

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel II. Untersuchung von Gasgleichgewichten bei hohen Temperaturen

Kapitel II.

Untersuchung von Gasgleichgewichten bei hohen Temperaturen.

Diese Arbeiten, die ich bereits im Göttinger Laboratorium begonnen habe und die zu einer Prüfung des zweiten Wärmesatzes über ein sehr großes Temperaturintervall führten, stehen mit dem eigentlichen Thema dieses Buches nicht in so engem Zusammenhange, daß nicht eine gedrängte Übersicht ausreichend erschiene. Ich kann mich daher hier darauf beschränken, hauptsächlich an der Hand des wohl wichtigsten von uns untersuchten Gleichgewichts, nämlich der Dissoziation des Wasserdampfes, die verschiedenen, von uns benutzten teils neuen, teils vervollkommeneten Methoden kurz zu erläutern.

1. Durchströmungsmethode. Man läßt das zu untersuchende Gas oder Gasgemisch in einen auf gleichmäßige Temperatur erhitzten Raum strömen und durch eine enge Kapillare wieder austreten. Bei richtiger Wahl der Versuchsbedingungen wird das Gleichgewicht in dem erhitzten Raume sich praktisch vollständig einstellen und bei der Ausströmung sich nicht verschieben, so daß die Analyse des abgekühlten Gases das chemische Gleichgewicht gibt. Die Theorie dieser Methode habe ich gelegentlich ihrer Benutzung zur Ermittlung des Gleichgewichtes der Stickoxydbildung aus Luft entwickelt.¹ Die Einstellung des Gleichgewichts kann, wie Knietsch in seiner Arbeit über Bildung von Schwefeltrioxyd zeigte (1901), durch Anbringung von Katalysatoren in dem erhitzten Hohlraume beschleunigt werden; es ist aber damit die Gefahr verbunden, daß dann von dem Katalysator Partikelchen, wenn auch nur in minimaler Menge, in die Austrittskapillare gelangen und hier das Gleichgewicht nachträglich verschieben, eine Fehlerquelle, die vermutlich bisweilen nicht genügend beachtet wurde.

2. Methode des erhitzten Katalysators. Wenn man in einen Gasraum, in welchem wegen der niedrigen dort herrschenden Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit verschwindend klein ist, einen erhitzten Katalysator bringt, so wird in der nächsten Nähe desselben das chemische Gleichgewicht sich einstellen und es wird nach einiger Zeit durch Diffusion und Konvektion im ganzen Gasraume sich diejenige Zusammensetzung bilden, die dem Gleichgewichte bei der Temperatur des Katalysators entspricht. Bei Wasserdampf kann man als Katalysator einfach einen Platin-

1) Zeitschr. anorg. Chem. 49. 213 (1906).

draht verwenden, dessen Temperatur aus seinem Widerstande bestimmt wird; diese Methode hat auf meinen Vorschlag mit gutem Erfolge Langmuir¹ angewandt.

3. Methode der halbdurchlässigen Wände. Bekanntlich ist bei hohen Temperaturen Platin für Wasserstoff durchlässig. Wenn man daher eine evakuierte Platinbirne in hochoerhitzten Wasserdampf bringt, so wird alsbald, wie Löwenstein² erkannte und in meinem Göttinger Laboratorium exakt zeigen konnte, derjenige Wasserstoffdruck sich einstellen, welcher der Konzentration des durch Dissoziation des Wasserdampfes frei gewordenen Wasserstoffes entspricht. Für sehr hohe Temperaturen kann man anstatt Platin Iridium verwenden, wie v. Wartenberg fand.³ Zurzeit ist diese überaus genaue Methode auf solche Fälle beschränkt, in denen Wasserstoff am Gleichgewichte teilnimmt; Preuner (9) benutzte dieselbe Methode zur Untersuchung der Dissoziation des Schwefelwasserstoffs.

4. Dampfdichtebestimmung bei sehr hohen Temperaturen. Bekanntlich gelang es Victor Meyer, das von ihm gefundene Verfahren der Luftverdrängung bis auf 1700° auszudehnen und so in vielen Fällen die Frage zu entscheiden, ob Dissoziation bei der betreffenden Temperatur in merklicher Weise vorhanden ist. Das früher ziemlich umständliche Verfahren ließ sich durch Anwendung elektrischer Öfen und vor allem durch Verkleinerung der Dimensionen sehr vereinfachen; zugleich konnte ich durch Verwendung von kleinen Iridiumbirnen hinreichend genaue Messungen bis über 2000° ausführen.⁴ Diese Methode ist zur Entscheidung der Frage, ob Dissoziation vorhanden ist, durchaus zweckmäßig, aber für genaue quantitative Messungen in der Regel nicht zu verwenden.⁵

5. Explosionsmethode. Diese Methode hat uns bereits erlaubt, die Messungen bis gegen 3000° durchzuführen, und wir hoffen, durch weitere Ausbildung derselben noch erheblich höher zu gelangen. Die erforderlichen hohen Temperaturen gewinnt man durch Explosion eines Gasgemisches in einer geschlossenen Bombe, und man hat daher den Vorteil, daß man keine Gefäße aus feuerfestem Material gebraucht. Messungen des Maximaldruckes der Explosion sind bekanntlich schon vor längerer Zeit von verschiedenen Autoren

1) Dissertation Göttingen 1906; Am. chem. Soc. 28. 1357 (1906).

2) Zeitschr. physik. Chem. 54. 707 (1906).

3) Ib. 56. 526 (1906).

4) Theor. Chem. S. 274.

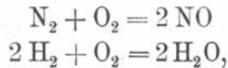
5) Vgl. darüber Theor. Chem. S. 486 und Löwenstein, l. c.

versucht worden, doch waren die älteren Bestimmungen wegen Trägheit der benutzten Manometer sehr merklich fehlerhaft. Erst den langjährigen Bemühungen meines Schülers und mehrjährigen trefflichen Assistenten Dr. Pier (24) und (42) gelang es, durch Anwendung einer Membran von hoher Schwingungszahl, deren Ausbauchung infolge des Explosionsdruckes in ihrem zeitlichen Verlauf mit Hilfe eines kleinen Spiegels photographisch registriert wurde, den wahren Druckverlauf und speziell den Maximaldruck mit sehr großer Genauigkeit zu messen; da je nach der Art der Einstellung des chemischen Gleichgewichts bei der Maximaltemperatur der Explosion auch der Maximaldruck sich ändern wird, so erlaubt die Messung des letzteren einen Rückschluß auf das Gleichgewicht; zugleich findet man auf diesem Wege mit relativ großer Genauigkeit die spezifischen Wärmen der reagierenden Gase und zwar ebenfalls bis zu auf andere Weise unzugänglichen Temperaturen.

In einzelnen Fällen tritt hier für die rechnerische Verwertung eine an sich sehr interessante, aber schwer zu berücksichtigende Störung auf, die in der Bildung neuer unbekannter endothermischer Verbindungen besteht. Es würde daher einen großen Fortschritt bedeuten, wenn man neben dem Maximaldruck auch die Maximaltemperatur der Explosion hinreichend genau messen könnte. Versuche in dieser Richtung haben uns jedoch noch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis geführt; vielleicht wird es leichter sein, die Temperatur offen brennender Flammen ergänzend zu Hilfe zu ziehen.

6. Elektromotorische Kraft. Helmholtz zeigte bereits 1889, daß sich die Dissoziation des Wassers aus der elektromotorischen Kraft der Polarisierung theoretisch berechnen läßt, doch kann man gerade in diesem Falle die elektromotorische Gegenkraft der reversiblen Wasserzersetzung nicht direkt bestimmen. In andren Fällen erwies sich die Methode jedoch anwendbar; z. B. kann man aus der elektromotorischen Kraft der Chlorknallgaskette und der HCl-Dampfspannung der benutzten Salzsäurelösung die Dissoziation der Salzsäure bei gewöhnlichen Temperaturen und dann mit Hilfe der von Pier bis zu sehr hohen Temperaturen gemessenen Molekularwärmen der reagierenden Gase auch die Dissoziation bei sehr hohen Temperaturen ermitteln (25).

7. Berechnung eines neuen Gleichgewichtes aus anderweitigen Gleichgewichtsmessungen. Diese Methode ist sehr zahlreicher Anwendungen fähig. Nachdem z. B. von meinen Mitarbeitern und mir das Gleichgewicht der beiden Reaktionen

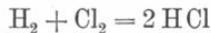


ermittelt worden war, ließ sich auch die Einwirkung von Stickstoff auf Wasserdampf bei hohen Temperaturen im Sinne der Gleichung

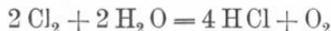


berechnen; von Tower¹ wurde auf meine Veranlassung das Ergebnis der Rechnung geprüft. Ammoniak ist bei den hohen Temperaturen, um die es sich hier handelt, nicht mehr in merklichen Mengen beständig und bildet sich daher nicht.

Speziell für die Dissoziation des Wasserdampfes sei noch auf folgende Nutzenanwendung hingewiesen. Die Dissoziation der Salzsäure:



ließ sich nach Methode 6 und auch auf andren Wegen recht genau feststellen. Das Gleichgewicht der Reaktion:



(Deacon-Prozeß) wurde u. a. von meinem Schüler Vogel von Falkenstein genau ermittelt. Durch Kombination dieser Resultate ergibt sich die Dissoziation des Wasserdampfes (25).

8. Wärmeleitung. In einem homogenen, gasförmigen Systeme muß, wie ich theoretisch nachwies², die Wärmeleitung ungewöhnlich hohe Werte annehmen, wenn sich darin ein Gleichgewicht sehr rasch einstellt, dessen Verschiebung mit großer Wärmeentwicklung verbunden ist. Bereits 1901 konnte in meinem Göttinger Laboratorium R. Goldschmidt den Nachweis führen, daß sich auf diesem Wege qualitativ Dissoziation bei sehr hohen, der genauen Messung damals unzugänglichen Temperaturen nachweisen ließ. Neuerdings hat auf v. Wartenbergs Vorschlag Stafford³ die verschiedenen Dissoziationsstufen des Schwefels in unserem Laboratorium auf obigem Wege zu ermitteln versucht. Zur quantitativen Berechnung der Dissoziation auf diesem Wege finden sich die Unterlagen in meiner obigen, neuerdings auch von Langmuir benutzten Arbeit vor.

Zu hoher Vervollkommnung hat kürzlich Isnardi (102a) dies Verfahren gebracht und, wie vor ihm Langmuir, auf die Dissoziation des Wasserstoffs angewendet; wird werden auf diese Resultate noch in Kapitel XIII zurückkommen.

1) Ber. D. chem. Ges. **28**. 2946 (1905).

2) Festschrift Boltzmann, S. 904 (1904).

3) Zeitschr. physik. Chem. **77**. 66 (1911).

9. Wasserdampfdissoziation als Beispiel. Als ein Beispiel der Anwendung obiger Methoden möchte ich hier unsere Ergebnisse über die Dissoziation des Wasserdampfes mitteilen. Die Verbrennungswärme des Wasserstoffes ist gut bekannt, die betreffenden spezifischen Wärmen sind von Pier und seinen Nachfolgern nach der Explosionsmethode hinreichend genau gemessen worden. Der zweite Wärmesatz läßt sich also ohne Vernachlässigungen über ein Temperaturintervall anwenden, wie kaum in einem andren Falle.

Tabelle I. Dissoziationsgrad x von Wasserdampf.

T	100 x beob.	100 x ber.	Methode	Beobachter
290	0,46—0,48 · 10 ⁻²⁵	0,466 · 10 ⁻²⁵	6	Lewis, Brönsted
700	7,6 · 10 ⁻⁹	5,4 · 10 ⁻⁹	7	Nernst
1300	0,0027	0,0029	2	Langmuir
1397	0,0078	0,0085	1	Nernst und v. Wartenberg
1480	0,0189	0,0186	1	" "
1500	0,0197	0,0221	2	Langmuir
1561	0,034	0,0369	1	Nernst und v. Wartenberg
1705	0,102	0,107	3	Löwenstein
2155	1,18	1,18	3	v. Wartenberg
2257	1,77	1,76	3	" "
2337	2,8	2,7	5	Bjerrum, Siegel
2505	4,5	4,1	5	" "
2684	6,2	6,6	5	" "
2731	8,2	7,4	5	" "
3092	13,0	15,4	5	" "

Die unter „ber.“ verzeichneten Zahlen sind der Arbeit von Siegel (97) entnommen, der die von v. Wartenberg und mir (1906) angestellten Rechnungen auf Grund der neuesten Messungen der spezifischen Wärmen wiederholt hat, und zwar ergibt sich folgende Formel:

Für die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 0 und T setzen wir

$$C_{vH_2}^{(0,T)} = 4,650 + 3,75 \cdot 10^{-4} T^1,$$

$$C_{vO_2}^{(0,T)} = 4,850 + 3,75 \cdot 10^{-4} T^1,$$

$$C_{vH_2O}^{(0,T)} = 5,750 + 0,783 \cdot 10^{-3} T - 0,626 \cdot 10^{-6} T^2 + 4,56 \cdot 10^{-10} T^3 - 2,18 \cdot 10^{-17} T^5.^2$$

Diese Formeln beruhen auf Explosionsversuchen, und zwar bei den beiden ersten Gasen für ein Intervall von 273° bis 2700°, beim letzten für ein solches von 273° bis 2900°; sie geben ferner alle sonstigen zuverlässigen Messungen, die im Temperaturgebiet

1) Auf absolute Temperaturen umgerechnet nach den von Pier, Z. f. Elektroch. 15, 539 (1909) gegebenen Formeln.

2) Nach Siegel.

von 273° bis 1600° vorliegen, ausgezeichnet wieder. Die Extrapolation um einige hundert Grade nach oben ist wohl ganz unbedenklich, da plötzliche Sprünge hier nach allen sonstigen Erfahrungen nicht zu erwarten sind.

Hingegen dürfen obige Formeln keineswegs (vgl. Kap. IX) beliebig tief nach unten hin extrapoliert werden, vielmehr ist festzuhalten, daß ihr Gültigkeitsbereich, und daher auch das der unten folgenden Gleichung etwa in der Gegend $T=200$ aufhört.

Die Bildungswärme von einem Molekül Wasserdampf bei 291° abs. und bei konstantem Volumen beträgt 57290 kal.¹, bzw. 114580 kal. für die Reaktion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + U_T$. Dann ist nach dem ersten Wärmesatze:

$$U_T = U_0 + T(2 C_{v\text{H}_2}^{(0,T)} + 1 C_{v\text{O}_2}^{(0,T)} - 2 C_{v\text{H}_2\text{O}}^{(0,T)}),$$

und unter Benutzung obiger Zahlenwerte:

$$U_T = 113820 + 2,65 T - 4,41 \cdot 10^{-4} T^2 + 1,252 \cdot 10^{-6} T^3 - 9,12 \cdot 10^{-10} T^4 + 4,36 \cdot 10^{-17} T^6.$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung der Reaktionsisochore:

$$U_T = \frac{d \ln k}{dT} \cdot RT^2$$

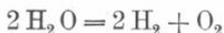
ein, integriert und rechnet auf Briggsche Logarithmen um, so findet man:

$$\log k = \frac{-24900}{T} + 1,335 \log T - 0,965 \cdot 10^{-4} T + 0,137 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,665 \cdot 10^{-10} T^3 + 0,1907 \cdot 10^{-17} T^5 + J.$$

Unter Zugrundelegung der von v. Wartenberg und mir (3) nach der Durchströmungsmethode gewonnenen Zahlen, die die ersten genauen Bestimmungen der Wasserdampfdissoziation bildeten und auch wohl gegenwärtig noch die sichersten sein dürften, folgt

$$J = -1,08.$$

Mit diesem Werte sind die in obiger Tabelle berechneten Zahlen gewonnen; wir erkennen, daß die vorstehende thermodynamische Gleichung ein gewaltiges Temperaturintervall umfaßt und die beobachteten prozentischen Dissoziationsgrade, die von 10^{-25} bis 10^{+1} variieren, ganz ausgezeichnet wiedergibt, ein Beweis dafür, daß die benutzten sehr mannigfaltigen Methoden im Falle der Reaktion

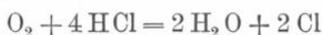


1) Siehe Pier (24).

zuverlässige Resultate gegeben haben. Dasselbe ist wohl auch bei den anderen von uns untersuchten Gasreaktionen anzunehmen, bei denen die gleichen Methoden, wenn auch natürlich im jeweiligen Falle nicht entfernt in der gleichen Mannigfaltigkeit, zur Anwendung gelangten.

Im einzelnen sei noch hervorgehoben, daß der zweite Wert obiger Tabelle auf folgendem, an sich wohl nicht uninteressantem Wege berechnet worden ist (25).

Gut bekannt ist die elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette, woraus bei bekannter HCl-Tension der benutzten Lösungen sich die Dissoziation von Chlorwasserstoffgas ableiten läßt. Nimmt man ferner das in unserem Laboratorium in neuerer Zeit von v. Vogel v. Falkenstein untersuchte Gleichgewicht des Deaconprozesses



zuhilfe, so läßt sich daraus auch die Dissoziation des Wasserdampfes berechnen. Die verhältnismäßig übrigens kaum bedeutende Abweichung, die uns hier in obiger Tabelle entgegentritt, spricht dafür, daß an den oben erwähnten Unterlagen der Rechnung irgendwo noch Korrekturen anzubringen sind, wobei es sich aber nur um unbedeutende experimentelle Fehler handeln kann. Jedenfalls aber ist jetzt schon die erfolgreiche thermodynamische Verknüpfung der ganz verschiedenartigen Messungen bemerkenswert.

Besonders wichtig ist das Ergebnis einer ähnlichen Rechnung, nämlich die Ableitung der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette aus der Dissoziation des Wasserdampfes. Die Rechnung, die übrigens im Prinzip auf Helmholtz zurückgeht, führte v. Wartenberg und mich (1906) zu dem Resultat

$$E = 1,2322 \text{ Volt bei } T = 290^\circ;$$

die direkten Messungen des Wasserstoff-Sauerstoff-Elements hatten einen erheblich kleineren Wert, nämlich etwa 1,18 Volt, ergeben, doch konnten wir bereits damals darauf hinweisen, daß offenbar an der Sicherheit unserer Zahl nicht zu zweifeln sei. Bald darauf bestätigten sowohl Lewis wie Brönsted durch indirekte elektromotorische Messungen¹ (Ersatz der Sauerstoff-Elektrode durch Ag₂O- bzw. HgO-Elektroden) unsern Wert; das Mittel dieser Messungen beträgt

$$E = 1,231 \pm 0,003 \text{ Volt,}$$

1) Vgl. darüber Theor. Chem. S. 771; der Vollständigkeit willen habe ich diese, nicht aus meinem Laboratorium stammenden Messungen mit in die Tabelle S. 17 aufgenommen.

woraus sich die in obiger Tabelle an erster Stelle unter „beob.“ verzeichneten Dissoziationsgrade ableiten; der unter „ber.“ befindliche Dissoziationsgrad folgt aus obiger thermodynamischer Formel und führt zum Werte

$$E = 1,2325 \text{ Volt,}$$

der natürlich mit dem obenstehenden, früher von v. Wartenberg und mir berechneten Werte praktisch identisch ist.

Kapitel III.

Spezifische Wärme fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen.

1. **Allgemeines.** Die Gleichungen (7), die den Inhalt meines Wärmesatzes bilden, stellten zugleich ein neues experimentelles Problem, nämlich die Bestimmung spezifischer Wärmen bis zu möglichst tiefen Temperaturen herab; denn nur wenn wir die spezifischen Wärmen kennen, können wir mit Hilfe der beiden bekannten Wärmesätze die Größen A und U , die aus mannigfachen Gründen einer direkten Messung bei sehr tiefen Temperaturen fast immer ganz unzugänglich sind, mit voller Sicherheit auch bei tiefen Temperaturen rechnerisch ermitteln und so den neuen Wärmesatz prüfen.

Der Unterschied zwischen „fest“ und „flüssig“ vermischt sich bekanntlich bei tiefen Temperaturen in vielen Punkten; feste Körper, wie Quarzglas und gewöhnliches Glas, sind z. B. als unterkühlte Flüssigkeiten aufzufassen, trotzdem sie, wie kristallinische Stoffe, Verschiebungselastizität besitzen (Tammann). Es erscheint durchaus möglich, sei es dadurch, daß man die Methodik der Unterkühlung ausbaut, sei es auf indirektem Wege, etwa dadurch, daß man adsorbierte Flüssigkeiten untersucht, ganz allgemein sich die Kenntnis des Energieinhalts unterkühlter Flüssigkeiten zu verschaffen. Bei verdünnten Gasen hingegen tritt zu anderen Schwierigkeiten noch der Umstand, wie es scheint, gebieterisch entgegen, daß eine beliebige Unterkühlung unter den Kondensationspunkt nie möglich ist; dafür aber sieht es (vgl. Kap. XIV) hier um so hoffnungsvoller aus, durch theoretische Arbeit diese Lücken auszufüllen.

So ging ich also daran, die Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme fester Körper bei sehr tiefen Temperaturen zu vervollkommen; ich glaube, diese Aufgabe gelöst zu haben, und im nächsten Kapitel werden wir sehen, daß die hier gewonnenen Resultate unseren Anschauungen über den Energieinhalt fester Stoffe und darüber hinaus über die Theorie des festen Zustandes überhaupt eine entscheidende Wendung gegeben haben.