

Wir sehen, daß bei der Temperatur von 250° die Methanbildung bis fast ans Ende der Gleichung verläuft, und daß bei 850° nur noch 1.5 % CH₄ beständig sind.

Bone und Jerdan¹⁾ haben Versuche über die Synthese des Methans bei 1200° gemacht, bei denen sie 1—2 % Methan finden. Nach den hier berichteten Ergebnissen kann dieses Methan nicht aus Kohlenstoff und Wasserstoff entstanden sein. Wahrscheinlich enthielt ihre Kohle Verunreinigungen, die Methan lieferten. Berthelots²⁾ Versuch bei 1300° in Quarzgefäßen ergibt, daß bei Temperaturen von 1300° keine Spur von Methan mehr beständig ist, so daß auch hier nach die Bone und Jerdansen Versuche über die Synthese aus den Elementen hinfällig erscheinen.

294. F. Haber und R. Le Rossignol: Über das Ammoniak-Gleichgewicht.

[Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 29. April 1907.)

Die folgenden Versuche sind aus der Absicht hervorgegangen, die Lage des Ammoniakgleichgewichts, welche Haber und van Oordt³⁾ in der Nähe von 1000° der Größenordnung, aber nicht dem genauen Werte nach bestimmt hatten, bei verschiedenen Temperaturen schärfer zu ermitteln.

Die älteren Versuche.

Haber und van Oordt leiteten trocknes Ammoniak bei Atmosphärendruck und annähernd 1000° über fein verteiltes Eisen oder Nickel, entzogen dem Gasstrom das unveränderte Ammoniak durch Waschen mit einem bekannten Quantum titrierter Säure und führten ihn dann unter gleichen Bedingungen über einen zweiten Anteil desselben Katalysators. Das dabei neu gebildete Ammoniak wurde wieder mit titrierter Säure entfernt und der verbleibende Gasrest bestimmt. Das unzerfallene und das neu gebildete Ammoniak wurden mit Methylorange maßanalytisch bestimmt. Die Konstanz des Druckes war bei den einzelnen Versuchen innerhalb der barometrischen

¹⁾ Chem. News **73**, 151, **74**, 286; Journ. Chem. Soc. **71**, 41.

²⁾ Ann. Chim. Phys. **1905**, 6, 183.

³⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **43**, 111 [1905]; **44**, 341 [1905] und **47**, 42 [1905].

Schwankungen, die Konstanz der Temperatur etwa innerhalb 4 % ihres Wertes vorhanden. In 6 Versuchen blieben von je 10000 Molen Ammoniak 1.5—2.5 unzerfallen, während andererseits statt je 10000 Molen, die stöchiometrisch nach den angewandten Mengen Stickstoff und Wasserstoff entstehen konnten, 1.1—2.6 Mole erhalten wurden. Drei andere Versuche, welche als minder brauchbar anzusehen waren, lieferten höhere Zahlen. Ihnen wurde insofern Rechnung getragen, als nicht das Mittel aus dem Ergebnis der sechs anderen Versuche, sondern ein deren oberer Grenze naheliegender Wert von 2.4 Molen für richtig genommen und der weiteren Rechnung zugrunde gelegt wurde. Das Ergebnis eines länger ausgedehnten Versuches, bei dem der dritte Teil dieses Betrages, nämlich 4.158 mg Ammoniak statt stöchiometrisch möglicher 51 g Ammoniak (also ein Verhältnis 0.81 : 10000) sich ergab, wurde dahin verstanden, daß die Ammoniakausbeute wegen raschen Leitens der Gase über den Katalysator erheblich hinter dem Gleichgewicht zurückblieb. Unsere neuen Versuche lehren, daß die Ammoniakbildung bei jenem Dauerversuch nur wenig niedriger als der Gleichgewichtswert war, der nicht an der oberen, sondern an der unteren Grenze des Spielraumes gelegen ist, in welchem sich die Ergebnisse der sechs Hauptversuche von Haber und van Oordt bewegen.

Aus dem bei 1000° gefundenen Ergebnis berechneten Haber und van Oordt Zahlen für das Ammoniakgleichgewicht bei anderen Temperaturen, denen sie aber keine große Genauigkeit zuschrieben. Für eine sicherere Rechnung fehlte die Kenntnis der spezifischen Wärme des Ammoniaks bei hohen Temperaturen. Unsere neuen Versuche lehren, daß die Lage des Ammoniakgleichgewichts, welche bei 1000° für synthetische Versuche sehr ungünstig ist, mit fallender Temperatur nicht ganz so stark verschoben wird, wie es nach der älteren Rechnung erschien.

Den unmittelbaren Anlaß zu unserer Untersuchung gab eine briefliche Mitteilung von Hrn. Nernst im Herbst 1906, welcher die Ammoniakbildung aus den Elementen bei niedrigerer Temperatur und sehr viel höherem Druck als Haber und van Oordt untersucht und dabei zu 3—4-mal kleineren Ausbeuten gelangt war, als nach der Rechnung von Haber und van Oordt zu erwarten war¹⁾. Da der Zerfall des Ammoniaks, soweit uns bekannt, nicht untersucht war, so konnte zweifelhaft sein, ob das Gleichgewicht erreicht war, oder ob seine Lage etwas niedriger war, als nach der Näherungs-

¹⁾ Hr. Nernst wird seine uns noch nicht näher bekannten Ergebnisse bei der Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft gleichzeitig mit dem Erscheinen dieses Heftes mitteilen.

rechnung von Haber und van Oordt erwartet wurde. Wir haben deshalb eine genauere, erneute Untersuchung des Gleichgewichtes bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Dabei haben wir im allgemeinen die Methode von Haber und van Oordt beibehalten, aber eine größere Anzahl von Katalysatoren in den Rahmen der Untersuchung gezogen, verschiedenes Gefäßmaterial benutzt, die Methode der Ammoniakbestimmung verfeinert und einige Einzelheiten der Anordnung vervollkommenet. Für den Umstand, daß die Ergebnisse der früheren Versuche in der erwähnten Weise schwankten, während unsere sehr viel zahlreicheren Versuche weit genauer unter einander stimmen, hat sich eine bestimmte Einzelursache nicht finden lassen. Die wesentlich vollkommeneren Hilfsmittel, welche uns für die Untersuchung zur Verfügung standen, dürften zu dem verbesserten Ergebnis zusammengewirkt haben. Die frühere Folgerung, — »daß von beginnender Rotglut aufwärts kein Katalysator mehr als Spuren Ammoniak bei günstigster Gasmischung erzeugen kann, wenn man bei gewöhnlichem Druck arbeitet. Auch bei stark erhöhtem Druck bleibt die Gleichgewichtslage stets eine sehr ungünstige« — erfährt eine volle Bestätigung. Die von Hrn. E. P. Perman ¹⁾ vorgebrachten Bedenken gegen die Möglichkeit, das Ammoniakgleichgewicht zu erreichen, welche schon Haber und van Oordt in einer Erwiderung abgewiesen haben, werden vollends hinfällig.

Versuchsanordnung und Vorarbeiten.

Die Apparatur war im wesentlichen dieselbe, die Haber und van Oordt benutzt und abgebildet haben. Wir begnügen uns, die Hauptpunkte zu erwähnen und die Abweichungen zu erläutern.

1) Als Ammoniakquelle diente bei den Bestimmungen 1 bis 36 die leicht zersetzliche Verbindung von Ammoniak und Ammoniumnitrat, bereitet aus käuflichem, flüssigem Ammoniak und käuflichem, reinem Ammoniumnitrat. Bei den Bestimmungen 37 bis 49 wurde Ammoniak gasförmig aus einer Bombe entnommen.

2) Zur Trocknung passierte das Ammoniak vor der Zersetzungs- und vor der Bildungsröhre je ein Rohr mit Natronkalk.

3) Gleichförmigkeit des Ammoniakstromes bei veränderlicher Stärke desselben wurde erreicht, indem einem Teil des Gases vor dem Eintritt in das Zersetzungsrohr durch einen seitlichen Stutzen zu entweichen erlaubt wurde, wobei das abblasende Gas den Widerstand einer Flüssigkeitssäule (Toluol) von regulierbarer Höhe überwand.

4) Zersetzungs- und Bildungsrohr befanden sich stets in demselben elektrisch geheizten Rohröfen von 60 cm Länge (Heräus-Ofen). Bei 1000° C. war die Ofentemperatur auf 15 cm Länge innerhalb 5° konstant. In diesem Gebiet des Ofens befanden sich jene Teile der Zersetzungs- und Bildungsröhre, die Katalysatorsubstanz enthielten. Es wurde besonders darauf geachtet, daß

¹⁾ Proc. Royal Soc., Serie A, **76**, 167 [1905].

nicht etwa Teile des Katalysators in kälteren Partien des Ofens mit den abziehenden Gasen in der Bildungs- oder Zersetzungsröhre in Kontakt kamen.

Das Material der Bildungs- und Zersetzungsröhren war entweder beiderseits glasiertes Berliner Porzellan oder Quarz (elektrisch geschmolzenes, milchiges englisches Fabrikat). Die 8 mm weiten Porzellanrohre waren glatt, von gleichförmigem Querschnitt und an der Seite, wo die Gase austraten, mit den aufgekitteten Glasmuffen versehen, die Haber und van Oordt beschreiben. Die Quarzrohre (1.1 cm lichte Weite) waren hinter der Stelle, wo der Katalysator lag, auf 3 mm verengt und dieses verengte Austrittsende war außerhalb des Ofens zu der U-Form der Glasmuffe gebogen.

5. Zur Temperaturmessung wurden mit der Zersetzungs- und Bildungsröhre zwei dicht an ihnen anliegende Porzellancapillaren in den Ofen eingeschoben, welche die Thermodrähte (nach Le Chatelier von W. C. Heräus) führten. Die Lötstelle befand sich an der heißesten Stelle. Die anderen Enden der Thermodrähte lagen in Eis. Der Widerstand des Thermopaars und seine Änderung mit der Ofentemperatur wurde bestimmt und bei der galvanometrischen Ermittlung der Temperatur berücksichtigt. Die galvanometrische Messung wurde durch Messung nach der Kompensationsmethode gelegentlich kontrolliert und die Eichung des Thermopaars durch Bestimmung des Goldschmelzpunktes nach der Drahtmethode geprüft, der zu 1062° gefunden wurde.

6. Als Katalysatoren dienten Eisen, Nickel, Chrom und Mangan. Alle Katalysatoren, außer Nickel, waren auf eisenfreien Asbest aufgebracht. Der Asbest war durch tagelanges Auskochen mit konzentrierter Salzsäure, Behandlung im Wasserstoffstrom bei 1000° für mindestens 10 Stunden und erneutes Auskochen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt. Er war völlig weiß. Die Asbestschicht, welche den Katalysator trug, füllte das Rohr lose auf eine Strecke von 10 cm. Nur in den Versuchen 1—11 war die Schicht nur 5 cm lang. Auf beiden Seiten wurde die Katalysatorschicht durch einen 1—1.5 cm langen Propf reinen Asbestes abgeschlossen. Die Menge des Katalysators betrug in den Versuchen 1—11 nur 10 mgr, in allen anderen 1 g. Eisen wurde als Kontaksubstanz bereitet, indem reinstes käufliches Eisenoxyd auf Asbest verteilt und im Reaktionsrohr bei 1000° im Wasserstoffstrom reduziert wurde. Gelegentlich wurde statt Eisenoxyd bei sonst gleichem Vorgehen das von Haber und van Oordt benutzte Eisenoxyduloxalat verwendet. Zur Herstellung des Nickelnkatalysators diente reinstes käufliches Nickelnitrat, mit dessen Lösung fein verteilte Kieselsäure (aus Siliciumtetrachlorid und Wasser) getränkt wurde. Die Masse wurde getrocknet und das Metall bei 350—400° im Wasserstoffstrom reduziert, da bei dieser Temperatur ein katalytisch sehr wirksames Produkt erhalten wird. Die Nickelkieselsäure wurde ebenso, wie sonst der Metallasbest, in den Reaktionsrohren angeordnet. Chrom bereiteten wir nach B. Neumann¹⁾ elektrolytisch aus Sulfatlösung. Es wurde auf Platin, von dem es sich leicht ablösen ließ, niedergeschlagen und im Achatmörser zerkleinert. Mangan gewannen wir

¹⁾ Ztschr. für Elektrochemie 7, 656 [1901].

nach Prelinger¹⁾ elektrolytisch als Amalgam. Das kathodische Quecksilber war vor der Benutzung im Vakuum destilliert und wurde nach der Aufnahme des Metalls im Ammoniakstrom abgetrieben. Das verbleibende Gemenge von Mangan und Stickstoffmangan wurde im Achatmörser zerkleinert.

7. Die Volhardschen Flaschen mit titrierter Säure, welche das Ammoniak aufnehmen, wurden so abgeändert, daß jede Flasche nur 15 cm zur Füllung bedurfte. Sowohl hinter dem Zersetzungsrohr, als hinter dem Bildungsrohr wurden zwei solcher Flaschen hintereinander angeordnet, um in der zweiten Ammoniakspüren zu bestimmen, welche etwa in der ersten nicht zurückgehalten wurden. Es fand sich aber niemals Ammoniak in diesen Kontrollflaschen.

8. Das Restgas wurde durch eine kleine Gasuhr gemessen, die zuvor mit einem Litergefäß geeicht war. Ein Bruchteil des Restgases wurde in einer geteilten Literbürette aufgefangen und nach der Methode von Jäger²⁾ analysiert, wobei stets sehr nahezu der theoretische Wert (25 % N₂), nämlich 25.1 bis 25.2 % Stickstoff, gefunden wurde.

9. Die Ingangsetzung des Versuchs erfolgte wie von Haber und van Oordt beschrieben. Mit Ausnahme weniger Fälle, in denen eine besondere Absicht bestand, wurde vor dem Beginn der Bestimmung mindestens eine Nacht der Gasstrom mit derselben Geschwindigkeit und bei annähernd derselben Temperatur wie beim anschließenden Versuche durch die Apparatur geführt. Das unzersetzte Ammoniak wurde dabei in der Hilfswaschflasche, deren Anordnung Haber und van Oordt erläutern, durch 20-prozentige Schwefelsäure zurückgehalten. Damit kein Säurestaub aus der Hilfswaschflasche von den Gasblasen in die schwache titrierte Säure der Absorptionsflaschen mitgenommen wurde, befand sich hinter der Hilfswaschflasche noch ein Rohr mit Glaswolle.

10. Die Verbindung aller Teile, welche der Gasstrom beim Versuche passierte, war ebenso wie bei den älteren Experimenten ohne Kautschuk ausschließlich durch Schiffe oder bewegliche Quecksilberdichtungen erreicht.

11. Der Betrag des Ammoniaks, welches in den Absorptionsflaschen zurückgehalten war, wurde bestimmt, indem der Inhalt jeder Flasche in eine gläserne Stöpselflasche übergeführt, mit soviel Wasser gewaschen wurde, daß das Volumen 40 ccm ausmachte, 5 ccm Äther, der im Liter 2 mg Jodeosin enthielt, zugefügt und mit 0.02-n. Ammoniak nach Mylius und Foerster³⁾ titriert wurde. Jede Absorptionsflasche war mit 10 ccm 0.02-n. Salzsäure ursprünglich beschickt, denen ca. 5 ccm Wasser zugefügt waren, verbrauchte also 3.4 mg Ammoniak zur vollständigen Neutralisation. Der Umschlag des Indicators war scharf genug, um 0.01 mg Ammoniak sehr deutlich zu erkennen. Das destillierte Wasser, welches beim Füllen und Auswaschen der Absorptionsflaschen benutzt wurde, war gegen Jodeosin schwach alkalisch und wurde durch Zusatz von ca. 1.4 ccm 0.02-n. Salzsäure zu einem Liter gegen diesen Indicator neutral gemacht. Die 0.02-n. Salzsäure wurde bereitet, indem trocknes Chlorwasserstoffgas aus festem Chlorammonium und konzentrierter Schwefel-

¹⁾ Monatsh. für Chem. **15**, 395 [1894].

²⁾ Journ. für Gasbeleuchtung und Wasservers. **41**, 764 [1898].

³⁾ Ztschr. für analyt. Chemie **31**, 248 [1892].

säure erzeugt, durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschen und durch eine Glascapillare in ein gewogenes Quantum destillierten und danach gasfrei gekochten Wassers (80 g) geleitet wurde. Die Gewichtszunahme wurde durch Wägung (mit Elimination des Auftriebs durch eine gleich große Vergleichsflasche mit Wasser) ermittelt. Dann wurde die Säure mit Wasser, das gegen Jodeosin neutral war, auf 0.1035-n. verdünnt, nunmehr ihr Titer gegen chemisch reine Soda kontrolliert (gef. 0.1034-n.) und von dieser Säure die 0.02-n. Gebrauchslösung durch Verdünnen mit abgemessenen Quanten gegen Jodeosin neutralen Wassers bereitet. Um zu kontrollieren, ob die Bestimmung mit Jodeosin als Indicator richtige Werte für Ammoniak liefert, haben wir Ammoniakgas aus käuflicher konzentrierter Ammoniaklösung durch Kochen bereitet, durch Natronkalk getrocknet, in einem mit Ätherkohensäure gekühlten Rohr verflüssigt, darauf langsam vergast, über metallisches Natrium zur Entfernung der letzten Feuchtigkeitsspuren geleitet und dann in ein gewogenes Wasserquantum geführt. So wurde analog der Salzsäure durch Wägung 0.1029-n. Ammoniak bereitet. Beim Vergleich mit der durch Wägung bereiteten Salzsäure mittels Jodeosin wurde der Titer zu 0.1025-n. gefunden, eine Übereinstimmung, die bei weitem zureichend erschien. Schließlich wurde festgestellt, daß die 0.1-n. Lösungen von Ammoniak und Salzsäure ihr Verhältnis beim Verdünnen zu 0.02-n. genau beibehielten. Ein Vergleich unserer Titrationmethode mit der von Haber und van Oordt, die Methylorange als Indicator benutzten und kohensäuregesättigtes, mit Methylorange gefärbtes Wasser als Standardfarbe jedesmal herstellten, ergab nahezu vollkommene Übereinstimmung.

Die Ergebnisse und ihre Berechnung.

Im folgenden sind die Ergebnisse tabellarisch geordnet. Aus dem auf 0°, 760 mm und Trockenheit reduzierten Volumen des Gasrestes und aus den Volumen des unzersetzten (v) und des neu gebildeten (v') Ammoniak, die aus den maßanalytischen Bestimmungen leicht folgen, sind die in die Tabelle unter NH_3 aufgenommenen Werte $\frac{2v}{V}$ und $\frac{2v'}{V}$ berechnet, die mit den älteren Versuchen vergleichbar sind.

Die Partialdrucke des Ammoniaks (in Atmosphären) im Bildungs- und Zersetzungsrohr ergeben sich zu $\frac{v}{V} \frac{P_Z}{760}$ und $\frac{v'}{V} \frac{P_B}{760}$, wobei P_Z den Druck im Zersetzungsrohr, P_B im Bindungsrohr, beide in mm Hg bedeuten. Für P_B wurde der barometrische Druck eingesetzt, für P_Z der barometrische Druck vermehrt um den Überdruck, welchen das Ammoniak beim Eintritt in das Zersetzungsrohr an einem dort angesetzten kleinen Quecksilbermanometer aufwies. Als Gleichgewichtskonstante für konstanten Druck K_p ist der Ausdruck

$$\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}} = K_p$$

verstanden, der sich zufolge den Versuchsbedingungen ($P_{\text{H}_2} = 3P_{\text{N}_2}$ und $P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} = \text{Gesamtdruck}$) vereinfacht zu

$$P_{\text{NH}_3} = K_p \cdot 0.3248 P_Z^2 \text{ bzw. } K_p \cdot 0.3248 P_B^2.$$

Ver- suchs- Nr.	Rohrmaterial		Katalysator		Temper. °	Dauer		Restgas l. unred.	Barom. mm Hg
	Bild.	Zers.	Bild.	Zers.		Std.	Min.		
1	Porz.	Porz.	Fe	Fe	1000 ± 2	7	—	16.47	756
2	»	»	»	»	1000 ± 2	8	35	19.04	755
3	»	»	»	»	1000 ± 3	9	08	17.45	753
16	»	»	»	»	1000 ± 5	8	—	39.83	766
17	»	»	»	»	1000	8	45	61.85	766
21	»	»	Ni	Ni	1000 ± 2	6	10	19.34	762
22	»	»	»	»	1000 ± 2	6	30	22.4	763
23	»	»	»	»	1000	9	—	37.43	763
33	»	»	Cr	Cr	1000	8	50	17.61	756
35	Quarz	»	Fe	Fe	1000	6	10	14.05	757
36	»	»	»	»	1000 ± 5	6	15	17.8	756
37	»	»	Mn	»	1000	7	35	18.0	761
39	»	Quarz	»	Mn	1000 ± 8	6	10	26.4	736
10	Porz.	Porz.	Fe	Fe	930	8	—	5.88	764
11	»	»	»	»	930 ± 3	8	30	6.02	763
12	»	»	»	»	930	7	50	17.8	766
13	»	»	»	»	930 ± 2	9	—	18.13	767
14	»	»	»	»	930 ± 3	9	—	20.85	768
15	»	»	»	»	930	10	20	21.34	766
26	»	»	Ni	Ni	930 ± 4	8	45	16.23	761
27	»	»	»	»	930 ± 5	9	05	18.92	759
28	»	»	»	»	930 ± 4	7	35	16.45	760
29	»	»	»	»	930 ± 7	8	10	15.33	763
31	»	»	Cr	Cr	930 ± 3	10	45	12.13	757
32	»	»	»	»	930	10	10	11.44	757
19	Porz.	Porz.	Fe	Fe	850	5	25	11.15	745
20	»	»	»	»	850 ± 2	6	15	10.97	744
24	»	»	Ni	Ni	850 ± 1	7	45	12.28	763
25	»	»	»	»	850 ± 6	11	30	9.60	761
38	Quarz	»	Mn	Fe	850	8	45	9.70	760
40	»	Quarz	»	Mn	850 ± 2	8	10	8.55	736
41	»	»	»	»	850 ± 2	8	10	10.62	747
18	Porz.	Porz.	Fe	Fe	804	9	30	4.44	763
42	Quarz	Quarz	Mn	Mn	800 ± 2	8	—	10.64	753
43	Quarz	Quarz	Mn	Mn	754 ± 6	7	10	10.9	757
45	»	»	Mn	Mn	750 ± 2	7	40	12.35	759
44	Quarz	Quarz	Mn	Mn	700 ± 2	6	45	8.12	761
46	»	»	»	»	700 ± 2	9	40	4.31	760
47	»	»	»	»	700 ± 2	9	10	4.12	758
48	»	»	»	»	700 ± 3	9	20	3.87	754
49	»	»	»	»	700 ± 3	9	40	3.63	754

Temp. in der Gasuhr o	Restgas red. l.	Mehr- druck vor dem System mm Hg	NH ₃				K _p × 10 ⁴	
			unzersetzt		neugebildet		Zerset- zungs- rohr	Bil- dungs- rohr
			mg	$\frac{2v}{V} 10^5$	mg	$\frac{2v'}{V} 10^5$		
23	14.75	28	0.58	10.0	0.73	13.0	1.49	2.03
23	17.02	29	0.63	10.3	<0.97	<14.8	1.54	—
23	15.5	29	0.56	9.4	0.63	10.6	1.41	1.63
20	36.5	19	1.29	9.3	1.30	9.3	1.39	1.42
22	56.1	24	2.05	9.6	2.02	9.4	1.42	1.47
24	17.3	12	0.68	10.4	—	—	1.57	—
23	20.2	14	0.72	9.4	0.72	9.4	1.42	1.44
25	33.2	14	1.82	9.3	—	—	1.43	—
22	15.8	15	0.59	9.8	0.60	10.0	1.47	1.55
23	12.6	11	0.46	9.6	0.43	9.0	1.46	1.39
20	16.0	12	0.63	10.2	0.56	9.2	1.55	1.42
22	16.25	12	0.61	9.8	0.51	8.3	1.48	1.28
21	23.1	14	0.77	8.7	0.81	9.2	1.36	1.46
24	5.40	15	0.33	15.9	0.28	13.5	2.39	2.06
24	5.41	16	0.33	15.8	0.26	12.6	2.36	1.93
24	16.1	9	0.83	13.5	0.78	12.6	2.04	1.92
24	16.5	9	0.83	13.4	0.77	12.4	2.02	1.90
23	18.8	16	0.99	13.8	0.93	12.7	2.05	1.93
20	19.6	17	0.94	12.6	0.96	12.8	1.88	1.96
22	14.62	13	0.73	13.0	0.67	12.0	1.96	1.84
24	16.85	13	0.76	11.8	0.79	12.3	1.78	1.90
24	14.70	12	0.67	12.0	0.67	12.0	1.80	1.85
23	13.8	12	0.65	12.4	0.66	12.6	1.87	1.93
19	11.0	14	0.71	16.8	0.58	13.7	2.54	2.12
21	10.35	11	0.83	21.0	0.53	13.5	—	2.09
23	9.8	16	0.67	18.0	0.68	18.2	2.76	2.85
23	9.70	17	0.69	18.7	0.69	18.5	2.87	2.90
23	11.08	12	0.98	23.2	0.74	17.4	[3.47]	2.72
21	8.71	12	0.65	19.4	0.60	18.0	2.94	2.80
22	8.73	11	0.62	18.5	0.60	18.0	2.80	2.80
18	7.57	11	0.47	16.3	0.47	16.3	2.54	2.57
17	9.68	11	0.67	18.4	0.65	17.8	2.83	2.90
22	4.02	13	0.32	21.0	0.33	21.3	3.17	3.27
15	9.85	10	0.81	21.7	0.87	23.0	3.31	3.58
16	10.03	10	1.15	30.0	1.14	29.8	4.56	4.60
21	11.15	10	1.34	31.4	1.32	31.0	4.77	4.77
19	7.43	10	3.44	122	0.94	33.2	18.5	5.1
21	3.93	9	0.70	46.5	0.64	43	7.1	6.6
21	3.74	9	0.99	69	0.60	42	10.6	6.8
20	3.49	9	1.54	116	0.63	47.3	17.2	7.3
20	3.24	9	0.91	75	0.50	41	11.6	6.4

Anmerkungen zu der Tabelle: Die Bestimmungen wurden in der Nummernfolge ausgeführt. Röhre und Katalysator wurden stets zusammen erneuert und zwar nach den Versuchen 4, 11, 20, 29, 34. In 35 und 36 wurde im Zersetzungsrohr (Porzellan) Eisen aus Eisenoxyd, im Bildungsrohr (Quarz) Eisen aus Eisenoxalat benutzt. Das Zersetzungsrohr von 35 und 36 diente auch für 37 und 38. Das mit Mangan beschickte Bildungsrohr (Quarz) von 37 und 38 diente von 39—49 als Zersetzungsrohr. Das Bildungsrohr (Quarz mit Manganbeschickung) war von 39—49 das gleiche. Zwischen 14 und 15 wurden Bildungs- und Zersetzungsrohr ohne anderweitige Veränderung vertauscht. Nach Beendigung eines Versuches wurde annähernd die Temperatur des nächst beabsichtigten eingestellt und der Ofen mit den Katalysatorröhren bis zum Beginn desselben im Ammoniakstrom belassen. Abgestellt wurde nur, wenn die Röhre gewechselt wurden, und außerdem nach den Versuchen 9 und 19. Ein Unterschied im Ergebnis bei fortlaufender Benutzung eines Rohres und bei Abkühlung und Verwendung eines neuen Katalysators war nicht deutlich zu erkennen, auch wenn der Versuch im letzteren Falle begonnen wurde, sobald nur die Apparatur ausgespült war. Nicht aufgenommen sind in die Tabelle die Versuche 4—9 und 30 und 34. Versuch 4 wurde bei $1050 \pm 5^\circ$ ausgeführt. Es wurden 14 l Restgas bei 740 mm und 24° , also reduziert 12.1 l gesammelt. Hinter dem Bildungs- wie hinter dem Zersetzungsrohr fanden sich 0.40 mg Ammoniak, entsprechend $8.6 \cdot 10^{-5}$ für die Größe $\frac{2v}{V}$. Der Versuch, dessen Resultat hoch erscheint, wurde nicht wiederholt, weil die Glasur der Porzellanröhre bei 1050° zu sehr litt. In den Versuchen 5—9, 30 und 34 wurde das Gleichgewicht nicht erreicht. Bei 5 und 6 wurde der Inhalt der Absorptionsflaschen hinter dem Zersetzungsrohr alkalisch, die anderen Versuche ergaben:

Nummer	Katalysator	Temperatur	Gasrest, reduzierte Liter	Versuchszeit Min.	Ammoniak			
					unzersetzt		neu gebildet	
					mg	$\frac{2v}{V}$	mg	$\frac{2v}{V}$
7	Fe	800 ^o	2.20	280	3.31	39.5	0.17	2.0
8	»	800 ^o	2.20	440	3.03	36.0	0.20	2.4
9	»	900 ^o	5.09	515	0.83	4.3	0.28	1.5
30	Cr	930 ± 2 ^o	16.38	510	1.24	2.0	0.85	1.3
34	»	930 ^o	8.35	540	2.11	6.7	0.23	0.7

Ein Blick auf die Haupttabelle lehrt, daß die neugebildete Menge des Ammoniaks relativ unwesentlich, die unzersetzte verhältnismäßig stark vom Gleichgewichtswerte abweicht. Weiter wurden blinde Versuche ausgeführt, einmal, indem in der Zersetzungsrohre Eisenasbest, in der Bildungsrohre reine Kieselsäure zwischen Asbestpfropfen benutzt wurde, das andere Mal, indem im Zersetzungsrohre Eisenasbest verwendet wurde, während das Bildungsrohr ganz leer war. Beide Versuche fanden bei 1000° statt und lieferten im Bildungsrohr den Gleichgewichtswert, im Zersetzungsrohr im ersten Fall $\frac{1}{3}$, im zweiten $\frac{1}{25}$ der Gleichgewichtsmenge. Schließlich sei bemerkt, daß Grenzen

der Temperaturschwankung nur bei den Versuchen angegeben sind, bei denen merkliche Schwankungen beobachtet wurden.

Aus der Tabelle ergeben sich die Mittelwerte

°C	1000	930	850	800	750	700
10 ⁴ .K _p	1.48	2.00	2.79	3.34	4.68	ca. 6.8

Wenn das Gleichgewicht nicht erreicht wird, so kommen die hinter dem Bildungsrohr gefundenen Werte ihm stets viel näher als die hinter dem Zersetzungsrohr gefundenen. Deshalb ist für 700° der Wert von ca. 6.8, der nahezu den im Bildungsrohr gefundenen Ausbeuten entspricht, gewählt.

Theoretische Betrachtung des Ergebnisses.

Die Werte lassen sich thermodynamisch überraschend gut unter der Voraussetzung darstellen, daß die Wärmetönung des Ammoniaks bei konstantem Druck unabhängig von der Temperatur ist. Diese Voraussetzung liefert den früher von Bodländer¹⁾ benutzten Näherungsausdruck für das Gleichgewicht

$$0 = Q_p - R T \ln K_p + \text{konst. } T$$

der mit Einführung des bekannten Wertes für die Wärmetönung O_p der Bildung von 1 Mol. Ammoniak aus den Elementen (12000 g Cal.) und Benutzung dekadischer Logarithmen übergeht in

$$\log K_p = \frac{12000}{4.57 T} + \frac{\text{konst.}}{4.57}$$

Setzen wir die Konstante zu -26.93 so finden wir,

°C	1000	930	850	800	750	700
K _p Gef.	1.48 · 10 ⁻⁴	2.00 · 10 ⁻⁴	2.79 · 10 ⁻⁴	3.33 · 10 ⁻⁴	4.68 · 10 ⁻⁴	ca. 6.8 · 10 ⁻⁴
K _p Ber.	1.48 · 10 ⁻⁴	1.94 · 10 ⁻⁴	2.79 · 10 ⁻⁴	3.53 · 10 ⁻⁴	4.72 · 10 ⁻⁴	6.3 · 10 ⁻⁴

Diese Übereinstimmung beruht darauf, daß die aus den gefundenen Werten durch Anwendung der van't Hoff'schen Berechnungsweise folgende Wärmetönung dem für gewöhnliche Temperatur calorimetrisch ermittelten Werte von 12000 g Cal. nahe liegt.

Eine vollkommene thermodynamische Behandlung der Zahlen würde eine Kenntnis der spezifischen Wärme des Ammoniaks bei höheren Temperaturen verlangen. Es sei aber hervorgehoben, daß der Ausdruck, welchen Nernst²⁾ im Vorjahre vorgeschlagen hat, sich durch Einfügung eines Gliedes mit den Beobachtungen in nahe Übereinstimmung bringen läßt.

¹⁾ Ztschr. für Elektrochem. 8, 833 [1902].

²⁾ Göttinger Nachrichten 1906, Heft 1.

Nernst gibt, in unseren Zeichen ausgedrückt:

$$\log K_p = \frac{12\,000}{4.571 T} - 1.75 \log T - 1.3.$$

Wir fügen das lineare Glied $+ 0.000651 T$ der rechten Seite hinzu und finden

°C	1000	930	850	750	700
10 ⁴ .K _p Gef.	1.48	2.00	2.79	4.68	ca. 6.8
10 ⁴ .K _p Ber.	1.44	1.88	2.69	4.62	6.34

Die Bedeutung des zugefügten linearen Gliedes ist, daß dem Ammoniak eine mittlere spezifische Wärme bei konstantem Druck (zwischen 0° abs. und T° abs.) von

$$9.5 + 0.004175 T$$

per Mol beigelegt wird. Das Zuwachsglied der mittleren spezifischen Wärme permanenter Gase ist dabei zu $0.0006 T$ angenommen. Das Zuwachsglied $0.004175 T$ erscheint allerdings zu hoch, wenn man die bekannten Daten über die spezifische Wärme des Ammoniaks¹⁾ bei gewöhnlicher Temperatur heranzieht²⁾. Aber immerhin läßt sich voraussehen, daß der Nernstsche Ausdruck mit dem vorerst unbekanntem richtigen Zuwachsgliede ein Ergebnis liefern dürfte, das von der Wahrheit nicht sehr weit entfernt bleibt.

295. K. Auwers: Umlagerung von Chinon-phenylhydrazonen in Oxyazoverbindungen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingeg. am 16. April 1907; mitgeteilt i. d. Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 1432) unter dem gleichen Titel erschienene Arbeit von Willstätter und Veraguth veranlaßt mich, bereits jetzt über ähnliche Beobachtungen kurz zu berichten, die ich vor etwa einem Jahr gemacht habe und im Zusammenhang mit anderen Tatsachen mitzuteilen gedachte.

Schon vor dem Erscheinen der interessanten Arbeit von H. Goldschmidt und Löw-Beer³⁾ über die Konstitution der Oxyazoverbindungen hatte ich gemeinsam mit Hrn. Dipl.-Ing. M. Eckardt eine Untersuchung der Acylverbindungen von *o*-Oxyazokörpern und ihrer Reduktionsprodukte begonnen, in der Hoffnung, daß sich auf Grund

¹⁾ Haber, Thermodynamik, Techn. Gasreaktionen, München 1905, S. 191 ff.

²⁾ Auch für die Bildungswärme des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur kommt ein von den calorimetrischen Daten merklich abweichender Wert heraus.

³⁾ Diese Berichte 38, 1098 [1905].