei Elektrolyten mit negativer Dissoziationswärme. Bei diesen ist ja der unelektrische Molekel gewissermaßen als endotherme Verbindung seiner

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 112.