

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 Formel<sup>2)</sup>

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

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. „Troutonschen Konstanten“  $\frac{\lambda}{T}$  zusammengestellt<sup>1)</sup>. Ein annähernder Parallelismus sowohl für assoziierende wie für nicht assoziierende Flüssigkeiten ist unverkennbar:

	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CS <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> 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 Travers<sup>2)</sup> 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.

Tabelle 1.

<i>T</i>	20,60	20,41	20,12	19,61	19,03	18,35	17,57	16,58	15,13	14,11
<i>p</i> <sub>beob.</sub>	800	760	700	600	500	400	300	200	100	50
<i>p</i> <sub>ber.</sub>	800	760	701	605	505	401	300	197	95,8	52,0
Diff. in Prozent	0,0	0,0	-0,1	-0,8	-1,0	-0,2	0,0	+1,5	+4,2	-4,0

Leider sind offenbar, wie bei der Schwierigkeit der Temperaturmessung bei so extrem tiefen Temperaturen erklärlich, die letzten Zahlen um einige Millimeter Hg unsicher und so ist auch obige Ableitung von *C* nicht sehr exakt. Die Konstanten der Gleichung (3) sind, wie man aus der letzten Spalte ersieht, so gewählt, daß die Differenzen unregelmäßig verteilt sind. Immerhin folgt auch aus den Dampfdruckmessungen, daß der früher von mir angenommene Wert von 2,2 zu verkleinern ist.

Es ist nun bemerkenswert, daß eine Reihe von Differenzen zwischen Rechnung und Experiment, die für eine Anzahl Wasserstoffverbindungen auftraten ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ) verschwinden oder sehr verkleinert werden, wenn man mit 1,6 anstatt 2,2 rechnet. So folgen für das Methangleichgewicht<sup>1)</sup> anstatt der unter I die unter II verzeichneten Werte, wenn man anstatt mit 2,2 mit dem Werte 1,6 rechnet:

<i>log K</i>	<i>T</i> <sub>gef.</sub>	<i>T</i> <sub>ber.</sub>	
		I	II
0,93	748	625	737
-0,27	880	760	918

Somit führen also drei ganz unabhängige Wege übereinstimmend dazu, der chemischen Konstante des Wasserstoffes einen bei 1,6 liegenden Wert zuzuschreiben.

## 2. Chlorwasserstoff.

Hier liegen eine Anzahl guter Beobachtungsdaten vor. Es beträgt nach Thomsen

$$Q = 44000 \text{ bei } T = 290.$$

Die (wahre) Molekularwärme des Chlors gehorcht der einfachen Gleichung, wie Pier<sup>2)</sup> kürzlich nachwies,

$$C_p = 7,7 + 0,001 t,$$

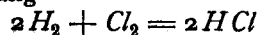
während die des Wasserstoffes

$$C_p = 6,6 + 0,001 t$$

beträgt. Die Molekularwärme des Chlorwasserstoffes schließlich fand Pier in Übereinstimmung mit den älteren Befunden Streckers gleich der des Wasserstoffes und ähnlicher zweiatomiger Gase. Somit folgt

$$Q = 44000 + 1,1 (t - 18).$$

Nun haben wir die Annahme einzuführen, daß in diesem Falle, da auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung



1) Vergl. hierzu von Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 269 (1908).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 62, 385 (1908).

gleichviel Moleküle sich befinden, die Beziehung gilt<sup>1)</sup>:

$$(4) \quad \lim \frac{dQ}{dT} = 0 \text{ für } T = 0.$$

Allen obigen Bedingungen genügt der Ansatz:

$$Q = 43750 + 1,1 T + 1,1 T_0 e^{-\frac{T}{T_0}} - 1,1 T_0;$$

$$(5) \quad \frac{dQ}{dT} = 1,1 (1 - e^{-\frac{T}{T_0}}).$$

Der Wert von  $T_0$  ist unbekannt, doch gelingt es, ihn in hinreichend enge Grenzen einzuschließen. In Analogie mit den früheren Erfahrungen dürfen wir nämlich wohl annehmen, daß auch in diesem Falle die Beziehung (4) z. B. bei  $T = 20$  noch ziemlich erfüllt ist, d. h. bei dieser Temperatur die spezifische Wärme des Chlors gleich der der beiden anderen zweiatomigen Gase ist. Auf der anderen Seite ist nach den direkten Beobachtungen der Anstieg bei  $290^\circ$  schon völlig erfolgt, und so ergibt sich

nach Gleichung (4); daß  $\frac{290}{T_0}$  jedenfalls größer als 2 bis 3 ist,  $T_0$  also etwa bei 50 bis 100<sup>0</sup> liegen dürfte. Wir werden übrigens später sehen, daß es ohne jeden praktischen Einfluß ist, ob wir  $T_0 = 50$  oder 100 setzen oder selbst in noch weiteren Grenzen variieren. Es ist daher auch ohne merklichen Einfluß, ob wir für die Art des Anstieges Gleichung (5) oder eine solche ähnlicher Beschaffenheit einführen. Lediglich um die Ideen zu fixieren und die Rechnung durchführen zu können, wurde obige Formel gewählt, in der wir  $T_0 = 70$  setzen wollen; das Ergebnis der Rechnung dient dann wesentlich zu dem Nachweise, daß es sich eben nur um ein unbedeutendes Korrektionsglied handelt.

Zur Integration entwickeln wir  $Q$  in eine Reihe:

$$Q = Q_0 + 1,1 T + 1,1 T_0 \left\{ 1 - \frac{T}{T_0} + \frac{1}{1 \cdot 2} \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 - \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3} \left( \frac{T}{T_0} \right)^3 + \dots \right\} - 1,1 T_0;$$

somit wird

$$R \log K = -\frac{Q_0}{T} + 1,1 \log T - 1,1 \frac{T_0}{T} - 1,1 \log T + \frac{1}{1 \cdot 2} \frac{T}{T_0} - \frac{1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3} \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \dots + 1,1 \frac{T_0}{T} + 4,6 \sum \nu C,$$

1) l. c. S. 707.

$$= -\frac{Q_0}{T} + 1,1 \left\{ \frac{1}{1,2} \frac{T}{T_0} - \frac{1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3} \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \dots \right\} + 4,6 \Sigma \nu C.$$

Für größere Werte von  $\frac{T}{T_0}$  konvergiert obige Reihe schlecht, es läßt sich aber nachweisen<sup>1)</sup>, daß für  $\frac{T}{T_0}$  größer als 3 bereits mit mehr als ausreichender Genauigkeit

$$\frac{1}{1,2} \frac{T}{T_0} - \frac{1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3} \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 + \dots = \frac{T}{T_0} + \ln \frac{T}{T_0} - 0,425$$

gesetzt werden darf, und so folgt schließlich, indem wir für die Integrationskonstante

$$\Sigma \nu C = -1,3$$

eingeführen (vergl. weiter unten) und  $T_0 = 70$  setzen, für oberhalb 200 gelegene (absolute) Temperaturen

$$\log K = -\frac{43750}{4,571 T} + (6) \frac{1}{4,6} \left( 2,5 \log \frac{T}{T_0} + 1,1 \frac{T_0}{T} - 0,46 \right) - 1,3 = -\frac{9554}{T} + 0,553 \log T - 2,42.$$

Zur Prüfung dieser Gleichung liegen folgende Messungen vor:

1. Die EMK der Chlorknallgaskette wurde für normale Säurekonzentration zu

$$E = 1,3660 \text{ bei } T = 298 \text{ (beob.)}$$

ermittelt<sup>2)</sup>. Die Theorie liefert dafür den Ausdruck

$$E = \frac{0,0001983 T}{2} \left( 2 \log \frac{p}{\pi} - \log K \right),$$

worin  $p$  den (gleichen) Druck der beiden polarisierenden Gase (Chlor und Wasserstoff) und  $\pi$  den Dampfdruck des Chlorwasserstoffes über der benutzten Lösung bedeutet. Es beträgt nach Gahl

$$p = 750 \text{ mm, } \pi = 0,000225 \text{ mm}^3).$$

So folgt

$$E = 1,365 \text{ bei } T = 298 \text{ (ber.)},$$

also in vollkommener Uebereinstimmung mit der Messung.

2. Die Dissoziation des Chlorwasserstoffes wurde bei hohen Temperaturen von Löwenstein<sup>4)</sup> gemessen; es ergab sich der Dissoziationsgrad

$$x = 0,00274 \text{ bei } T = 1829.$$

Nun ist aber nach Pier (l. c., S. 417) Chlor bei 0,54 Atmosphären und obiger Temperatur zu 0,005, bei einem Drucke von  $\frac{0,00274}{2}$  Atmosphären, wie er bei obigem Versuche herrschte, somit zu 0,1 (10%) in die Atome gespalten. Es beträgt somit auf Grund der Messungen von Löwenstein

$$K = \frac{x^2}{4(1-x)^2} = \frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2} = \frac{0,00274 \cdot 0,00274 (1-0,1)}{4}; \log K = -5,772.$$

Die zu diesem Werte von  $K$  gehörige Temperatur  $T$  berechnet sich aus Gleichung (6) zu 1851, also in hinreichender Uebereinstimmung mit der von Löwenstein gemessenen Temperatur (1829).

3. Eine dritte Kontrolle der obigen Zahlen bietet das Gleichgewicht des Deaconprozesses; setzen wir hierfür

$$K' = \frac{[H_2O]^2[Cl_2]^2}{[O_2][HCl]^4} = \frac{2 K^2}{\gamma^3},$$

worin  $\gamma$  den (sehr kleinen) Dissoziationsgrad des Wassers bei Atmosphärendruck bezeichnet, so folgt

$$\log K' = 2 \log K - 3 \log \gamma + \log 2.$$

In Tabelle 2 sind diese Werte für einige Temperaturen angegeben, wobei die  $\gamma$ -Werte nach der von von Wartenberg und mir angegebenen Formel<sup>1)</sup> berechnet sind.

Tabelle 2.

$T$	$\log K$	$3 \log \gamma$	$\log K'$
500	-20,035	-45,24	5,47
600	-16,808	-36,75	3,43
700	-14,495	-30,66	1,97
800	-12,758	-26,04	0,82
900	-11,402	-22,47	-0,03
1000	-10,315	-19,56	-0,77

Das Gleichgewicht des Deaconprozesses ist in neuester Zeit sehr eingehend von Vogel von Falckenstein<sup>2)</sup> untersucht worden; seiner Zusammenstellung folgend, habe ich in der folgenden Tabelle 3 die aus Tabelle 2 graphisch interpolierten Werte mit den Ergebnissen verschiedener Beobachter verglichen.

Tabelle 3.

$T$	$\log K$ ber.	$\log K$ beob.	Beobachter
625	3,05	2,49	Lewis
659	2,55	1,90	"
692	2,08	1,52	"
703	1,92	1,61	Marmier
723	1,70	1,41	von Falckenstein
753	1,34	1,34	Marmier
873	0,20	0,00	von Falckenstein
923	-0,21	-0,40	" "

1) Nernst, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. vom 11. Februar 1909, S. 263.

2) E. Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie 40, 158 (1902).

3) Nernst, Sitz.-Ber., l. c., S. 265.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 727 (1906).

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 543 (1906).

2) ib. 59, 313 (1907).

Die berechneten Werte sind im Mittel um etwa 0,2 kleiner als die miteinander in guter Uebereinstimmung befindlichen Werte von von Falckenstein und von Marmier; wenn bei den Werten von  $\gamma$  ein Fehler von  $5^\circ$  der Temperaturbestimmung angenommen wird, so würde die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung vollkommen werden; ein derartiger Fehler muß aber natürlich bei den Zahlen von von Wartenberg und mir als möglich zugegeben werden. Erheblich stärker differieren die Zahlen von Lewis, die also weder mit den Messungen der beiden oben erwähnten Beobachter noch mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung in Uebereinstimmung sich befinden.

Schließlich sei noch betont, daß die Integrationskonstante in Gleichung (6) sich zu  $-1,3$  ergeben hat; dieser Wert ist also in guter Uebereinstimmung mit den Forderungen meines Wärmetheorems; es ist nämlich in der Tat

$$3,2 + 1,6 - 2 \cdot 3,0 = -1,2$$

(3,2 bzw. 3,0 chemische Konstanten von Chlor bzw. Chlorwasserstoff).

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die Messungen von Thomsen und E. Müller mit den Ergebnissen der verschiedenartigen in meinem Institut von Gahl, Löwenstein, Pier, von Wartenberg und von Falckenstein ausgeführten Messungen in thermodynamischer Uebereinstimmung sich befinden, und daß die hieraus abgeleitete Gleichung für die Dissoziation des Chlorwasserstoffes dem von mir aufgestellten Wärmetheorem sich unterordnet.

### 3. Jodwasserstoff.

Wir setzen hier analog wie bei  $HCl$

$$(7) \quad Q = 2540 + 1,0 \left( T + 70 e^{-\frac{T}{70}} - 70 \right)$$

$$(8) \quad \log K = -\frac{2540}{4,571 T} + \frac{1}{4,571} \left( 2,30 \log \frac{T}{70} + \frac{70}{T} - 0,425 \right) - 1,33,$$

welch letztere Gleichung also ebenso wie die Gleichung (6) erst oberhalb  $T = 200$  genau gilt und umgeformt liefert

$$(9) \quad \log K = -\frac{540,4}{T} + 0,503 \log T - 2,35.$$

Zur Prüfung dieser Formeln liegt folgendes Material vor:

1. Gleichung (7) genügt erstens den Messungen Streckers über die Molekularwärme von  $HJ$  und  $J_2$ ; es folgt nämlich hieraus in Uebereinstimmung mit (7) für

$$T = 570 \quad C_p^{H_2} = 7,0, \quad C_p^{HJ} = 7,35, \quad C_p^{J_2} = 8,7$$

und somit

$$\frac{dQ}{dT} = 7,0 + 8,7 - 2 \cdot 7,35 = 1,0.$$

Ferner genügt Gleichung (7) der durch die Messungen Piers nahegelegten Annahme, daß der Temperaturkoeffizient der Molekularwärme zweiatomiger Gase (ausgenommen sehr tiefe Temperaturen) praktisch identisch ist, und liefert ferner für

$$T = 0 \quad \frac{dQ}{dT} = 0.$$

Schließlich folgt

$$Q = 2760 \text{ für } T = 290,$$

während nach Thomsen die Bildungswärme von 2 Mol Jodwasserstoff aus festem Jod  $-12070$ , also aus gasförmigem Jod  $+2890$  beträgt<sup>1)</sup>.

2. Zur Prüfung der Gleichung (8) liegen in erster Linie die Messungen Bodensteins<sup>2)</sup> vor; die von ihm aus seinen Messungen als Mittelwerte abgeleiteten Werte des Dissoziationsgrades  $\alpha$  sind:

$T = 600$	$700$	$800$
$\alpha = 0,189$	$0,215$	$0,247$

während obige Formel in praktisch vollkommener Uebereinstimmung liefert

$\alpha = 0,191$	$0,222$	$0,248.$
------------------	---------	----------

Ferner sind von P. Stegmüller<sup>3)</sup> die elektromotorischen Kräfte und Dampfspannungen von Jodwasserstofflösungen gemessen, deren Berechnung nach der Formel

$$E = \frac{0,0001983}{2} T \left( \log \frac{[H_2][J_2]}{[HJ]^2} - \log K \right)$$

in Tabelle 4 ausgeführt ist.

Tabelle 4.

T	Partialdrucke			E		Diff.
	$H_2$ at	$J_2$ $10^{-2}$ at	$HJ$ $10^{-4}$ at	beob.	ber.	
304,6	0,98	0,188	0,0121	0,3028	0,3016	+ 0,0012
304,6	0,98	0,166	0,112	0,2410	0,2415	- 0,0005
328,2	0,95	0,934	0,107	0,2789	0,2803	- 0,0019
328,2	0,95	0,882	0,872	0,2177	0,2207	- 0,0030
354,6	0,828	4,57	0,964	0,2466	0,2535	- 0,0069
354,6	0,828	4,76	6,67	0,1869	0,1950	- 0,0081

Nur bei der höchsten Temperatur, wo die Messungen der EMK weniger genau sein dürften, zählt die Differenz zwischen Versuch und Rechnung nach mehreren Millivolt.

Die Integrationskonstante ergab sich zu  $-1,33$  (Gleichung (8)). Die chemischen Konstanten von Jod und Jodwasserstoff sind nicht genau bekannt; wenn wir aber nach einer bewährten Näherungsregel mit  $C = 3,0$  rechnen, so folgt

$$1,6 + 3,0 - 6,0 = -1,4.$$

1) Die Verdampfungswärme des Jods beträgt bei  $T = 290$  nach R. Naumann (Dissertation, Berlin 1907) pro Mol 14960 Kal.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 29, 295 (1899).

3) Dissertation Karlsruhe 1907.

Jedenfalls ist es gelungen, durch einfache Formeln die vorliegenden thermischen Messungen mit den Resultaten Bodensteins und Stegmüllers in Einklang zu bringen. Es ist nicht ohne Interesse, zu konstatieren, daß sowohl Bodenstein wie Stegmüller ihre Ergebnisse als in Widerspruch zu der Messung Thomsens befindlich ansehen, und daß letzterer Beobachter auch seine Zahlen als mit denen Bodensteins nicht verträglich erklärt.

Natürlich haben beide Autoren rechnerisch recht, wenn sie ihren Zahlen mathematische Genauigkeit zuschreiben. Gibt man aber die Möglichkeit zu, daß Bodensteins Messungen mit minimalen, Stegmüllers Messungen teilweise mit relativ etwas größeren, übrigens immerhin nur kleinen Fehlern behaftet sind, so konstatiert man Uebereinstimmung sowohl untereinander, wie auch mit der Zahl Thomsens. Allerdings hätten sich die einfachen Formeln, die nunmehr sämtliche Messungen, wie mir scheint, befriedigend zusammenfassen, kaum finden lassen, wenn nicht der von mir aufgestellte Wärmesatz als Leitstern benutzt worden wäre.

#### 4. Bromwasserstoff.

Hier setzen wir, indem wir nach Thomsen

$Q = 24200$  für  $T = 290$   
annehmen (Berthelot gibt 26800),

$$(10) \log K = -\frac{5223}{T} + 0,553 \log T - 2,72.$$

Die Berechnung der elektromotorischen Messungen von Bodenstein und Geiger<sup>1)</sup> bei  $T = 303$  liefert

$$E = 0,03004 \left( \log \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2} - \log K \right).$$

Tabelle 5.

Partialdruck (mm Hg)			E	
$H_2$	$Br_2$	$HBr$	ber.	beob.
742,5	0,682	12,0	0,5748	0,573
753,6	1,509	2,25	0,6290	0,625
760,6	1,448	1,19	0,6452	0,636

1) Zeitschr. f. physik. Zeitschr. 49, 70 (1904).

Die Integrationskonstante beträgt  $-1,60$ , die Näherungsrechnung nach S. 690 ergibt  $-1,4$ .

#### 5. Zusammenfassung.

Für die Gleichgewichtsgrößen

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

( $x$  Dissoziationsgrad) haben sich folgende, oberhalb  $T = 200$  gültige Beziehungen ergeben:

$$HCl: \log K = -\frac{9554}{T} + 0,553 \log T - 2,42,$$

$$HBr: \log K = -\frac{5223}{T} + 0,553 \log T - 2,72,$$

$$HJ: \log K = -\frac{540,4}{T} + 0,503 \log T - 2,35.$$

Für verschiedene Temperaturen folgt so

Tabelle 6.

T	100 · x		
	HCl	HBr	HJ
290	$2,51 \cdot 10^{-15}$	$4,14 \cdot 10^{-8}$	6,2
500	$1,92 \cdot 10^{-8}$	$2,91 \cdot 10^{-4}$	15,5
700	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$9,93 \cdot 10^{-3}$	22,2
900	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$7,18 \cdot 10^{-2}$	27,0
1000	$1,34 \cdot 10^{-3}$	0,144	29,0
1500	$6,10 \cdot 10^{-2}$	1,19	—
2000	0,41	3,40	—
2500	1,30	—	—

Die vorstehenden Zahlen beziehen sich auf das zweiatomige Halogen; bei hohen Temperaturen muß, wie oben (S. 689) auseinander-gesetzt, die Dissoziation in die Atome berücksichtigt werden.

Die obigen Gleichungen befinden sich mit den vorhandenen Gleichgewichtsmessungen, wie auch mit den Bestimmungen der EMK in fast ausnahmslos befriedigender Uebereinstimmung; sie enthalten ferner die von Thomsen gemessenen Bildungswärmen wie auch ihre aus den spezifischen Wärmen abgeleitete Veränderlichkeit mit der Temperatur; sie sind schließlich mit dem von mir aufgestellten Wärmetheorem in Uebereinstimmung, wenn man, wie auch anderweitig wahrscheinlich gemacht, die chemische Konstante des Wasserstoffes zu 1,6 annimmt.

#### Diskussion.

Herr E. Jordis-Erlangen: Ist vielleicht das System Metall | Schwefelwasserstoff schon einmal untersucht worden? Es hat dies technischen Wert für Farbzwecke in der technischen Industrie, namentlich für Kupferdrähte. Schwefelwasserstoff, auch Schwefelammonium, würden hier anwendbar sein.

Herr W. Nernst-Berlin: Schwefelwasserstoff ist ja von Preuner untersucht worden. Dann bliebe nur noch das System Metall | Schwefel übrig, das aus der Wärmetönung zu berechnen ist. Nach der schönen Methode aber, die Sie gestern angaben, sollten sich ja diese Dissoziationsspannungen auch messen lassen.