universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel XII. Einige spezielle Anwendungen des Wärmesatzes und der daraus abgeleiteten Näherungsformel

urn:nbn:at:at-ubi:2-6695

Und so richtet sich, um es zu wiederholen, diese Kritik zunächst auch lediglich gegen die theoretische Begründung, keineswegs gegen die Nützlichkeit der Regel von Cederberg, wenn ich allerdings auch hier gewisse Bedenken habe. Da wir bei Berechnung von Dampfdruckkurven noch lange Zeit und vielleicht für immer auf die Benutzung streng theoretischer Formeln meistens werden verzichten müssen, so behalten empirische Regelmäßigkeiten große Wichtigkeit und es scheint daher nützlich, sowohl Cederbergs wie meine Dampfdruckformel weiter zu verfolgen und ihre Brauchbarkeit miteinander zu vergleichen, um womöglich durch weitere Ausgestaltung zu noch besseren Formeln zu gelangen.

Die Berechnung chemischer Affinitäten kann natürlich unter Benutzung der Cederbergschen Formel ganz analog erfolgen, wie wir es im vorhergehenden unter Benutzung der meinigen getan haben; hier sei daher nur nochmals auf die sehr interessanten Ergebnisse verwiesen, zu denen Cederberg in seiner wichtigen Studie gelangt ist.

Kapitel XII.

Einige spezielle Anwendungen des Wärmesatzes und der daraus abgeleiteten Näherungsformel.

Während wir in den vorangehenden Kapiteln eine Anzahl Anwendungen unserer Formeln mehr im Hinblick auf ihre systematische Begründung besprochen haben, wollen wir nunmehr eine weitere Anzahl Beispiele besprechen, die an sich ein gewisses Interesse beanspruchen dürften und nur nebenbei weiteres Material zur Sicherstellung unserer Betrachtungen liefern werden.

1. Ermittelung von thermochemischen Daten durch Anwendung des Wärmesatzes auf kondensierte Systeme. Die Fundamentalgleichung des zweiten Wärmesatzes

$$(1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad A - U = T\frac{dA}{dT}$$

ist, besonders in der Anwendung auf galvanisiche Elemente,

$$EF - U = TF\frac{dE}{dT}$$

wiederholt zur Bestimmung thermochemischer Größen benutzt worden; nur muß $\frac{dA}{dT}$ oder speziell im letzteren Falle der Temperaturkoeffizient des galvanischen Elementes mit großer Genauigkeit bestimmt werden, was häufig nur im beschränkten Maße möglich ist.

Nun ist nach dem ersten Wärmesatze

$$(99) \quad . \quad . \quad . \quad U = U_0 + \Sigma\nu \int_0^T C_p dT = U_0 + E$$

und nach dem neuen Wärmesatze

$$(100) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad A = U_0 - T \int_0^T \frac{E}{T^2} dT.$$

Wir sehen also, daß wir zunächst U_0 und dann auch U, und zwar für alle Temperaturen, ermitteln können, wenn uns

1. A bei einer einzigen beliebigen Temperatur bekannt ist;
2. wenn uns für alle an der Reaktion teilnehmenden Körper C_p bis zu den tiefsten Temperaturen herab gegeben ist.

S. 94 haben wir bereits ein Beispiel einer solchen Anwendung kennen gelernt; der von U. Fischer mittels der Formeln (99) und (100) gefundene Wert der Bildungswärme von Jodsilber dürfte zuverlässiger sein als der mit Gleichung (1) gewonnene, weil die elektromotorische Kraft des untersuchten Elementes sich zwar bei einer Temperatur hinreichend genau (etwa auf 1 Promille) ermitteln ließ, nicht aber der Temperaturkoeffizient so sicher, daß sich nach Formel (1) etwa U auch auf 1 Promille hätte ermitteln lassen, während anderseits für Benutzung der Formel (100) die spezifischen Wärmen nur mit einer mäßigen Genauigkeit bekannt sein müssen, weil sie nur zur Bestimmung des relativ kleinen Betrages von $A - U$ dienen. Ähnlich lag die Sache in folgendem Falle.

Bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft der Kette Hg | HgCl | $PbCl_2$ | Pb fand Pollitzer eine Differenz, die ihn, da die Bildungswärme des Kalomels sehr sicher ist, vermuten ließ, daß der Thomsensche Wert der Bildungswärme des Bleichlorids (82700) um einige tausend Kalorien zu klein sei. Daraufhin kontrollierten Koref und Braune (98b) unter Benutzung einer sehr genauen kalorimetrischen Methode diesen Wert und fanden in der Tat dafür die um 2870 höhere Zahl 85570. Pollitzers aus zweifellos sehr gewichtigen Gründen vorgebrachte Vermutung hat sich also vollkommen bestätigt und die von E. Cohen dagegen vorgebrachten Bedenken haben sich als nicht stichhaltig erwiesen (vgl. Arbeit 98b S. 196).

2. Benutzung des Wärmesatzes zur Kontrolle experimenteller Arbeiten. Seit langem nimmt man den zweiten Wärmesatz zu Hilfe, um die Genauigkeit der Messungen bei Untersuchung chemischer Gleichgewichte einer unabhängigen Prüfung zu unterziehen; vielleicht in noch höherem Grade ist hierzu häufig der neue

Wärmesatz geeignet, was allerdings bisher kaum hinreichend beachtet wurde. Wir wollen daher hier an der Hand einiger Beispiele zeigen, wie dieser Satz schon wiederholt zur Aufdeckung von Ungenauigkeiten oder unrichtigen Deutungen der Beobachtungen geführt hat oder hätte führen können.

Beim Ammoniakgleichgewicht fand ich (1) und (8) bei Benutzung der Näherungsformel eine starke Differenz zwischen dem berechneten Wert und den von Haber und van Oordt ausgeführten Messungen, die, wenn auch als vorläufig bezeichnet, doch wenigstens eine gewisse Sicherheit zu beanspruchen schienen. Die daraufhin ausgeführte Neubestimmung (vgl. Jost 13) der Gleichgewichtskonstanten ergab, daß der erste Wert ziemlich unrichtig war, und bestätigte hinreichend die mit der Näherungsformel berechneten Werte.

Die Bestimmung des Gleichgewichts der Reaktion $C + CO_2 = 2CO$ durch Clement[1] führte zu Werten, die von den älteren Messungen Boudouards wie den mittels der Näherungsformel berechneten sich entfernen; eine neuere Arbeit von Rhead und Wheeler[2] bestätigt diese und macht es wahrscheinlich, daß jene durch einen systematischen Fehler entstellt sind.

Ferner sei der Fall der beiden Sulfide des Kupfers erwähnt. Der Dissoziationsdruck des Schwefels über einem Gemisch der beiden kristallisierten Sulfide sollte, nach der Näherungsgleichung berechnet, gleich dem Dampfdruck des festen Schwefels bei derselben Temperatur sein, wenn man die Bildungswärmen Thomsens der Rechnung zugrunde legt; hingegen fand Frl. Wasjuchnow (21), daß die Sulfide um etwa 150° höher erwärmt werden mußten, um Druckgleichheit zu erzielen. Es wurden daraufhin die Bildungswärmen einer neuen Bestimmung unterzogen, und in der Tat fand H. v. Wartenberg (29a), daß die Zahlen Thomsens um 1300 bzw. 1450 cal. fehlerhaft waren.

Aus Thomsens Bestimmungen der Bildungswärme des Jodsilbers ließ sich mittels der Näherungsformel ein meßbarer Dissoziationsdruck des Jodes bei mäßig hohen Temperaturen berechnen; Naumann (11) fand ihn aber noch bei 600° unmeßbar klein. Auch bei der theoretischen Berechnung der elektromotorischen Kraft der Silber-Jod-Kette ergaben sich analoge Differenzen. U. Fischer fand dann nach drei unabhängigen Methoden die Bildungswärme

1) Univ. of Illinois Nr. 30 (1909).

2) Journ. chem. Soc. **97**. 2178 (1910).

zu 15200, 14800, 15000, während Thomsen 13800 angegeben hatte, wodurch die erwähnten Differenzen zwischen Theorie und Beobachtung beseitigt sind (Näheres vgl. S. 94).

In all diesen Fällen hat sich also trotz der anfangs vorhandenen Widersprüche das Theorem und selbst auch die Näherungsformel als zuverlässig erwiesen und zu einer Richtigstellung oder Umdeutung der Beobachtungen geführt.

3. Elektrochemische Anwendungen. Berechnen wir A in g-cal., so erhalten wir bekanntlich für die elektromotorische Kraft

$$E = \frac{A}{n \cdot 23046} \text{Volt},$$

worin n die Anzahl elektrochemischer Äquivalente bezeichnet, die bei der betreffenden Reaktion erforderlich sind.

Handelt es sich um Ketten, in denen nur reine Stoffe vorkommen, so ist die Rechnung ohne weiteres klar, wie wir an mehreren Beispielen oben (S. 93 ff.) schon gesehen haben; bei galvanischen Kombinationen, die sich nicht allein aus reinen Stoffen aufbauen, ist es in den meisten Fällen nicht schwierig, sie auf diesen Zustand umzurechnen. Betrachten wir etwa als Beispiel die Kette

$$\text{Pb} \mid \text{PbBr}_2 \text{ gesättigt in Wasser} \mid \text{Br}_2 \mid \text{Pt},$$

so ist der stromliefernde Prozeß durch die Gleichung

$$\text{Pb} + \text{Br}_2 = \text{PbBr}_2$$

gegeben. Hier befinden sich die Substanzen Pb und PbBr_2 in reinem Zustande, aber das flüssige Brom löst etwas Wasser. Durch die Aufnahme von Wasser wird nun nach dem Gesetze der relativen Löslichkeitserniedrigung die Löslichkeit heruntergesetzt, und dementsprechend ist auch die elektromotorische Kraft etwas verkleinert; es läßt sich aber nach dem erwähnten Gesetze die Löslichkeit des Broms und somit auch die elektromotorische Kraft auf den Zustand völliger Reinheit dieser Substanz umrechnen.

Handelt es sich um Gasketten, so haben wir die Formeln (75) und (77) zu benutzen und nach bekannten Regeln daraus die elektromotorische Kraft zu berechnen.

Als Beispiel wollen wir die Kraft der Knallgaskette ableiten. Wenn Wasserstoff und Sauerstoff unter dem Druck einer Atmosphäre in der Kette vorhanden sind, so folgt[1]

$$E = \frac{0{,}0001983\,T}{4} \log \frac{1}{K' \pi^2},$$

1) Theor. Chem. S. 770.

worin π den Wert des Dampfdrucks von Wasser in Atmosphären ($= 0{,}0191$ bei $T = 290$) bedeutet und K' nach S. 18 zu berechnen ist. Es folgt so (vgl. S. 20)

$$E = 1{,}2325 \text{ Volt bei } T = 290.$$

Rechnen wir mit der Näherungsformel (92) S. 113, so folgt

$$\log K' = -\frac{115160}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - 1{,}2,$$

und hieraus ergibt sich

$$E = 1{,}25 \text{ Volt},$$

also ein viel besserer Wert, als ihn die direkten Messungen ergeben hatten (1,15 Volt, vergl. S. 19). Bei höheren Temperaturen, bei denen der Einfluß der spezifischen Wärmen immer stärker wird, würde die Näherungsformel natürlich erheblich fehlerhafte Werte geben.

Überhaupt scheint zur ersten Orientierung gerade für die Berechnung elektromotorischer Kräfte bei gewöhnlichen Temperaturen die obige so einfach zu handhabende Näherungsformel sehr brauchbar. So sind von Bodländer[1] die Bildungswärmen zahlreicher Jodide und Chloride mit den elektromotorischen Kräften der betreffenden Kombinationen verglichen worden. Dabei ergab sich, daß bei den Jodiden die Unterschiede zwischen beiden Größen nur gering waren; im Sinne unserer Näherungsformeln

$$23046\,E = U_0 - \beta T^2, \quad U = U_0 + \beta T^2$$

erklärt sich dies daraus, daß der Einfluß des Koeffizienten β eben nur klein ist und für verschiedene Kombinationen verschiedenes Vorzeichen besitzt. Bei den Chloriden hingegen erzielte Bodländer im Mittel eine gute Übereinstimmung, wenn er von den Bildungswärmen pro Äquivalent

$$5060 \text{ cal.} = 0{,}22 \text{ Volt}$$

subtrahierte. Die obige Betrachtung zeigt, daß, wenn wir auch hier wiederum den immerhin kleinen Koeffizienten β vernachlässigen, der Unterschied zwischen beiden Größen

$$\frac{4{,}571 \cdot 290 (1{,}75 \log T + 3{,}2)}{2} = 4971 \text{ cal.} = 0{,}217 \text{ Volt}$$

beträgt. Der empirische Befund Bodländers wird also durch unsere Theorie quantitativ erklärt, ähnlich wie S. 122 der empirische Koeffizient der Regel von Le Chatelier-Matignon eine theoretische Deutung erhielt.

1) Zeitschr. physik. Chem. **27.** 55 (1893).

Schließlich ist es einleuchtend, daß, ähnlich wie die Gasgleichgewichte aus thermischen Größen und Dampfspannungen (bzw. den chemischen Konstanten) berechenbar sind, so auch die Elektrodenpotentiale aus thermischen Größen und Löslichkeiten ermittelt werden können.

Zu diesem Zwecke betrachten wir am einfachsten irgendein beliebiges Beispiel, etwa das Element $Ag|J_2$; bedeuten dann P_1 und P_2 die Lösungstensionen der beiden Elektroden und ist p_0 der osmotische Druck einer an Jodsilber gesättigten wässerigen Lösung, so finden wir die elektromotorische Kraft einmal nach der osmotischen, dann nach der thermodynamischen Theorie:

$$(100)\quad RT\ln\frac{P_1}{p_0}+RT\ln\frac{P_2}{p_0}=\varepsilon_1-\varepsilon_2-RT\ln p_0{}^2$$
$$=\frac{U_0-\beta T^2-\frac{\gamma}{2}T^3}{23046}.$$

Wir erkennen so, daß es möglich ist, die jeder Elektrode charakteristischen Lösungstensionen (bis auf einen gleichen Faktor) oder die Elektrodenpotentiale ε bis auf eine additive Konstante zu berechnen; die letztere fällt natürlich bei der praktischen Verwendung der Zahlen heraus, weil man die Elektrodenspannung für eine Elektrode willkürlich annehmen, also z. B. für die Wasserstoffelektrode gleich Null setzen kann. Da nun die osmotische Theorie die elektromotorische Kraft beliebiger galvanischer Kombinationen, bei denen verdünnte wässerige Lösungen in Anwendung kommen, zu ermitteln gestattet, so erkennen wir, wie nunmehr diese Theorie durch unsere thermodynamischen Betrachtungen insofern eine Ergänzung erfährt, als auch die Elektrodenpotentiale, die einerseits für eine gegebene Temperatur mit Hilfe der osmotischen Theorie durch je eine mit der betreffenden Elektrode anzustellende Messung zu ermitteln waren, andrerseits einer einfachen theoretischen Berechnung zugänglich gemacht werden; sie sind nämlich aus thermischen Daten und Löslichkeiten abzuleiten.

Man braucht übrigens offenbar für jedes Elektrodenpotential ε nur je ein schwerlösliches Salz; die Löslichkeiten aller übrigen schwerlöslichen Salze sind dann also aus den betreffenden thermischen Daten berechenbar.

Aufgabe der Zukunft wird es sein, von diesen Gesichtspunkten aus das vorhandene Beobachtungsmaterial zu berechnen und neues zu schaffen.

4. Anwendung auf photochemische Nebenreaktionen. Die Anwendung der Quantentheorie auf photochemische Prozesse läßt, worauf Einstein hingewiesen hat, die Beziehung erwarten:

$$N = \frac{Q}{h\nu};$$

darin bedeutet Q die absorbierte Wärme, ν die Schwingungszahl des absorbierten Lichtes und N die Zahl der durch das Licht gespaltenen Moleküle.

Der Prozeß, den man wirklich beobachtet, wird (ähnlich wie bei der Elektrolyse) durch Nebenreaktionen gestört sein; zur Prüfung obiger Formel muß man letztere in Rechnung setzen können.

Dies ist, wie Warburg in einer sehr wichtigen Arbeit[1] gezeigt hat, unter Umständen durch Anwendung der Näherungsformel möglich. Untersucht wurde die Photolyse des Bromwasserstoffs durch ultraviolettes Licht, die nur nach der Gleichung

$$HBr = H + Br$$

erfolgen kann; es fragt sich, ob Wasserstoff oder Bromatome auf Bromwasserstoff einzuwirken vermögen.

Wir setzen (abgerundet):

$$H + H = H_2 \ldots\ldots + 100000 \text{ cal.}$$
$$Br + Br = Br_2 \ldots\ldots + 46000 \text{ „}$$
$$H_2 + Br_2 = 2HBr \ldots + 24000 \text{ „}$$

Dann berechnet sich leicht:

(a) . . $H + Br = HBr \ldots\ldots\ldots + 85000$ cal.
(b) . . $Br + HBr = Br_2 + H \ldots - 39000$ „
(c) . . $H + HBr = H_2 + Br \ldots + 15000$ „

Die chemischen Konstanten setzen wir für H und H_2 1,6, für die andern Moleküle 3,2; dann wird, indem wir die Konzentration von H durch [H] usw. ausdrücken,

$$\log \frac{[Br][HBr]}{[Br_2][H]} = + \frac{39000}{4{,}57\,T} + 1{,}6$$
$$\log \frac{[H][HBr]}{[H_2]\,Br} = - \frac{15000}{4{,}57\,T}.$$

Für $T = 290$ (Zimmertemperatur) nimmt in obigen beiden Fällen die linke Seite den Wert $+31{,}1$ bzw. $-11{,}3$ an.

Es wirken also die Bromatome auf Bromwasserstoff nicht merklich ein, hingegen müssen Wasserstoffatome mit HBr-Molekülen sich zu Wasserstoffmolekülen und Bromatomen umsetzen.

1) Ber. Berl. Akad. vom 24. Febr. 1916.

Die freien Bromatome verschwinden natürlich sehr rasch im Sinne der Gleichung

$$2\,Br = Br_2;$$

wir erhalten also das bereits von Warburg gefundene Resultat, daß durch die Nebenreaktion die primäre Ausbeute von Brom verdoppelt wird, und unter dieser Ausnahme zeigte sich tatsächlich Einsteins Gesetz bestätigt.

Daß Wasserstoffatome („naszierender Wasserstoff") Bromwasserstoff zu freiem Brom oxydieren, ist übrigens auch rein chemisch ein im ersten Augenblick überraschendes Resultat. —

Zu ebenfalls sehr bemerkenswerten Ergebnissen führt die entsprechende Rechnung in ihrer Anwendung auf die Photolyse von Chlorknallgas; der primäre photochemische Prozeß ist hier offenbar in der Reaktion

$$Cl_2 = 2\,Cl$$

zu erblicken; wenigstens wird man nicht andere Hypothesen machen, solange man mit dieser einfachsten Annahme auskommt. Wir haben hier

$$Cl + Cl = Cl_2 \ldots\ldots + 106\,000^{1}\text{ cal.}$$
$$H + H = H_2 \ldots\ldots + 100\,000\text{ „}$$
$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl \ldots + 44\,000\text{ „}$$

Daraus folgt

d) . . $H + Cl = HCl \ldots\ldots + 125\,000$ cal.
e) . . $Cl + H_2 = HCl + H \ldots + 25\,000$ „
f) . . $H + Cl_2 = HCl + Cl \ldots + 19\,000$ „

Die Anwendung der Näherungsformel auf (e) und (f) lehrt sofort, daß Chloratome mit Wasserstoffmolekülen unter Bildung von Chlorwasserstoff freie Wasserstoffatome liefern, welch letztere ihrerseits wieder mit Chlormolekülen freie Chloratome, ebenfalls unter Bildung von Chlorwasserstoff, regenerieren; werden also durch das Licht Chlormoleküle gespalten, so ist eine ungeheuer viel größere Ausbeute an Chlorwasserstoff zu erwarten, als der primären Bildung von Chloratomen und somit Einsteins Gesetz entspricht. Dies ist nun bekanntlich tatsächlich der Fall, die Ausbeuten sind mehr als millionenmal größer.

Natürlich verschwinden nebenbei sowohl die Wasserstoff- wie die Chloratome im Sinne der drei Gleichungen

$$H + H = H_2$$
$$Cl + Cl = Cl_2$$
$$H + Cl = HCl,$$

1) Vgl. S. 121.

so daß nicht etwa eine quantitative Chlorwasserstoffbildung bei einer kleinen Zahl primär gebildeter Chloratome stattfindet. Die Ausbeute an HCl muß ferner abnehmen, wenn Verunreinigungen zugegen sind, die Chlor- oder Wasserstoffatome wegfangen; in der Tat ist die Photolyse des Chlorknallgases sehr gegen gewisse Verunreinigungen empfindlich.

Wie wir oben sahen, kann die Reaktion

$$Br + H_2 = HBr + H$$

nicht merklich stattfinden. Wenn also, wie ebenfalls als einfachste Annahme zunächst festzuhalten ist, die primäre Wirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Wasserstoff und Bromdampf in der Spaltung von Brommolekülen besteht, so kann dieselbe nicht zur Bildung merklicher Mengen Bromwasserstoffs führen; dem entspricht in der Tat die bekannte, wie es scheint, praktisch vollkommene Unempfindlichkeit jener Mischung gegen Belichtung, die noch ganz neuerdings Frl. Dr. Pusch (noch unveröffentlicht) durch besondere Versuche festgestellt hat.

Die weitere Benutzung der durch Warburg angebahnten Methodik verspricht nicht nur in photochemischer, sondern auch in rein chemischer Hinsicht reiche Ausbeute, letzteres besonders im Hinblick auf Atomreaktionen.

5. Sonstige Anwendungen. Da es nicht Aufgabe dieses Buches sein konnte, alle Anwendungen des Wärmesatzes oder der daraus abgeleiteten Näherungsformel zu behandeln, so wollen wir uns hier mit dem Hinweis auf folgende weitere aus unserm Laboratorium hervorgegangene Untersuchungen begnügen: v. Wartenberg (6), Nernst (8), Preuner (9), v. Wartenberg (10), Bodenstein und Dunant (12), Halla (14), Nernst (19), Wasjuchnowa (26), Nernst (25), Pollitzer (26), Horak (29), Bodenstein und Katayama (29b), Koref (31), Nernst (33), Nernst (42), Holland (45), Halla (50), v. Wartenberg (69), Holland (70), Wolff (90), v. Kohner (100).

Kapitel XIII.

Theoretische Berechnung chemischer Konstanten.

1. Problemstellung. Für einatomige Gase gilt folgende Dampfdruckformel (vgl. S. 102):

$$(101) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2{,}5 \ln T + i;$$

die Verdampfungswärme λ bei der Temperatur T hat den Wert

$$(102) \quad \lambda = \lambda_0 + C_p T = \lambda_0 + 2{,}5\, RT.$$