

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie

in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen
und Mineralogen

Energetik und Verwandtschaftslehre

**Küster, Friedrich W.
Thiel, Alfred**

1923

Achtes Buch. Thermochemie

Achtes Buch.

Thermochemie.

(Die Beziehungen zwischen chemischer Energie und Wärmeenergie.)

A. Die thermischen Wirkungen chemischer Reaktionen.

419. Historisches. Die — zunächst unbewußte — Anwendung chemischer Prozesse zur Erzeugung von Wärme ist so alt, wie die menschliche Kultur überhaupt. Ist doch das Feuer, dessen wohlthätige, gelegentlich aber auch furchtbare Macht der Mensch schon auf den niedrigsten Kulturstufen kennen gelernt hat und nun dazu benutzt, um sich von klimatischen Einflüssen in gewissem Grade unabhängig zu machen, seine Nahrungsmittel in zweckmäßiger Weise zuzubereiten und Rohmaterialien der verschiedensten Art zu gewinnen oder weiter zu verarbeiten, nichts weiter als ein wärmespendender chemischer Vorgang. Es ist angesichts dieser kulturhistorischen Bedeutung nicht zu verwundern, daß die Verbrennungsprozesse im weiteren Sinne zum Ausgangspunkte exakter chemischer wie thermochemischer Untersuchungen geworden sind. Ja, noch bis in die Gegenwart hinein trifft man vielfach die Auffassung, daß auffällige Wärmeentwicklung geradezu als Kriterium chemischer Reaktionen zu gelten habe. Hierin steckt gewiß ein richtiger Kern. Andererseits wäre es aber falsch, aus dem Ausbleiben von Wärmeentwicklung auf das Fehlen chemischer Reaktionen zu schließen; denn die Erfahrung lehrt, daß wohldefinierte chemische Prozesse selbst unter Wärmeverbrauch verlaufen können.

Die Aufdeckung der Rolle des Sauerstoffs bei den Verbrennungsercheinungen an der Luft hat bekanntlich die Ära der quantitativen chemischen Forschung (A. L. LAVOISIER — seit 1772 —) eingeleitet und damit den Fall der Phlogistontheorie⁸³⁵ (G. E. STAHL, 1660—1734) herbeigeführt, die bis dahin herrschte. Auch die messende Thermochemie hat hier ihren eigentlichen Ursprung genommen, und wieder war es LAVOISIER, der in Gemeinschaft mit P. S. LAPLACE als Erster quantitative Bestimmungen⁸³⁶ in größerem Umfange anstellte. Außer der Wärmeentwicklung von Verbrennungsprozessen ermittelten die genannten Forscher auch die animalische Wärmeproduktion, und ihre Auffassung der wärmespendenden Lebensvorgänge als eine Art von Verbrennung ist ja noch bis auf den heutigen Tag in Geltung geblieben.

⁸³⁵ Unter Phlogiston wurde ein Stoff verstanden, der bei der Verbrennung entweichen sollte; die noch unverbrannte Substanz (z. B. ein Metall) wurde mithin als Verbindung des Phlogistons mit dem Verbrennungsprodukte (z. B. Metalloxyd) aufgefaßt.

⁸³⁶ Oeuvres de LAVOISIER, II. Band (1862).

Die Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener anderer Forscher dienten nur der Erweiterung der vorhandenen thermochemischen Kenntnisse, förderten jedoch keine Gesetzmäßigkeiten zutage, die noch jetzt anerkannt sind. Erst die Jahre 1839—1842 brachten wieder grundlegende Arbeiten. Zu dieser Zeit entdeckte G. H. HESS das Grundgesetz, das in einem der nächsten Kapitel Besprechung finden wird. Auch ist ihm das calorimetrische Meßprinzip zu verdanken, das in der Folge bei allen thermochemischen Untersuchungen angewandt worden ist. Die weiteren Fortschritte auf dem Gebiete der Thermochemie knüpfen sich im wesentlichen an die Namen P. A. FAVRE und J. T. SILBERMANN, JUL. THOMSEN und M. BERTHELOT. Namentlich THOMSEN gebührt das große Verdienst, die Thermochemie auf das Fundament des Gesetzes von der Erhaltung der Energie gestellt zu haben. Ihm wie BERTHELOT verdanken wir auch eine wesentliche Weiterentwicklung der experimentellen Seite der thermochemischen Forschung. Das von den beiden letztgenannten Autoren unabhängig aufgestellte — nur ausnahmsweise gültige — Prinzip, wonach die Größe der Wärmeentwicklung für die Richtung des Reaktionsablaufes bestimmend ist, wurde bereits oben (S. 836) besprochen.

Die Thermochemie organischer Stoffe erfuhr eine bedeutende Förderung durch die umfangreichen Arbeiten aus der Schule von F. STOHMANN. Von weiteren Forschern sind in erster Linie W. LUGININ und DE FORCRAND zu nennen. In der neuesten Zeit hat die Präzision der Messungen erhebliche Fortschritte gemacht, so durch die Verwendung des Kunstgriffs von TH. W. RICHARDS (s. weiter unten).

Das sehr umfangreiche Zahlenmaterial ist verschiedentlich im Zusammenhange bearbeitet worden. Als Quellen können daher ausnahmslos die thermochemischen Hand- und Lehrbücher⁸³⁷ dienen. Im folgenden sind im wesentlichen die in den „Physikalisch-chemischen Tabellen“⁸³⁸ zusammengestellten Daten benutzt worden.

420. Das Wesen thermochemischer Vorgänge. Unter thermochemischen Vorgängen sind nach der an einer früheren Stelle (S. 749) gegebenen Definition diejenigen zu verstehen, bei denen eine Umwandlung von chemischer Energie in Wärmeenergie (oder umgekehrt) erfolgt. Nun läßt sich aber in sehr vielen Fällen chemische Energie überhaupt nicht irgendwie umwandeln, ohne daß wenigstens ein Teil davon in Wärme übergeht. Solche Prozesse, bei denen die Wärmewirkung nur nebenher, als unvermeidliche Begleiterscheinung, auftritt, schließen wir hier aus und haben daher den Begriff des thermochemischen Vorganges enger zu fassen. Wir rechnen unter die thermochemischen Prozesse nur solche Reaktionen, die ausschließlich oder doch praktisch vollständig in Umwandlungen zwischen chemischer Energie und Wärme bestehen. Ausgeschlossen soll also sein die Beteiligung der elektrischen, der mecha-

⁸³⁷ JUL. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, 4 Bde., (Leipzig, Barth, 1882—86); Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen, übersetzt von I. TRAUBE (Stuttgart, Enke, 1906); M. BERTHELOT, Essai de mécanique chimique, 2 Bde. (Paris, Dunod, 1879); Thermochemie, 2 Bde. (Paris, Gauthier-Villars, 1897); A. NAUMANN, Lehr- und Handbuch der Thermochemie (Braunschweig, Vieweg, 1882); H. JAHN, Die Grundsätze der Thermochemie und ihre Bedeutung für die theoretische Chemie, 2. Aufl. (Wien, Hölder, 1892); M. PLANCK, Grundriß der allgemeinen Thermochemie (Breslau, Trewendt, 1893); O. SACKUR, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik (Berlin, Springer, 1912).

⁸³⁸ 4. Aufl. (LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH), S. 850 ff. (Berlin, Springer, 1912).

nischen und der strahlenden Energie. Das setzt voraus, daß bei der Durchführung solcher Prozesse entsprechende Vorkehrungen getroffen werden, damit die Reaktion als rein thermochemische gelten kann. In welcher Weise das geschieht, wird im nächsten Kapitel auseinandergesetzt werden. Im allgemeinen kann man sagen, daß jede gewöhnliche chemische Reaktion, falls man eben keine besonderen Maßnahmen anwendet, um elektrische Energie zuzuführen oder zu entnehmen, also z. B. jede Reaktion im Reagenzglase, nahezu rein thermochemisch verläuft. Die strahlende Energie spielt ja hierbei nur eine ganz untergeordnete Rolle, und die etwa erzeugten oder aufgenommenen Beträge an mechanischer Energie fallen nur dann einigermaßen ins Gewicht, wenn es sich um erhebliche Volumänderungen handelt, wie bei der Beteiligung von Gasen.

Die Messung der bei einer chemischen Reaktion auftretenden oder auch verbrauchten Wärmeenergie ergibt mithin — unter den oben genannten Voraussetzungen — den Betrag an Gesamtenergie, in Wärmemaß bestimmt, um den das Ausgangssystem reicher (bei Wärmeabgabe) bzw. ärmer (bei Wärmeaufnahme) ist, als das Endsystem, oder die thermochemische Messung stellt ein Mittel dar, um Beträge an chemischer Energie, für die wir ja kein besonderes Maß haben, zu bestimmen.

Ergibt sich also z. B., daß die Stoffe A und B, wenn sie nach der Gleichung



miteinander reagieren, n Calorien (pro Mol gebildeten Stoffes AB) entwickeln, so müssen wir annehmen, daß das System $A + B$ um n Calorien energiereicher ist, als das System $A B$. Liegt keine Veranlassung vor, die Ursache dieser Energiedifferenz in anderweitigen energetischen Verhältnissen (elektrischer, mechanischer oder aktinischer Art) zu suchen, so kann eben jener Energieüberschuß von $A + B$ nur in chemischer Form vorhanden gewesen sein. In letzter Linie ist mithin die thermochemische Messung ein Mittel, um über den Betrag chemischer Energie Aufschluß zu erhalten, den ein System reaktionsfähiger Komponenten mehr enthält als das Reaktionsprodukt, und damit das Quantum von Energie zu bestimmen, das beim Ablauf der betreffenden Reaktion verfügbar wird.

Es wäre aber ein fundamentaler Irrtum, anzunehmen, daß ein Ergebnis solcher Art irgend etwas Bestimmtes über die Möglichkeit des freiwilligen Ablaufs der fraglichen Reaktion und die daraus zu gewinnende frei verwandelbare, zur Arbeitsleistung nutzbare Energie aussagt. Denn wir wissen ja, daß für diese Frage lediglich maßgebend ist der Betrag, um den sich die freie Energie des Systems bei der Reaktion vermindert. Dieser kann aber von der Änderung der Gesamtenergie sehr stark verschieden, ja sogar umgekehrten Sinnes sein.

Nun ist freilich klar, daß die Möglichkeit einer Reaktion dadurch erwiesen ist, daß sie eben bei der Vornahme der thermochemischen Messung abläuft; aber wieviel von dem gemessenen Energiebetrage frei verwertbar ist, geht aus dem Resultate noch nicht hervor. Dazu bedarf es anderweitiger Bestimmungen; weiter unten wird noch gezeigt werden, in welcher Weise man zu solchen Ergebnissen gelangt. Jedenfalls ist zu warnen vor unkritischer Verwertung thermochemischer Daten, die auf indirektem Wege gewonnen sind. Es ist also z. B. unzulässig, daraus, daß die Rechnung auf Grund thermochemischer Daten für eine bestimmte

Reaktion einen gewissen Gesamtenergieverlust ergibt, schließen zu wollen, daß die betreffende Reaktion auch tatsächlich freiwillig vor sich gehen müsse. Dies läßt sich leicht an einem einfachen Beispiele klar machen.

Wie im Kapitel 408 erwähnt wurde, nimmt die Gesamtenergie bei der Umwandlung von monosymmetrischem Schwefel in rhombischen bei $95,6^\circ$ um $3,3$ cal. pro Gramm ab. Für noch höhere Temperaturen würde sich ein noch größerer Wert berechnen, da U hier mit T steigt. Es würde also die Umwandlung monosymmetrisch \rightarrow rhombisch auch oberhalb $95,6^\circ$ einer Abnahme der Gesamtenergie und daher bei rein thermochemischem Verlauf einer Wärmeentwicklung entsprechen. Trotzdem ist, wie wir wissen, bei gewöhnlichem Druck diese Reaktion oberhalb des „Umwandlungspunktes“ ($95,6^\circ$) nicht möglich; es vollzieht sich vielmehr hier freiwillig die umgekehrte Reaktion.

Auf diese Dinge kommen wir später noch eingehend zurück.

421. Die experimentellen Grundlagen. Der Betrag der bei einer chemischen Reaktion entwickelten Wärme verrät sich häufig schon äußerlich (qualitativ) durch den Grad der Erhitzung des Reaktionsproduktes, die zu einer fühlbaren Erwärmung und weiterhin sogar zum Schmelzen, Sieden, Glühen, Entflammen usw. führen kann. Zu einer quantitativen Bewertung eines solchen Ergebnisses ist die Messung der eingetretenen Temperatursteigerung erforderlich in einer Anordnung, welche aus der Temperaturdifferenz die Zahl der entwickelten — oder bei Abkühlung verbrauchten — Calorien zu berechnen gestattet: Calorimetrie. Das geschieht in der Weise, daß man im „Calorimeter“ einen möglichst raschen Wärmeaustausch zwischen den reagierenden Substanzen und einem geeigneten „calorimetrischen Ballast“ bewirkt. Der Ballast soll die Temperatursteigerung mäßigen, so daß man nur eine relativ geringe, aber doch bequem meßbare Temperaturdifferenz erhält. Hierfür dient jetzt ausschließlich Wasser. Man läßt also die Reaktion im Innern eines mit der Füllflüssigkeit beschickten Gefäßes, des eigentlichen Calorimetergefäßes, vor sich gehen, und zwar entweder so, daß man die Reaktion überhaupt in wässriger Lösung bewirkt und dann natürlich mit der Wärmekapazität der betreffenden Lösungen zu rechnen hat statt mit der reinen Wassers, oder in der Weise, daß man eine besondere, gegen die Calorimeterfüllung zweckentsprechend abgeschlossene Reaktionskammer in das Calorimetergefäß eintaucht. Die erste Art des Verfahrens ist das Prinzip einer besonderen Form des Calorimeters, des Mischungs-calorimeters, das in einer modernen Ausführung in Fig. 164 dargestellt ist (über die umgebenden Hüllen siehe S. 872 und 873).

Kennt man die Wärmekapazität des ganzen Systems (Substanz + Calorimeter) vor und nach der Reaktion, so läßt sich aus der beobachteten Temperaturänderung in bekannter einfacher Weise die gesamte in Umsatz getretene Wärmeenergie berechnen. Während man nun in vielen Fällen die Wärmekapazität der Reaktionsprodukte ohne merklichen Fehler gleich derjenigen der Reagentien setzen, in anderen Fällen die betreffende Änderung leicht ermitteln kann, ist unter allen Umständen neben der Wärmekapazität der Calorimeterfüllung (die von der Menge und Temperatur des eingefüllten Wassers abhängt) noch die Wärmekapazität des Calorimetergefäßes und der etwa benutzten Reaktionskammer zur Ver-

wertung der Versuchsergebnisse erforderlich. Sie läßt sich berechnen aus dem Gewicht der einzelnen Teile, wenn die spezifische Wärme der betreffenden Materialien bekannt ist oder besonders bestimmt wird. Sicherer ist aber die experimentelle Bestimmung dieser Größe, des „Wasserwertes“ des Calorimeters (d. h. derjenigen Wassermenge, welche die gleiche Wärmekapazität besitzt, wie die genannten Teile), durch Eichversuche, bei denen bekannte Energiebeträge in Form von Wärme ins Calorimeter eingeführt werden.⁸³⁹

Um die Temperaturänderung mit der nötigen Genauigkeit messen zu können, braucht man ein sehr empfindliches Thermometer, z. B. nach BECKMANN; an seiner Stelle ist neuerdings auch das auf Bolometerprinzip (Messung der Widerstandsänderung in einem metallischen Leiter) beruhende Platin-Widerstandsthermometer benutzt⁸⁴⁰ worden, das neben größerer Empfindlichkeit den Vorzug sehr geringer Trägheit besitzt. Mit Hilfe dieser verfeinerten Apparatur sind neuerdings grundlegende Versuche über einige jederzeit reproduzierbare Verbrennungsreaktionen durchgeführt, und die Ergebnisse mittels genauer Eichungen auf elektrischem Wege⁸³⁹ an die Energiemessung in elektrischem Maße angeschlossen worden.⁸⁴¹ Die Umrechnung in Calorien geschieht in bekannter Weise (vgl. die Tabelle auf S. 809).

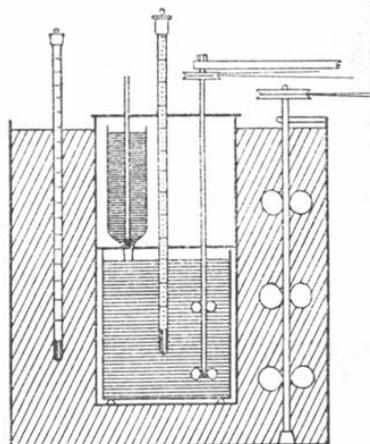


Fig. 164.
Mischungs-calorimeter mit Flüssigkeits-
hülle.

Von größter Bedeutung für calorimetrische Messungen ist die Frage des Wärmeaustausches zwischen dem Calorimeter und seiner Umgebung. Es ist einleuchtend, daß jede derartige Bestimmung in dem Maße fehlerhaft werden muß, wie sich der Wärmehalt des Calorimeters durch Abgabe von Wärme an die Umgebung vermindert oder durch Aufnahme von Wärme aus der Umgebung vermehrt. Nun wird der Wärmeaustausch durch Leitung und Strahlung innerhalb einer gegebenen Zeit offenbar um so bedeutender sein, je größer die Temperaturdifferenz zwischen Calorimeter und Umgebung ist (Erkaltungsgesetz von NEWTON). Es ist daher unter allen Umständen empfehlenswert, die zu messenden Temperaturänderungen nicht zu groß werden zu lassen. In diesem Sinne wirkt der obengenannte calorimetrische Ballast, der am besten so reichlich bemessen wird, daß die Temperaturänderung nicht mehr als etwa 1° beträgt. Dann wird der Wärmeaustausch mit der ursprünglich gleichtemperierten Umgebung während und nach der Reaktion relativ gering. Zur Verminderung des Wärmeaustausches und zur Ermittlung der wahren Reaktionswärme, d. h. derjenigen, die lediglich von der Reaktion herrührt, sind verschiedene Verfahren ausgebildet worden.

⁸³⁹ Vgl. W. JAEGER und H. VON STEINWEHR, Verh. d. d. physik. Ges. 5, 50 (1903); Z. physik. Chem. 53, 153 (1905).

⁸⁴⁰ W. JAEGER und H. VON STEINWEHR, Verh. d. d. physik. Ges. 5, 353 (1903).

⁸⁴¹ E. FISCHER und F. WREDE, Z. physik. Chem. 69, 218 (1910); F. WREDE, Z. physik. Chem. 75, 81 (1911).

J. THOMSEN umgab seine Calorimetergefäße lediglich mit einer doppelten Lufthülle, indem er sie unter möglichst guter Isolation im Innern eines Systems aus zwei konzentrisch angeordneten Hohlgefäßen aufstellte. Dafür verwandte er große Mühe auf künstliche Anpassung der Temperatur des Arbeitsraumes an die der Reaktionsgefäße. Durch Benutzung von Calorimetergefäßen mit metallischer, blank polierter Außenwand und von Hüllen mit gleichartiger Innenwand läßt sich die hierbei in gewissem Grade unvermeidliche Wärmeübertragung weiter reduzieren. Dieses Prinzip ist auch heute noch in Anwendung. M. BERTHELOT fügte als weitere Hülle einen Flüssigkeitsmantel (Hohlgefäß aus Metall mit Wasserfüllung) hinzu, der den Einfluß ungleichförmiger Außentemperatur verringert. Aber auch bei dieser Anordnung⁸⁴² zeigt die Temperatur des Calorimeters nach Beendigung der Reaktion einen „Gang“, eine kontinuierliche Veränderung, deren Betrag bei der Berechnung der Ergebnisse ausgewertet werden muß. Das kann auf rechnerischem oder auf graphischem Wege geschehen. Auf die Methodik kann hier nicht näher eingegangen werden; alles Erforderliche findet sich in den vorhandenen praktischen Anweisungen für calorimetrische Arbeiten.⁸⁴³ Erwähnt sei noch der RUMFORD'sche Kunstgriff, der darin besteht, daß man die Ausgangstemperatur des Calorimeters etwa um den gleichen Betrag, jedoch im entgegengesetzten Sinne, von der Außentemperatur abweichen läßt, wie die Endtemperatur; dann ist der „Gang“ vor und nach der Reaktion entgegengesetzt gerichtet, und es ergibt sich schon aus der Anordnung selbst eine gewisse Kompensation des Wärmeaustausches.

Das radikalste Mittel, das Ergebnis thermochemischer Messungen von der Temperatur der Umgebung unabhängig zu machen, ist jedenfalls die Anwendung adiabatischen Reaktionsverlaufes. Dieser läßt sich sehr annähernd mit Hilfe der Vakuummantelgefäße nach WEINHOLD-DEWAR bewerkstelligen (vgl. oben S. 810), und man kann in der Tat auf diesem sehr einfachen Wege schon in Handversuch-Anordnung recht brauchbare Werte erhalten. Für die wissenschaftliche Calorimetrie hat bisher nur die künstliche Adiabase durch Kompensation (Kunstgriff von TH. W. RICHARDS und A. B. LAMB) Anwendung gefunden. Sie beruht darauf, daß in der das Calorimeter gegen die Umgebung abschließenden Flüssigkeitshülle während der Reaktion eine Temperaturänderung in demselben Sinne und praktisch von derselben Größe hervorgerufen wird, wie sie im Calorimeter selbst stattfindet. Ist dazu künstliche Heizung nötig, so kann man diese am einfachsten durch einen elektrischen Strom oder aber durch die Wärme der Reaktion zwischen einer im Wasser des Mantels enthaltenen Base und zutropfender konzentrierter Säure erzeugen. Eine Calorimeteranordnung⁸⁴⁴ nach dem letztgenannten Prinzip zeigt die Figur 165. Hier enthält auch der Deckel noch einen besonderen Wassermantel, dessen Temperatur in derselben Weise reguliert wird. A und B sind die Mantelgefäße, D das eigentliche Calorimetergefäß, in das die Reaktionskammer K eingesenkt ist (eine calorimetrische Bombe, s. weiter unten). C ist ein in das Mantelgefäß A eingetauchter Metallbecher, in dem D, durch Luft isoliert, aufgestellt ist.

⁸⁴² Abbildung in OSTWALD-LUTHER-DRUCKER, Hand- und Hilfsbuch, 3. Aufl. (1910), S. 305.

⁸⁴³ Z. B. in vorstehend genanntem Hand- und Hilfsbuch, S. 295 u. f.

⁸⁴⁴ Nach TH. W. RICHARDS, L. J. HENDERSON und H. L. FREVERT, Z. f. physik. Chem. 59, 532 (1907); vgl. auch TH. W. RICHARDS, L. J. HENDERSON und G. S. FORBES, Z. f. physik. Chem. 52, 541 (1905).

E, F und H sind Rührer, die in allen Fällen zur gleichmäßigen Durchmischung der Flüssigkeiten unentbehrlich sind. Aus den Buretten JJ tropft die Säure zu den in A und B enthaltenen Laugen hinzu. I ist der Deckel des Gefäßes A, L endlich das Thermometer. Im wesentlichen dieselbe Anordnung, auf das Mischungs-calorimeter angewandt, ist oben in der Figur 164 (S. 871) schematisch dargestellt. Die Mantelflüssigkeit ist schräg, die beiden zu mischenden Flüssigkeiten (die Mischung erfolgt durch Öffnung des Bodenventils am oberen Gefäße) sind waagrecht schraffiert; die Temperaturregulierung des Mantels ist weggelassen.

Die mit Hilfe der neueren Methodik erzielte Genauigkeit der Bestimmung einer gegebenen Wärmeenergiemenge — die Fehler betragen 0,05—0,1% — ist groß gegenüber der Unsicherheit, die noch in vielen Fällen darüber herrscht, ob der Reaktionsablauf vollständig ist, und welches die Reaktionsprodukte sind. Derartige Fragen kommen vor allen Dingen für die Thermochemie der organischen Verbindungen in Betracht.⁸⁴⁵

Art und Form besonderer Reaktionskammern, in denen man den zu untersuchenden Prozeß sich innerhalb des Calorimeters abspielen läßt, wird natürlich den Erfordernissen eines jeden Falles anzupassen sein. Eine besondere Bedeutung hat eine von M. BERTHELOT eingeführte und seitdem mehrfach modifizierte Vorrichtung gewonnen, mit deren Hilfe organische Verbindungen in Sauerstoff verbrannt werden. Während

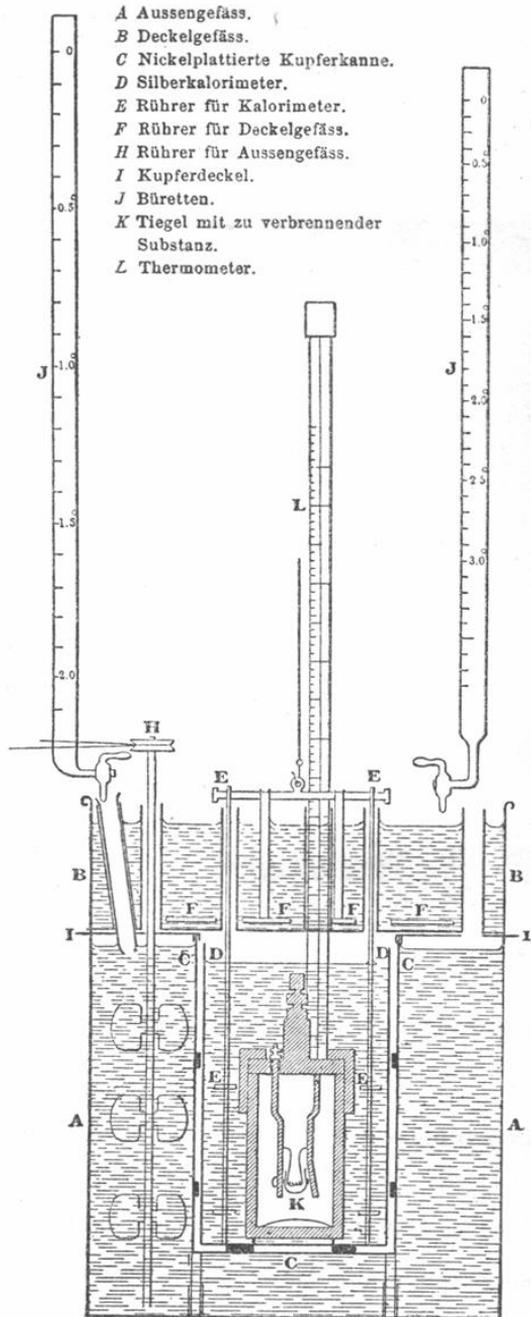


Fig. 165.

Calorimeter mit Reaktionskammer (calorimetrischer Bombe) und Vorrichtung zur Temperaturkompensation; zwei getrennte Flüssigkeitshüllen.

⁸⁴⁵ Vgl. W. A. ROTH, Z. f. Elektrochem. 17, 789 (1911).

J. THOMSEN derartige Substanzen zunächst gesondert vergaste und dann in strömendem Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck verbrannte, eine Methode, die größere Versuchsfehler bedingt, bediente sich BERTHELOT des Verfahrens der Verbrennung mit verdichtetem Sauerstoff in einem starkwandigen, luftdicht verschraubten Gefäße (BERTHELOT'sche Bombe), das in das Calorimeter versenkt wird (in Figur 165 schematisch dargestellt). Auf Konstruktionseinzelheiten kann hier nicht näher eingegangen werden. Die

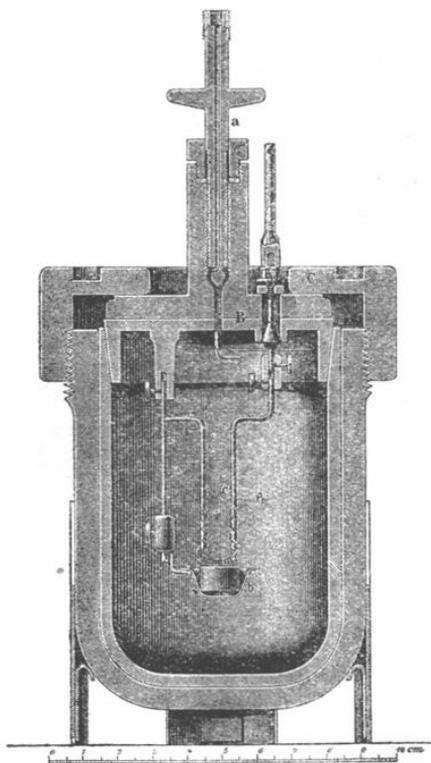


Fig. 166.
Calorimetrische Bombe.

Bombe (Figur 166, Ausführung der Bombe nach F. STOHMANN⁸⁴⁶) wird mit der zu verbrennenden Substanz in geeigneter Form beschickt (die Substanz wird in das Schälchen b gelegt), mit Sauerstoff von 20–50 (in der Regel 25–30) Atmosphären Druck gefüllt, und die Zündung durch elektrische Heizung eines über der Substanz angebrachten, dünnen Eisendrahtes bis zum Glühen und Verbrennen oder durch die Entflammung eines Baumwollfadens mittels Glühdrahtes aus Platin bewirkt. Die der Hitze des Verbrennungsprozesses ausgesetzten Teile müssen aus widerstandsfähigem, unangreifbarem Material bestehen. Daher versieht man die Innenwand und sonstige im Innern der stählernen calorimetrischen Bombe befindliche Teile mit einem Platinfutter. Eine wesentlich billigere Ausführung des Apparates mit einem Überzug von haltbarem Email statt Platin, die vor allem für die Zwecke der technischen Calorimetrie (Heizwertbestimmung von Brennstoffen usw.) von Bedeutung ist, rührt von P. MAHLER her⁸⁴⁷ (MAHLER'sche Granate).

Da die Reaktion in der calorimetrischen Bombe unter Luftabschluß, d. h. bei konstantem Volum, vor sich geht, fällt die Möglichkeit einer Leistung äußerer Arbeit bei der Verbrennung weg, was bei der Vergleichung der auf diese Weise erhaltenen Werte mit anderweitig gewonnenen zu beachten ist.

In jedem Falle, ob man nun mit dem Mischungs-calorimeter arbeitet oder eine besondere Reaktionskammer anwendet, läßt sich schließlich aus der erhaltenen Temperaturänderung der Betrag der im ganzen in Umsatz getretenen Wärmeenergie berechnen.

422. Thermochemische Begriffe. Die im Calorimeter gemessene Wärmeentwicklung und Wärmeabsorption werden gemeinsam (nach

⁸⁴⁶ F. STOHMANN, CL. KLEBER und H. LANGBEIN, J. f. prakt. Chem. 39, 509 (1889).

⁸⁴⁷ Compt. rend. 113, 774 (1891).

J. THOMSEN) als Wärmetönung (erstere positiv, letztere negativ) bezeichnet. In der Wärmetönung kann außer der eigentlichen chemischen Reaktionswärme noch ein Arbeitsbetrag enthalten sein. Das ist der Fall, wenn sich die Reaktion nicht bei konstantem Volum, sondern unter Volumänderung bei konstantem Druck abgespielt hat, wie bei Prozessen, die an freier Luft verlaufen.

Ist und bleibt das System fest oder flüssig, und nennen wir die bei der Reaktion eintretende Volumänderung Δv , den auf dem System lastenden Druck p , so wird die eigentliche Reaktionswärme um $p \cdot \Delta v \cdot 24,19$ cal. (p in Atmosphären, v in Litern gezählt) größer sein als die gemessene Wärmetönung, wenn Δv positiv ist, weil ja dieser Teil der freiwerdenden Energie zur Überwindung des äußeren Druckes benötigt wird. Umgekehrt wird bei Volumverminderung ($-\Delta v$) der entsprechende Energiebetrag im Calorimeter zu viel gefunden, ist dann also bei der Berechnung der eigentlichen Reaktionswärme abzuziehen. Die genannten Arbeitsbeträge sind jedoch in der Regel, verglichen mit der Reaktionswärme, so klein, daß die Verhältnisse ganz ähnlich liegen, wie oben (S. 845) bei der Schmelzwärme besprochen, d. h. man kann ohne nennenswerten Fehler den darauf entfallenden Energiebetrag vernachlässigen.

Ins Gewicht fallen dagegen die Arbeitswerte, wenn bei der betreffenden Reaktion Gase entstehen oder verschwinden (vgl. den analogen Fall der Verdampfung, S. 846). Da für alle Gase, die den einfachen Gasgesetzen gehorchen, das Produkt $p \cdot v = RT$ ist, d. h. nur von der Temperatur abhängt, sobald man mit molaren Mengen rechnet, läßt sich der Energiebetrag, der auf die hier in Frage kommende Arbeit entfällt, leicht berechnen. Stellt man die Reaktionsgleichung, wie üblich, nach molaren Mengen auf, und entstehen bei der fraglichen Reaktion n Mole Gas, so ist die gegen den — im übrigen beliebigen — äußeren Druck zu leistende Arbeit

$$A = n \cdot p \cdot v = n \cdot RT = n \cdot T \cdot 1,9851^{848} \text{ Calorien oder} \\ = \text{rund } 2nT \text{ Calorien,}$$

wobei T die mittlere Calorimetertemperatur (aus Anfangs- und Endtemperatur) in absoluter Zählung ist. Bei $15^\circ = 288^\circ$ abs. würde A also immerhin 572 cal. betragen, wenn auch nur 1 Mol Gas entsteht oder hinzukommt, und -572 cal., wenn 1 Mol Gas bei der Reaktion verschwindet. Nur im Falle, daß $n=0$ ist, wie z. B. bei dem Vorgange



würde die beobachtete Wärmetönung unmittelbar die eigentliche Reaktionswärme darstellen.

Ferner ist zu beachten, daß die Wärmetönung natürlich etwas verschieden ausfallen muß, wenn man denselben Stoff einmal in festem, das andere Mal in flüssigem, das dritte Mal endlich in gasförmigem Zustande in Reaktion treten läßt. Der zweite Wert wird den ersten um den Betrag der Schmelzwärme übertreffen und selbst hinter dem dritten um den Betrag der Verdampfungswärme zurückbleiben. Auch hierauf ist bei der Verwertung und Vergleichung thermochemischer Daten Rücksicht zu nehmen.

⁸⁴⁸ Vgl. S. 167.

Die einzelnen Reaktionswärmen tragen nach der besonderen Art des Prozesses verschiedene Bezeichnungen. Die Verbrennungswärme organischer Stoffe (Verbrennung in komprimiertem Sauerstoff) war oben bereits genannt worden. Bei Brennstoffen (analog auch wohl bei Nahrungsstoffen) wird sie auch als Heizwert bezeichnet. Von sonstigen Reaktionswärmen sind noch zu nennen die Neutralisationswärme (der Säuren und Basen), die Lösungs- und Fällungs-(Präzipitations-)Wärme fester Stoffe, endlich die Verdünnungswärme beim Zusatze weiteren Lösungsmittels zu einer Lösung.

Eine nur in einzelnen Fällen der direkten Messung zugängliche, in der Regel nach einem weiter unten zu besprechenden Prinzip aus mehreren anderen Reaktionswärmen rechnerisch abzuleitende Reaktionswärme ist die Bildungswärme. Hierunter ist diejenige Wärme zu verstehen, die bei der Bildung einer Verbindung direkt aus den Elementen frei wird oder doch frei werden würde (falls sich der Prozeß nur indirekt durchführen läßt). Hierbei ist natürlich ebenfalls wieder auf den Zustand Rücksicht zu nehmen, in dem sich die Elemente bei der Reaktion befinden (auch hinsichtlich etwaiger Allotropie). Stoffe, deren Bildungswärme positiv ist, deren thermochemische Bildung aus den Elementen also exothermisch verläuft, heißen exotherme Verbindungen, solche Substanzen, bei denen das Umgekehrte der Fall ist, endotherme Verbindungen.⁸⁴⁹ Dieser Ausdruck besagt jedoch lediglich, daß der Inhalt an Gesamtenergie im ersteren Falle bei der Verbindung geringer ist, als bei dem System der unverbundenen Elemente, im letzteren dagegen größer. Sinn und Größe der Energiedifferenz gestattet aber noch keinen unmittelbaren Schluß auf die „Stabilität“ einer solchen Verbindung, ihre Beständigkeit resp. Neigung zum Zerfall. Das sind vielmehr Fragen der Affinität, für welche thermochemische Bestimmungen zwar oftmals einen gewissen Anhalt, aber doch kein direktes Maß geben. Es sind eben stets die Änderung der Gesamtenergie, die lediglich ein Bilanzposten ist, und die Änderung der freien Energie, von der allein Richtung und Intensität eines Prozesses abhängen, streng auseinander zu halten.

423. Thermochemische Formeln. Da die Änderung des Gesamtenergieinhaltes nur dann eindeutig definiert ist, wenn bekannt ist, auf welchen Prozeß sich die calorimetrisch gemessene Wärmetönung bezieht, und welche Mengen der Reagentien an dem Vorgange beteiligt sind, ist es notwendig, das Ergebnis thermochemischer Versuche in präziser Weise zu formulieren. Es ist üblich, die Energieänderung für molare Mengen anzugeben und den betreffenden Prozeß in bekannter Weise in der chemischen Formelsprache auszudrücken. So bedeutet die Gleichung:



daß bei der Vereinigung von 1 g-Atom = 63,57 g Kupfer mit 1 g-Atom

⁸⁴⁹ Es sei ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß die Entstehung einer exothermen Verbindung auch zu einem endothermischen Vorgange Veranlassung geben kann. Das wird dann eintreten, wenn bei der betreffenden Reaktion die geleistete Arbeit die Abnahme der Gesamtenergie übertrifft, ein Fall, der bei elektrochemischen Reaktionen nicht selten ist. An anderer Stelle wird davon noch eingehender die Rede sein. Bei rein thermochemischem Verlauf muß dagegen natürlich die zu der Bildung einer beliebigen Verbindung aus den Elementen gehörige Wärmetönung nach Sinn und Absolutbetrag mit der Bildungswärme zusammenfallen.

= 32,07 g rhombischem Schwefel zu 1 Mol = 95,64 g kristallinischem Cuprisulfid 11600 Calorien abgegeben werden. Man kann das Ergebnis auch so ausdrücken: Das System Kupfer + rhombischer Schwefel ist um 11600 Calorien pro g-Formelgewicht an Gesamtenergie reicher, als das System Cuprisulfid bei gleicher Temperatur.

Der Sinn der genannten Gleichung läßt sich ferner auch in die Worte fassen:

Die Bildungswärme des Cuprisulfids aus den (festen) Elementen (wenn der Schwefel in rhombischer Form vorliegt) beträgt 11600 Calorien.

Legt man den hier angewandten Formelzeichen die Bedeutung von Gesamtenergieinhalten bei, so lassen sich derartige thermochemische Gleichungen so behandeln, z. B. umformen, addieren usw., oder durch Substitution in andere überführen, wie jede sonstige Gleichung; denn alle Glieder haben ja dann den Sinn von Energiebeträgen. Den Nutzen solcher Operationen werden wir noch weiter unten kennen lernen.

Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint eine von JUL. THOMSEN eingeführte Darstellungsweise wenig empfehlenswert. THOMSEN schließt die Symbole der an der Reaktion beteiligten Stoffe, durch Kommata getrennt, in Klammern und setzt diesen Ausdruck gleich der Wärmetönung. In seiner Formulierung würde das oben genannte Ergebnis also lauten:

$$(\text{Cu}, \text{S}) = 11600 \text{ cal.}$$

Ein anderes Beispiel wäre etwa

$$(\text{Zn}, \text{O}_2, \text{SO}_2) = 159000 \text{ cal.}^{850}$$

Ein weiterer Übelstand dieser durch ihre Kürze ausgezeichneten Formulierung thermochemischer Ergebnisse ist der, daß wohl die Reagentien angegeben sind, aber nicht das Reaktionsprodukt, was dann zu Irrtümern Veranlassung geben kann, wenn keine glatte Addition gemeint ist, wie etwa bei Zersetzungsreaktionen (z. B. $2\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HgCl}_2 + \text{O}_2$).

Wir wollen uns hier daher ausschließlich an die zuerst genannte Bezeichnungsweise halten, deren systematische Durchführung W. OSTWALD⁸⁵¹ zu verdanken ist.

Ein für thermochemische Berechnungen sehr bequemes Verfahren besteht darin, daß man die Formelzeichen im Sinne von Bildungswärmen gebraucht. Da die letzteren sich stets auf die Entstehung aus den Elementen beziehen, so hat man natürlich für Elemente die Bildungswärme Null^{851a} einzusetzen. Unsere obige Gleichung

$$\text{Cu} + \text{S}_{(\text{rhomb.})} = \text{CuS}_{(\text{krist.})} + 11600 \text{ cal.}$$

würde dann also die Form annehmen:

$$0 + 0 = \text{CuS}_{(\text{krist.})} + 11600 \text{ cal.}$$

oder

$$\text{CuS}_{(\text{krist.})} = -11600 \text{ cal.}$$

⁸⁵⁰ In Worten, wenn man den Klammerausdruck als Bildungswärme definiert: Die Bildungswärme des Zinksulfats aus Metall, Sauerstoff und Schwefeldioxyd beträgt 159000 cal.

⁸⁵¹ Allgemeine Chemie, II, 1, S. 83.

^{851a} Dagegen würde auch den Elementen eine von Null verschiedene Bildungswärme zuzuschreiben sein, wenn man auch sie als aus den eigentlichen Urstoffen entstanden ansieht, auf welche die Erscheinung des Atomzerfalls der radioaktiven Substanzen (Näheres im 11. Buche) hinweist. Derartige Vorgänge sind hier jedoch nicht gemeint; vielmehr sollen hier die Elemente, was für die Praxis allein in Frage kommt, noch im älteren Sinne als wahre Urstoffe gelten.

Wie man sieht, tritt bei diesem Verfahren die Bildungswärme mit negativem Vorzeichen auf, und man hat nur nötig, alle Wärmetönungen mit -1 zu multiplizieren, um auf eine sehr einfache Weise aus gegebenen thermochemischen Gleichungen die zu einer Verbindung bestimmter Formel gehörige Bildungswärme zu ermitteln. Wir werden diese Methode weiter unten noch anwenden.

Wie bereits besprochen, hängt die Reaktionswärme auch von der Formart (und bei festen Stoffen von der Modifikation) der reagierenden Stoffe ab. Es ist darum erforderlich, in thermochemischen Formeln auch diesen Verhältnissen Rechnung zu tragen, um Eindeutigkeit der Angaben zu erzielen.

Hierzu hat man sich verschiedener Bezeichnungsweisen bedient.

L. PFAUNDLER⁸⁵² deutet den festen Zustand durch einen Strich unter, den gasförmigen durch einen Strich über der chemischen Formel an, so daß also z. B. $\overline{H_2O}$ Wasserdampf, H_2O flüssiges Wasser und $\underline{H_2O}$ Eis bedeuten würde. Dieses Verfahren ist sicher praktisch und auch leicht zu behalten⁸⁵², jedoch für den Druck etwas unbequem. Das gleiche gilt von der Bezeichnungsweise W. OSTWALDS⁸⁵³, der die drei Formarten durch verschiedene Typen (feste Stoffe fett, Gase kursiv) unterscheidet. Auch begibt man sich dadurch der Möglichkeit, ganze thermochemische Gleichungen durch Fett- oder Kursivdruck hervorzuheben. Neuerdings⁸⁵⁴ setzt OSTWALD Gase in runde, feste Stoffe in eckige Klammern. Ersteres gibt leicht Kollisionen mit den Klammern der Formelzeichen selbst, letzteres mit dem allgemein eingeführten Ausdruck für Konzentrationen (wenngleich hier eine Verwechslung kaum möglich ist).

Ich ziehe eine Form der Bezeichnung vor, die Verwechslungen ausschließt und zugleich die Möglichkeit offen läßt, thermochemische Gleichungen in beliebigen Druckarten wiederzugeben, ohne daß damit zugleich eine bestimmte Formart gemeint ist. So wird man z. B. ohne Bedenken vielfach gewöhnlichen Druck (ohne Formartsymbol) anwenden, wenn über die Formart kein Zweifel herrschen kann (Gase bei hohen Temperaturen!); es wäre also unzweckmäßig, hier eine Zweideutigkeit zu schaffen, indem man den gewöhnlichen Druck für Flüssigkeiten reserviert. Unsere Formartsymbole sind: ein Kreis (\circ , Symbol der Gasblase) für den gasförmigen, ein Punkt (\bullet , Symbol des Tropfens) für den flüssigen und ein Viereck (\blacksquare , Symbol des Kristalls) für den festen Zustand. Diese Symbole werden hinter die chemische Formel gesetzt.

Wir schreiben also im folgenden stets z. B.

$H_2O\circ$ für Wasserdampf; $H_2O\bullet$ für flüssiges Wasser; $H_2O\blacksquare$ für Eis. Besondere Zusätze für die verschiedenen Modifikationen fester Stoffe sind allerdings nicht zu umgehen.

W. OSTWALD⁸⁵³ schlägt ferner vor, die Temperatur, für die eine thermochemische Angabe gilt (z. B. die Temperatur, bei der Energieinhalte verglichen werden, oder bei der die Bildungswärme den angegebenen Wert hat), als Index in Klammern rechts unten neben die Formel zu schreiben, z. B.



⁸⁵² MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik und Meteorologie, (10. A.), III, S. 555.

⁸⁵³ Allgemeine Chemie, II, 1, S. 75.

⁸⁵⁴ Grundriß d. allg. Chemie (4. Aufl.), S. 280. Diese Bezeichnungsweise wird auch in LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH (4. Aufl.), S. 850 angewandt.

Mit Rücksicht darauf setzt er dann (nach J. THOMSENS Vorgang) die gewöhnlichen chemischen Indizes nach Art von Exponenten rechts oben neben die Symbole, so daß also z. B. die Formulierung



herauskommt.

Es ist aber nicht einzusehen, warum die übliche chemische Bezeichnungsweise zugunsten eines thermochemischen Zusatzes geändert werden soll. Man wird daher, wo es erforderlich ist, zweckmäßiger umgekehrt verfahren, d. h. die chemischen Formeln schreiben, wie allgemein üblich, und den Temperaturvermerk rechts oben beifügen, also z. B.



Endlich wollen wir, um unterscheiden zu können, ob ein Symbol den Energieinhalt oder die Bildungswärme bedeutet, im letzteren Falle die Einschließung in eine besondere Art von Klammern, nämlich {}, vornehmen.

Unsere Formulierung des obengenannten Beispiels würde dann also lauten:



oder



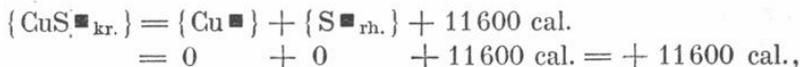
in Worten:

Bei der Vereinigung von festem Kupfer mit rhombischem Schwefel zu kristallinischem Cuprisulfid werden für jedes g-Formelgewicht 11600 cal. entwickelt;

oder

Der Energieinhalt eines Mols kristallinischen Cuprisulfids ist um 11600 cal. kleiner als derjenige des Systems Kupfer und rhombischer Schwefel.

Statt dessen können wir auch schreiben:



in Worten:

Die Bildungswärme des kristallinischen Cuprisulfids ist um 11600 cal. größer (Umkehrung des Vorzeichens!) als diejenige der Elemente, und da diese nach unserer Definition gleich Null zu setzen ist, einfach gleich 11600 cal.

Ist ferner z. B. festgestellt worden, daß bei der Bildung eines Mols flüssigen Wassers bei 0° aus den gasförmigen Elementen rund 69000 cal. frei werden, so würden wir schreiben:



oder besser, da ja doch gasförmiger Wasserstoff und Sauerstoff zweiatomig sind,



Soll die Vereinigung zu Wasserdampf bei 0° erfolgen, so ist die Verdampfungswärme bei 0° (rund 600·18 cal. = 10800 cal.) abzuziehen, und es resultiert



während für die Bildung des Eises aus den Elementen, ebenfalls bei 0°, die Schmelzwärme (rund 80 · 18 cal. = 1400 cal.) zu addieren ist, so daß sich ergibt:



Die vorstehenden Ergebnisse lassen sich mit Hilfe des Begriffes der Bildungswärmen auch noch kürzer folgendermaßen formulieren:

$$12200 \text{ cal.} = \text{mol. Subl.-W.} \left\{ \begin{array}{l} \{ \text{H}_2\text{O}^\circ \}^{(00)} = 58200 \text{ cal.} \\ \{ \text{H}_2\text{O}^\bullet \}^{(00)} = 69000 \text{ cal.} \\ \{ \text{H}_2\text{O}^\blacksquare \}^{(00)} = 70400 \text{ cal.} \end{array} \right. \begin{array}{l} > 10800 \text{ cal.} = \text{mol. Verd.-W.} (\lambda_0) \\ > 1400 \text{ cal.} = \text{mol. Schm.-W.} (\rho_0). \end{array}$$

Da die auf Mole bezogenen Wärmetönungen meist recht bedeutend sind, wird in der Thermochemie allgemein mit größeren Einheiten, nämlich kg-Calorien = 1000 cal., gerechnet. Wir werden diese Einheit im folgenden stets durch das Symbol Cal.⁸⁵⁵ (1 Cal. = 1000 cal.) ausdrücken und demgemäß z. B. schreiben

$$\{ \text{H}_2\text{O}^\bullet \}^{(00)} = 69,0 \text{ Cal.}$$

Die Calorie (cal. wie Cal.) bedeutet stets die Wärmekapazität des Wassers bei 15° (vgl. S. 808).

Endlich möge noch ein in der Thermochemie der Lösungen vielfach gebrauchtes Symbol Erwähnung finden. Das Zeichen $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Aq}$ bedeutet: Schwefelsäure (1 Mol), in soviel Wasser (aqua) gelöst, daß weitere Verdünnung praktisch ohne thermischen Effekt bleibt, d. h. also Schwefelsäure im Zustande sehr großer Verdünnung.

424. Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik. Das thermochemische Grundgesetz. Der Energieinhalt eines Systems ist durch seine Masse, seine chemische Natur und den Zustand, in dem es sich befindet, eindeutig bestimmt (vgl. oben S. 805). Berücksichtigen wir immer nur chemisch vergleichbare Massen, also z. B. Mole, so hängt der Energieinhalt nur von der chemischen Natur, sowie von Druck und Temperatur ab. Wenn wir den Einfluß der letzteren Bedingungen ausschalten bzw. in Rechnung stellen, kommt im übrigen also nur noch die chemische Natur in Frage, und es ist einleuchtend, daß sich dann ein System reaktionsfähiger Stoffe vor und nach der Reaktion um einen bestimmten Betrag an Gesamtenergie unterscheiden muß. Dieser Betrag ist die oben bereits mehrfach genannte Reaktionswärme. Aus der Notwendigkeit einer nur vom Anfangs- und Endzustande des Systems abhängigen, für denselben Fall also konstanten Energiedifferenz folgt sogleich, daß der volle Betrag der Reaktionswärme mit umgekehrtem Vorzeichen auftreten muß, wenn sich die Reaktion in umgekehrter Richtung abspielt.

Unsere obige Gleichung



schließt mithin die zweite ein:



in Worten:

⁸⁵⁵ Den von W. OSTWALD (Allgem. Chem. II, 1, S. 73) gebrauchten Buchstaben K (= 100 mittlere Calorien) wollen wir für die chemische Gleichgewichtskonstante vorbehalten.

Die Zerlegung des Cuprisulfids in Kupfer und rhombischen Schwefel erfordert einen Wärmeverbrauch bzw. bedingt einen Wärmeverbrauch von 11,6 Cal. pro Mol.

Man könnte auch sagen:

Die Zersetzungswärme (negative Bildungswärme) des Cuprisulfids beträgt — 11,6 Cal.,



Die Richtigkeit dieses doch auf das Prinzip der Erhaltung der Energie gegründeten Satzes hat merkwürdigerweise bereits LAVOISIER sozusagen als selbstverständlich stillschweigend vorausgesetzt. Dieser scheinbare Anachronismus wird verständlich, wenn man bedenkt, daß LAVOISIER die Wärme noch als Stoff ansah, freilich als einen unwägbaren Stoff (ebenso wie das Licht). Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint eine thermochemische Gleichung natürlich als gewöhnliche stöchiometrische Gleichung.

Mit aller Klarheit hat das, was wir jetzt als Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik auf die Thermochemie bezeichnen können, schon 1840 G. H. HESS in Form des Satzes von der Konstanz der Wärmesummen ausgesprochen. Die von ihm gegebene Formulierung lautete folgendermaßen⁸⁵⁶:

„Wenn eine Verbindung stattfindet, so ist die entwickelte Wärmemenge konstant, es mag die Verbindung direkt oder indirekt und zu wiederholten Malen geschehen.“

Die Grundversuche, die ihn zu dieser fundamentalen Erkenntnis führten, bezogen sich auf die Wärmeentwicklung, die beim Zusammenbringen von Schwefelsäure mit verschiedenen Mengen von Wasser auftritt (Hydratations- und Verdünnungswärme), sowie auf die Reaktionswärme bei der Neutralisation von Schwefelsäure verschiedenen Verdünnungszustandes mit verdünntem wässrigem Ammoniak, weiterhin noch auf die Wärmetönung analoger Reaktionen anderer Säuren und Basen. HESS fand hierbei unter anderem folgende Verhältnisse, die aufs deutlichste die genannte Gesetzmäßigkeit erkennen lassen.

Es gab ein Äquivalent wasserfreier Schwefelsäure:

		Wärmeeinheiten
1. Direkt mit verdünnter Ammoniaklösung	neutr. (n)	595,8
2. Zuerst mit 1. Äqu. Wasser verdünnt	77,8 (a)	
diese Lösung zum Ammoniak gefügt	<u>518,9</u> (b)	
	zusammen	596,7
3. Zuerst mit 2 Äqu. Wasser verdünnt	116,7 (c)	
diese Lösung zum Ammoniak gefügt	<u>480,5</u> (d)	
	zusammen	597,2
4. Zuerst mit 5 Äqu. Wasser verdünnt	155,6 (e)	
diese Lösung zum Ammoniak gefügt	<u>446,2</u> (f)	
	zusammen	601,8
		<u>601,8</u>
	Mittel	598 ± 3.

⁸⁵⁶ Thermochemische Untersuchungen (OSTWALDS Klassiker d. exakt. Naturw., Nr. 9, S. 11).

In moderner Schreibweise würden diese Prozesse lauten:

1. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{Aq} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Aq} + n \text{ W.-E. (Wärmeeinheiten)}$.
2. $\left. \begin{array}{l} \text{a } \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + a \text{ W.-E.}^{856a} \\ \text{b } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{Aq} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Aq} + b \text{ W.-E.} \end{array} \right\} a + b$
3. $\left. \begin{array}{l} \text{a } \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + c \text{ W.-E.} \\ \text{b } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{Aq} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Aq} + d \text{ W.-E.} \end{array} \right\} c + d$
4. $\left. \begin{array}{l} \text{a } \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + e \text{ W.-E.} \\ \text{b } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{Aq} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Aq} + f \text{ W.-E.} \end{array} \right\} e + f$

und die obige Gesetzmäßigkeit würde durch die Gleichung

$$a + b = c + d = e + f = n$$

ausgedrückt werden.

Das thermochemische Grundgesetz der konstanten Wärmesummen, wonach die Wärmetönung chemischer Prozesse nur von der Beschaffenheit des Ausgangs- und des Endsystems, nicht aber vom Reaktionswege abhängt, oder, was dasselbe ist, die Summe aller Wärmetönungen etwaiger Zwischenreaktionen bei indirektem Verlauf konstant und identisch ist mit der Wärmetönung der direkten Reaktion, ist weiterhin allenthalben bestätigt worden und bildet die eigentliche Grundlage aller thermochemischen Überlegungen und Rechnungen. Es gestattet denn auch die Berechnung der Reaktionswärme solcher Prozesse, die auf direktem Wege nicht durchführbar sind, aus anderweitigen thermochemischen Daten. Wir werden solche Anwendungen noch kennen lernen.

Vom Standpunkte der Thermodynamik aus stellt sich das genannte Grundgesetz dar als Folgerung aus dem ersten Hauptsatze. Nach diesem ist die Gesamtenergiedifferenz zweier Systeme lediglich bestimmt durch deren Zustand und mithin unabhängig von dem besonderen Wege, auf dem das eine System in das andere verwandelt wird. Läßt man die Energiedifferenz quantitativ in Form von Wärme auftreten — rein thermochemischer Reaktionsverlauf —, so ergibt sich unmittelbar unser Grundgesetz.

425. Folgerungen aus dem Grundgesetz. Indirekte thermochemische Bestimmungen. Um die Verwendung thermochemischer Ergebnisse zur Herleitung bestimmter Wärmetönungen auf indirektem Wege mit Hilfe thermochemischer Gleichungen zu erläutern, wollen wir nunmehr einige Beispiele durchrechnen.

Es möge die Wärmetönung der Reaktion



d. h. der Bildung einer verdünnten Zinksulfatlösung aus Zinkoxyd und verdünnter Schwefelsäure (bei Zimmertemperatur^{856b}), zu berechnen sein.

^{856a} Das Symbol $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ usw. soll hier also nicht etwa bedeuten, daß eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefelsäure und Wasser entstanden ist, ist vielmehr lediglich der Ausdruck dafür, daß die genannten beiden Stoffe nunmehr als flüssige Mischung (gleichgültig, ob in gegenseitiger chemischer Bindung oder nicht) vorliegen. Andererseits wird dieselbe Schreibweise auch auf Verbindungen mit Kristallwasser (z. B. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) angewandt. Doch ist eine Verwechslung wohl deswegen ausgeschlossen, weil es sich in letzterem Falle in der Regel um feste Stoffe handelt, deren Formel also mit dem Formartsymbol ■ zu versehen wäre. In zweifelhaften Fällen kann ein geeigneter Zusatz gemacht werden.

^{856b} Hier tritt der oben vorgesehene Fall ein, daß wir ohne Einbuße an Klarheit die Formartsymbole fast durchgehends weglassen können.

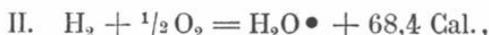
Wir gehen dazu von zwei verschiedenen Grundlagen aus.

Die eine liefert ein direkt thermochemisch untersuchter Vorgang, nämlich die Auflösung von metallischem Zink in verdünnter Schwefelsäure, für den die Gleichung gilt

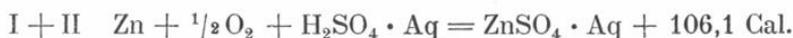


Wir können diesen Vorgang so auffassen, daß dabei das Zink zunächst Wasser unter Bildung von Zinkoxyd und Wasserstoff zerlegt, und daß dann das Zinkoxyd mit der Schwefelsäure reagiert.

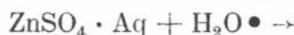
Um diesen Prozeß thermochemisch verwerten zu können, verfahren wir folgendermaßen. Wir addieren zu obiger Gleichung I die weitere Gleichung



so daß wir nach Eliminierung der auf beiden Seiten in gleichem Betrage vorkommenden Glieder erhalten:



Das Glied $\text{H}_2\text{O} \cdot$ kann hierbei weggelassen werden, da nach der oben gegebenen Definition die Reaktion



ohne Wärmetönung verläuft.

Von der letzten Gleichung wird dann die Gleichung



abgezogen, so daß schließlich herauskommt:

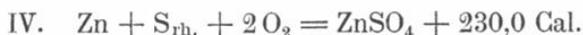


Die direkte Messung hat 20,8 Cal. ergeben.

Der zweite Weg geht von der Bildungswärme des wasserfreien Zinksulfats (aus Zink, rhombischem Schwefel und Sauerstoff) aus, für welche gilt



oder



Wir ziehen ferner heran die Bildung verdünnter Schwefelsäure aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser, also die Reaktion



die oben schon benutzte Gleichung III (Bildung des Zinkoxyds) und endlich die auf die Lösung wasserfreien Zinksulfats in viel Wasser bezügliche Gleichung:



Daraus erhalten wir:



in Übereinstimmung mit dem auf dem ersten Wege gewonnenen und dem experimentell erhaltenen Ergebnis.

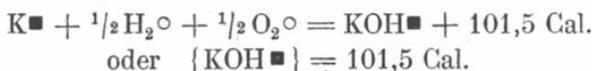
Ähnlich verfahren wir, wenn wir die Bildungswärme des Kaliumhydroxyds {KOH■} berechnen wollen.

Es sind bekannt die Gleichungen

- I. $K + H_2O + Aq = KOH \cdot Aq + \frac{1}{2}H_2 + 46 \text{ Cal.}$
- II. $KOH + Aq = KOH \cdot Aq + 13 \text{ Cal.}$
- III. $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \bullet + 68,5 \text{ Cal.}^{857}$

Wir bilden

I — II + III und erhalten dann sofort



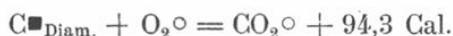
Von besonderer Bedeutung ist eine derartige indirekte Ermittlung der Bildungswärme bei den organischen Verbindungen, die, wenn überhaupt, entsprechend der Trägheit „organischer“ Reaktionen jedenfalls niemals mit so erheblicher Geschwindigkeit direkt aus den Elementen entstehen, daß der betreffende Vorgang unmittelbar zu thermochemischen Messungen verwendbar wäre. Hier bildet die experimentelle Grundlage fast ausschließlich die Bestimmung der Verbrennungswärme in der calorimetrischen Bombe.

Kennt man die Zusammensetzung und Molekulargröße der betreffenden Substanz, so ergibt sich die Bildungswärme aus der Verbrennungswärme folgendermaßen.

Es sei die Substanz, die zunächst nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen möge, nach der Formel



zusammengesetzt. Da die Verbrennung in überschüssigem Sauerstoff unter Druck, falls sie wirklich vollständig ist, nur Wasser⁸⁵⁸ und Kohlendioxyd liefert, so sind $2m + \frac{n}{2} - r$ g-Atome Sauerstoff auf 1 Mol der Verbindung erforderlich, und die Verbrennungswärme würde, da die Gleichungen



und



gelten, gleich

$$\left(94,3 m + 67,5 \cdot \frac{n}{2} \right) \text{ Cal.}$$

sein, wenn die mit Sauerstoff reagierenden Elemente C und H noch den Energieinhalt besäßen, der ihnen im Elementarzustande eigen ist. Das ist

⁸⁵⁷ In den angegebenen Wärmetönungen sind hier, wie im vorigen Beispiele, die etwaigen Arbeitswerte, z. B. der positive bei der H_2 -Entwicklung und der negative bei der Bildung flüssigen Wassers aus Knallgas, mit enthalten.

⁸⁵⁸ Und zwar flüssiges Wasser, da der Bombeninhalt vor der Verbrennung mit Wasserdampf gesättigt wird.

⁸⁵⁹ Der oben benutzte Wert 68,4 Cal. bezog sich auf die Verbrennung unter konstantem Druck, enthält also noch die negative Arbeit $\frac{3}{2} \cdot RT = \text{ca. } 0,9 \text{ Cal.}$ (bei Zimmertemperatur).

Da dieser Betrag abgezogen werden muß, wenn wir unsere Rechnungen auf die Verhältnisse der calorimetrischen Bombe, d. h. konstantes Volum, beziehen, ergibt sich die Bildungswärme 67,5 Cal., wie angegeben.

aber natürlich im allgemeinen nicht der Fall; nur ausnahmsweise könnte einmal zufällig das Gebilde $H_mO_nC_r$ genau den gleichen Energieinhalt besitzen, wie die freien Elemente $mC + \frac{n}{2}H_2 + \frac{r}{2}O_2$. Schon HESS war sich über diese Sachlage im klaren.⁸⁶⁰

Wird nun eine Verbrennungswärme gefunden, die kleiner ist als $(94,3 \cdot m + 67,5 \cdot \frac{n}{2})$ Cal., so ist die Bildungswärme gleich der Differenz, und zwar positiv, im umgekehrtem Falle negativ. Eine Verbindung der ersten Art ist also exotherm, eine solche der zweiten Art endotherm.

Diese indirekte Methode zur Bestimmung der Bildungswärme ist aber ziemlich mißlich. Denn in der Regel erscheint das Resultat als recht kleine Differenz zweier unverhältnismäßig viel größeren Zahlen, so daß der gesuchte Wert in den Versuchsfehlern geradezu verschwinden kann. In noch höherem Grade trifft dies zu für gewisse Unterschiede der Bildungswärme, die bei Isomeren (im weiteren Sinne) zu erwarten und zum Teil auch festgestellt sind. Hier besteht also eine recht bedeutende Unsicherheit, die sich freilich in einer beschränkten Anzahl von Fällen durch die direkte Untersuchung von Umwandlungsreaktionen hat beseitigen lassen.⁸⁶¹ Die allgemeine Durchführung solcher Prozesse setzt ja auch voraus, daß sie freiwillig vor sich gehen, und das braucht, wie schon erwähnt, keineswegs der Fall zu sein, wenn auch eine entsprechende Differenz der Gesamtenergie vorhanden ist. Immerhin darf angenommen werden, daß, wenn die eine Substanz von der andern sich um einen einigermaßen beträchtlichen Betrag an Gesamtenergie unterscheidet, bei gewöhnlicher Temperatur doch auch die freie Energie eine Änderung im gleichen Sinne erfährt, die betreffende Reaktion (z. B. Umlagerung von Isomeren) demnach freiwillig vor sich gehen kann. Denn bei Zimmertemperatur verlaufen vielfach die U-T- und die A-T-Kurve einander noch ziemlich nahe, so daß auch die letztere sich dann noch im positiven Gebiete bewegen wird, wenn U stark positive Werte hat (vgl. die Fig. 160 auf S. 838). Komplikationen sind dagegen zu erwarten, wenn nicht die reinen Verbindungen vorliegen, sondern Lösungen entstehen, weil dann A als Funktion der Konzentration vom Fortgange der Reaktion abhängig ist und noch vor ihrem völligen Ablaufe Null wird (Reaktionsstillstand, Gleichgewicht).

Die Bewertung der Bildungswärme organischer⁸⁶² Verbindungen hat mithin unter Berücksichtigung der vorstehend gekennzeichneten Gesichtspunkte, d. h. mit einer gewissen Vorsicht zu geschehen. Es ist im besonderen vor Schlüssen auf die Stabilität oder Instabilität einer Substanz, verglichen mit einer andern, zu warnen, solange nur thermochemische Daten vorliegen, jedoch kein Anhalt für die Beurteilung der Änderung der freien Energie vorhanden ist.

Sind in einer Kohlenstoffverbindung außer Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente, wie Stickstoff, Schwefel oder Halogene, enthalten, so gehört zur eindeutigen Definition der Verbrennungs- und damit der Bildungswärme natürlich auch die Feststellung derjenigen Ver-

⁸⁶⁰ Thermochemische Untersuchungen (OSTWALDS Klassiker, Nr. 9), S. 91. Daß auch negative Bildungswärmen vorkommen, war damals noch unbekannt.

⁸⁶¹ W. A. ROTH, Z. f. Elektrochem. 16, 654 (1910).

⁸⁶² Natürlich auch aller andern; nur gilt das Folgende vor allen Dingen bei den vielfach geringen Bildungswärmen organischer Substanzen.

bindungsform, in der sich nach Ablauf der Verbrennung die genannten Elemente vorfinden.

426. Thermochemie reiner Stoffe. I. Bildungswärmen.

a) Binäre Verbindungen des Wasserstoffs, einiger Metalle und Metalloide. (Cal. auf 1 Mol der Verbindung.)

	F	Cl	Br	J	O	S	Se	Te
H	38,5	22,0	8,5	— 6,2	58,1 ^o	5,0	— 25,1	— 34,9
Li	ca. 110 ^{1*}	93,8	80,0	61,2	142	< 114 ²	83,0	—
Na	106	97,8	85,9	69,1	ca. 100 ³	89,3	60,9	—
K	118,1	105,7	95,5	80,1	ca. 87 ⁴	103,5	79,6	—
Rb	—	105,9	—	—	ca. 84 ⁵	—	—	—
Cs	—	109,9	—	—	ca. 83 ⁶	—	—	—
Be	—	155,0	—	—	—	—	—	—
Mg	210 ⁷	151,0	121,7	84,8	143,6	79,4	—	—
Ca	238,8	187	154,9	145	148	91	58	—
Sr	224 ⁷	184,6	157,9	122,9	ca. 137	99,3	67,6	—
Ba	223 ⁷	197,0	172,2	136,1	ca. 128	102,5	69,9	—
B	235	89 ^o	ca. 40 ^o	—	273	38	—	—
Al	249	161,4	122,0	70,3	380,2	126,4	—	—
C	—	68,5 ^o	—	—	94,3	— 25,4 ^o	—	—
Si	240	122 ^o	ca. 65 ^o	ca. 0 ^o	180	—	—	—
Fe ^{II}	< 130 ¹⁰	82,1	< 78 ¹⁰	< 47 ¹⁰	65,7	< 24 ¹¹	16,0	12,0
Ni ^{II}	< 122 ¹⁰	74,5	< 72 ¹⁰	< 41 ¹⁰	57,9	< 17 ¹¹	9,9	11,6
Co ^{II}	< 125 ¹⁰	76,5	< 73 ¹⁰	< 42 ¹⁰	57,5	< 20 ¹¹	9,9	13,0

* Siehe den mit der entsprechenden Ziffer versehenen Abschnitt der folgenden Erläuterungen.

Erläuterungen zur vorstehenden Tabelle.

Die Zahlenwerte beziehen sich im allgemeinen auf Verbindungen mit gesättigter Maximalvalenz, also entsprechend den Typen H₂O, Na₂O, MgO, B₂O₃, CO₂; nur in der Eisengruppe sind sie von den zweiwertigen Metallen abgeleitet. Es ist ferner angenommen, daß die Verbindungen ebenso wie die Elemente, aus denen sie entstanden sind, sich in demjenigen Zustande befinden, der bei Zimmertemperatur der gewöhnliche ist. Ausnahmen sind durch das zugehörige Formartsymbol hinter der Zahl angedeutet. Bei festen Stoffen ist die kristallinische Form gemeint (Kohlenstoff als Diamant, Schwefel rhombisch); nur beim Bor gelten die Werte für amorphen Zustand. Um die Reaktionswärmen auf die gasförmigen Elemente Brom und Jod beziehen und so die Bildungswärmen der Bromide und Jodide mit denjenigen der Fluoride und Chloride vergleichen zu können, hat man der Bildungswärme in den erstgenannten beiden Fällen etwa 4 Cal. zu addieren. Bei den Oxyden müßte man umgekehrt etwa 1 Cal. abziehen, um (schätzungsweise) die Bildungswärme aus festem Sauerstoff zu erhalten.

Im einzelnen ist noch folgendes zu beachten.

1. Dieser Wert ist berechnet unter der (etwas willkürlichen) Annahme, daß die Lösungswärme des Lithiumfluorids von der des Chlorids um ebensoviele verschieden ist, wie die entsprechenden Werte bei den gleichen Natriumverbindungen.
2. Von der Zahl 114 ist die (unbekannte) Lösungswärme der Li_2S abzuziehen (schätzungsweise etwa 20 Cal.).
3. bis 6. Es liegen vor die Zahlen:

$$\begin{aligned} \{ \text{Na}_2\text{O} \blacksquare \} &= 100,26; 91,0; 100,7; \\ \{ \text{K}_2\text{O} \blacksquare \} &= 97,1; 86,8; \\ \{ \text{Rb}_2\text{O} \blacksquare \} &= 94,9; 83,5; \\ \{ \text{Cs}_2\text{O} \blacksquare \} &= 99,98; 82,7; \end{aligned}$$

eine Mittelbildung ist also nicht gut möglich. Die in die Tabelle aufgenommenen Werte wurden gewählt, weil sie eine gewisse Gesetzmäßigkeit erkennen lassen.

7. Das MgF_2 usw. bildete sich aus wässriger Lösung (gefällt). Derartige Stoffe enthalten in der Regel ein Plus in der (berechneten) Bildungswärme gegenüber den auf trockenem Wege dargestellten; vgl. auch Anm. 11.
8. Aus der Bildungswärme der flüssigen Verbindung mit Hilfe der auf rund 6 Cal. geschätzten Verdampfungswärme berechnet.
9. Aus der Bildungswärme der festen Substanz berechnet; Sublimationswärme zu rund 7 Cal. geschätzt.
10. Von den angegebenen Zahlenwerten sind noch die (unbekannten) Lösungswärmen der Salze abzuziehen.
11. Auf die aus Lösung gefällten Verbindungen bezogen.

Wenn auch zweifellos in manchen Werten der obigen Tabelle noch größere Versuchsfehler stecken werden, so daß die Grundlagen ein wenig schwankend sind, so lassen sich doch gewisse unverkennbare Gesetzmäßigkeiten herauslesen.

Zunächst nimmt die Bildungswärme durchweg in jeder Horizontalreihe in der Reihenfolge $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ und andererseits $\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ ab (eine einzige Ausnahme bildet der Wert für K_2S , der herausfällt; es ist anzunehmen, daß hier die Reihenfolge durch einen größeren Fehler in den thermochemischen Daten gestört ist). Man kann in dieser Regel den Ausdruck einer Abnahme der Neigung zur Bildung der betreffenden Verbindungen oder der „chemischen Affinität“ der Elementepaare in der angegebenen Reihenfolge sehen. Denn wenn wir auch, wie oben mehrfach betont, die Abnahme der Gesamtenergie von der Abnahme der freien Energie als dem Ausdruck der „Reaktionstendenz“ scharf unterscheiden müssen, so ist doch zwischen beiden Größen keine so erhebliche Differenz zu erwarten, daß dadurch die soeben besprochene Gesetzmäßigkeit völlig aufgehoben werden könnte.

Des weiteren ist bemerkenswert, daß sich die (links aufgeführten) Elemente der einzelnen Hauptgruppen (entsprechend dem periodischen System) deutlich bezüglich dieser Abstufung der Bildungswärmen unterscheiden. Elemente von ausgesprochenem Metallcharakter zeigen weit geringere prozentische Differenzen als solche von Metalloidcharakter. Das sehen wir beim Wasserstoff einerseits, bei dem die Bildungswärme von F nach J um rund 115% des Wertes für $\{ \text{HF} \circ \}$ abnimmt, und die Differenz zwischen $\{ \text{H}_2\text{O} \circ \}$ und $\{ \text{H}_2\text{Te} \circ \}$ sogar rund 160% des ersteren

Wertes beträgt, während in der Gruppe der Alkalimetalle bei den Haloiden nur Abnahmen um höchstens 45% des Fluoridwertes, bei den Erdalkalimetallen in dem gleichen Falle um höchstens 60% vorkommen. Die rechte Abteilung der Werte ist bei den zuletzt genannten beiden Gruppen unvollständig; doch zeigt sich sinngemäß dieselbe Verschiedenheit, auch wenn man nur die Differenz zwischen den Oxyden und Seleniden ins Auge faßt. Sehr auffällig tritt dieses Ergebnis auch noch bei zwei Angehörigen derselben Gruppe hervor, nämlich beim Bor und Aluminium, von denen das erstere Metalloid-, das letztere Metallcharakter besitzt. Wir erkennen deutlich den starken Abfall der Bildungswärmen bei den Borverbindungen und den unvergleichlich viel allmählicheren bei den entsprechenden des Aluminiums. Das ist hier besonders augenfällig, weil die Bildungswärme des Fluorids in beiden Fällen nahezu dieselbe ist.^{862a} Sehr gut stimmt zu der besprochenen Beobachtung auch die Reihe der Siliciumhaloide.

Die Abstufungen innerhalb der zu derselben Gruppe des periodischen Systems gehörigen Teile der Vertikalreihen sind weniger deutlich. Es zeigt sich sogar zum Teil eine geradezu überraschende Gleichförmigkeit. Eine Ausnahme macht in der Alkaligruppe das Lithiumoxyd, dessen Bildungswärme ganz herausfällt und eine bemerkenswerte Annäherung an die an der entsprechenden Stelle auftretenden Bildungswärmen in der Erdalkaligruppe zeigt. Man wird dadurch unwillkürlich daran erinnert, daß das Lithium auch sonst in gewissen Eigentümlichkeiten (Löslichkeit mancher Salze) den Erdalkalimetallen mehr ähnelt, als den Alkalimetallen.

Daß sich in der Tat solche Anklänge auch in den Bildungswärmen widerspiegeln können, geht aus den Zahlen der letzten Gruppe hervor, in der die „Triade“ Eisen, Nickel und Kobalt vereinigt ist. Namentlich die beiden letzteren Elemente zeigen auch hier jene an Zwillingsnaturen gemahnende Ähnlichkeit, die sich vielfach in ihrem chemischen und physikochemischen Verhalten verfolgen läßt.

Wir wollen es uns an den aufgeführten wenigen Beispielen genügen lassen, zumal da man sich bei der Durchmusterung des weiteren thermochemischen Materials des Eindruckes nicht erwehren kann, daß die vorhandene Grundlage doch vielfach noch zu unsicher ist, um allenthalben allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufstellen zu lassen. Ohne solche aber ist das Zahlenmaterial für die Zwecke eines Lehrbuches nur wertloser Ballast.

Die folgende Tabelle (unter b) gibt eine Anzahl von Bildungswärmen meist ternär zusammengesetzter Stoffe. Auch in dieser Tabelle sind einige etwas unsichere Werte enthalten (durch ca. bzw. ? gekennzeichnet).

Für die Wasserstoffverbindungen (H_2O , H_2SO_4 etc.) sind nur zum Teil die auf den festen Zustand bezüglichen Daten vorhanden. Als allerdings unvollkommener Ersatz sind dann die Bildungswärmen für die verdünnten Lösungen mitgeteilt.

Wie man sieht, zeigen die Bildungswärmen analoger Stoffe in derselben Gruppe des periodischen Systems nur unbedeutende Differenzen. Auch zwischen den Verbindungen der Alkalimetalle einerseits und denen der Erdalkalimetalle andererseits bestehen nur geringe Unterschiede, falls

^{862a} Der Wert für das gasförmige Bortrifluorid müßte noch um den Betrag der Sublimationswärme erhöht werden, um mit dem für das feste Aluminiumfluorid gefundenen streng vergleichbar zu werden.

man äquivalente Mengen berücksichtigt, also bedenkt, daß man z. B. zwar Na_2CO_3 und CaCO_3 , Na_2SO_4 und CaSO_4 direkt, dagegen NaOH nur mit $\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2$ und ebenso NaNO_3 nur mit $\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ vergleichen kann.

b) Einige Säuren, Basen und Sauerstoffsalze.
(Cal. auf 1 Mol der Verbindung.)

	OH	SO ₄	CO ₃	NO ₃	ClO ₃	BrO ₃	JO ₃	ClO ₄
H	70,4■	193■	—	42■ 49 (Aq)	— 23 (Aq)	— 12 (Aq)	60■ 58 (Aq)	20■ 39 (Aq)
Li	112	334	290	112	—	—	—	—
Na	102	328	272	111	86	—	—	100
K	103	344	280	119	95	84	125	114
Rb	102	345	ca. 276	—	—	—	—	—
Cs	101	350	ca. 275	—	—	—	—	—
Mg	217	302	267?	—	—	—	—	—
Ca	ca. 225	331	270	ca. 210	—	—	—	—
Sr	ca. 222	331	279	220	—	—	—	—
Ba	218	340	283	228	—	—	—	—

Es zeigt sich mithin in noch deutlicherer Weise die schon in der vorigen Tabelle zutage tretende Gleichförmigkeit.

Sehr charakteristisch ist die relative Kleinheit der Bildungswärmen bei den entsprechenden Säuren. Hierin prägen sich also ganz dieselben Eigentümlichkeiten in den chemischen Neigungen des Wasserstoffs im Gegensatz zu denen der aufgeführten unedlen Metalle aus, wie in der ersten Tabelle.

Wie die Bildungswärme analoger Metallsalze mit der unedleren und edleren Natur des Metalls zusammenhängt, zeigt die folgende Zusammenstellung.

c) Einige Haloide unedlerer und edlerer Metalle.
(Cal. auf 1 Mol der Verbindung.)

	F	Cl	Br	J
Zn	—	97	76	49
Pb ^{II}	108	83	64	40
Cu ^I	—	34	25	16
Cu ^{II}	—	51	33	—
Hg ^I	—	32	25	15
Hg ^{II}	—	54	41	25
Ag	23	29	23	14
Pt ^{IV}	—	60,4	42,4	17,4
Au ^I	—	5,8	—0,1	—5,5
Au ^{III}	—	22,8	8,9	—
Na	106	98	86	69
Ca	239	187	155	145

Die vorstehende Tabelle läßt wiederum die Gesetzmäßigkeit erkennen, auf die bereits bei Besprechung der Tabelle unter a) aufmerksam gemacht wurde: Abstufung der Bildungswärmen in der Reihenfolge (F →) Cl → Br → J. Außerdem aber sehen wir hier, daß auch in den Vertikalreihen eine derartige Abstufung vorhanden ist. Deutet man die Bildungswärmen wieder als (selbstverständlich nur angenäherten) Ausdruck der Reaktionstendenz, so würde der Abnahme der Bildungswärme in jeder Vertikalreihe von oben nach unten der zunehmende „Edelgrad“ der aufgeführten Metalle entsprechen. Vergleichbar sind allerdings nur Verbindungen von gleichem Typus, also einerseits z. B. ZnCl_2 (97), PbCl_2 (83), HgCl_2 (54); andererseits z. B. CuCl (34), HgCl (32), AgCl (29), AuCl (5,8). Wie groß die Bildungswärme für eine Verbindung niedriger Wertigkeit sein würde, läßt sich zwar aus der einer höherwertigen Verbindung nicht mit Sicherheit berechnen, da der Sättigung der höheren Valenzen ganz andere Bildungswärmen zu entsprechen pflegen als der der niederen; doch kann man auf Grund der Erscheinungen beim Cu^{I} und Cu^{II} , Hg^{I} und Hg^{II} sowie Au^{I} und Au^{III} doch wohl soviel sagen, daß die Bildungswärme analoger Verbindungen beim Platin kleiner sein wird als beim Silber, aber größer als beim Gold. Auf dieser Grundlage kommen wir dann zu der in der Tabelle dargestellten Reihenfolge $\text{Zn} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Hg} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Pt} \rightarrow \text{Au}$ als Ausdruck steigenden Edelmetallcharakters (= abnehmender Reaktionstendenz); zum Vergleiche sind am Ende der Tabelle noch die entsprechenden Zahlen für Na und Ca beigefügt. Wie wir weiter unten (im Abschnitt „Elektrochemie“) noch sehen werden, ist die aus den Bildungswärmen abgeleitete Reihenfolge genau die gleiche, in der die genannten Metalle in der „elektrochemischen Spannungsreihe“ stehen. Da diese aber tatsächlich als exakter Ausdruck der Aufstufung des Edelgrades zu gelten hat, dürfen wir hierin eine Bestätigung unserer obigen Annahme sehen, daß die Reihenfolge der Bildungswärmen analoger Verbindungen in unserem Falle auch zugleich die Reihenfolge der Affinitäten wiedergibt.

Überblicken wir noch einmal die auf den vorstehenden Seiten besprochenen Gesetzmäßigkeiten, so wird uns klar vor Augen treten, daß das THOMSEN-BERTHELOT'sche Prinzip (vgl. S. 836) doch viel Verlockendes bietet. In der Tat treffen ja seine Konsequenzen in manchen Fällen wenigstens sehr annähernd zu. Man wird jedenfalls einen wenigstens in großen Zügen vorhandenen Parallelismus zwischen Wärmetönung und Reaktionstendenz nicht verkennen dürfen. Die notwendige Vervollständigung erhält dieses Bild jedoch erst durch die Berücksichtigung der Änderungen der freien Energie, die im allgemeinen zwar eine ähnliche Abstufung zeigen werden, wie die Änderungen der Gesamtenergie, in manchen Fällen aber die Sachlage völlig verändern können. Ein Ausgleich der Abstufung der Energieinhalte oder sogar eine Umkehrung ihres Sinnes, wenn man statt der Änderung der Gesamtenergie die Änderung der freien Energie setzt, ist aber am ehesten dann zu erwarten, wenn die Änderung der Gesamtenergie nur gering ist. Man findet tatsächlich, daß in solchen Fällen die Unzulänglichkeit des THOMSEN-BERTHELOT'schen Prinzips am deutlichsten zutage tritt, während sie bei großen Gesamtenergiedifferenzen wenigstens qualitativ nicht erkannt wird. Darauf beruht die Tatsache, daß die aus größeren Wärmetönungen hergeleitete Richtung einer Reaktion im Sinne des Prinzips von THOMSEN-BERTHELOT vielfach richtig ist, während das gleiche Verfahren bei kleinen Wärmetönungen sehr oft im Stiche läßt.

d) Organische Verbindungen.

Mehr noch als im Vorhergehenden ist bei dem weitschichtigen Material der Thermochemie organischer Stoffe die Beschränkung auf einige charakteristischen Beispiele am Platze.

Es soll darum nur eine knappe Auswahl von Werten gegeben werden, aus denen sich die spärlichen Gesetzmäßigkeiten, die bisher sichergestellt sind, ersehen lassen.

Die Bildungswärmen organischer Verbindungen lassen sich, wie oben bereits besprochen, nur auf indirektem Wege feststellen; in der Regel dient dazu die Verbrennung in Sauerstoff. In den nachfolgenden Tabellen werden bei jeder Verbindung drei Zahlenwerte mitgeteilt, von denen der erste, mit W_V bezeichnete, die Verbrennungswärme der Verbindung, der zweite, W_E , die Verbrennungswärme der Elemente, der dritte, W_B , endlich die daraus abgeleitete Bildungswärme der Verbindung ($W_E - W_V$) bedeutet, angegeben in Cal. auf 1 Mol der Verbindung.

In der Regel gilt die Verbrennungswärme für konstantes Volum; wenn sie für konstante Drucke gilt, ist das durch ein Sternchen (*) gekennzeichnet. Über die Differenz zwischen beiden Arten von Werten siehe oben, S. 884. Die Verbindungen sind in derjenigen Formart angenommen, die bei Zimmertemperatur die gewöhnliche ist. Im Zweifelsfalle ist das Formartsymbol angegeben.

Der Gegenstand ist folgendermaßen eingeteilt: zunächst wird die in homologen Reihen zu beobachtende Gesetzmäßigkeit besprochen, sowie die Wirkung anderweitiger Substitution, dann der Einfluß der Isomerieverhältnisse, und zwar sowohl ohne tiefgreifende Änderung von Bindung und Struktur als auch mit solcher.

Wo es zweckmäßig erschien, ist in den Tabellen auch die Strukturformel der Substanzen angegeben.

a) Bildungswärme in homologen Reihen. Einfluß sonstiger Substitution.

aa) Kohlenwasserstoffe.

Stoff	Formel	Struktur ⁸⁶³	W_V	ΔW_V	W_E	ΔW_E	W_B	ΔW_B
			Cal. pro Mol					
Methan	CH_4	—	212		229		17	3
Äthan	C_2H_6	—	371	159	391	162	20	5
Propan	C_3H_8	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	528	157	553	162	25	4
Isobutan	C_4H_{10}	$CH_3 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	686	158	715	162	29	2
Tetramethylmethan	C_5H_{12}	$CH_3 \cdot C \dots (CH_3)_3$	○ 846	160	877	162	31	2
n-Hexan	C_6H_{14}	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$	○ 1005	159	1038	161	33	22?
n-Heptan	C_7H_{16}	—	○ 1145?	140?	1200	162	55?	— 1?
n-Oktan	C_8H_{18}	—	○ 1308	163?	1362	162	54	

⁸⁶³ Mehrere einfache Kohlenstoffbindungen sind durch eine entsprechende Anzahl von Punkten nebeneinander, mehrfache Kohlenstoffbindungen durch Punkte übereinander ausgedrückt, z. B. $CH \dots (CH_3)_3 =$ Trimethylmethan; $CH : CH =$ Acetylen.

Stoff	Formel	Struktur	W _V	ΔW _V	W _E	ΔW _E	W _B	ΔW _B	
			Cal pro Mol						
Äthylen . . .	C ₂ H ₄	CH ₂ :CH ₂	340	153	324	161	-16	+8	
Propylen . . .	C ₃ H ₆	CH ₃ ·CH:CH ₂	493		485		-8		
Isobutylen . . .	C ₄ H ₈	(CH ₃) ₂ . . C:CH ₂	650	159	647	162	-3	+5	
Amylen . . .	C ₅ H ₁₀	(CH ₃) ₂ . . C:CH·CH ₃	○ 809		809		± 0		+3
Acetylen . . .	C ₂ H ₂	CH:CH	312	160	256	162	-56	+2	
Allylen . . .	C ₃ H ₄	CH ₃ ·C:CH	472		418		-54		
Benzol	C ₆ H ₆	—	○ 788	153	768	162	-20	+9	
Toluol	C ₇ H ₈	C ₆ H ₅ ·CH ₃	○ 941		930		-11		+8
m-Xylol	C ₈ H ₁₀	C ₆ H ₄ ·(CH ₃) ₂ 1:3	○ 1095		1092		-3		-2
Mesitylen . . .	C ₉ H ₁₂	C ₆ H ₃ ·(CH ₃) ₃ 1:3:5	○ 1259		1254		-5		
n-Propylbenzol .	C ₉ H ₁₂	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃	○ 1257	2 × 158	1254		-3		

β) Alkohole, Äther, Phenole.

Stoff	Formel	Struktur	W _V	ΔW _V	W _E	ΔW _E	W _B	ΔW _B	
			Cal. pro Mol						
Methylalkohol	CH ₄ O	—	○ 178	157	229	162	51	5	
Äthylalkohol	C ₂ H ₆ O	CH ₃ ·CH ₂ OH	○ 335		391		56		3
n-Propylalkoh.	C ₃ H ₈ O	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ OH	○ 494		553		59		3
n-Butylalkoh.	C ₄ H ₁₀ O	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ OH	○ 653		715		62		
Methyläther	C ₂ H ₆ O	(CH ₃) ₂ O	○ 343	162	391	162	48	0	
Methyl-Äthyl-äther	C ₃ H ₈ O	CH ₃ OCH ₂ ·CH ₃	○ 505?		553?		48?		7
Äthyläther	C ₄ H ₁₀ O	CH ₃ ·CH ₂ OCH ₂ ·CH ₃	○ 660		715		55		
Äthylenglycol	C ₂ H ₆ O ₂	(OH)CH ₂ ·CH ₂ (OH)	282	149	391	162	109	13	
Propylenglycol	C ₃ H ₈ O ₂	CH ₃ ·(OH)CH·CH ₂ (OH)	431		553		122		8
Trimethylen-glycol	C ₃ H ₈ O ₂	CH ₂ (OH)·CH ₂ ·CH ₂ (OH)	436		553		117		
Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	CH ₂ (OH)·CH(OH)·CH ₂ (OH)	397		553		156		
Phenol	C ₆ H ₆ O	C ₆ H ₅ OH	● 737	145	768	162	31	17	
3 Kresole	C ₇ H ₈ O	C ₆ H ₄ (OH)·CH ₃	● 882		930		48		9
3 Xylenole	C ₈ H ₁₀ O	C ₆ H ₃ (OH) . . (CH ₃) ₂	● 1035		1092		57		
Anisol	C ₇ H ₈ O	C ₆ H ₅ OCH ₃	● 905	152	930	162	25	10	
Phenetol	C ₈ H ₁₀ O	C ₆ H ₅ OCH ₂ ·CH ₃	● 1057		1092		35		6
Phenylpropyl-äther	C ₉ H ₁₂ O	C ₆ H ₅ OCH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃	● 1213		1254		41		
m-Kresyl-methyläther	C ₈ H ₁₀ O	CH ₃ ·C ₆ H ₄ OCH ₃	● 1057	156	1092	162	37	4	
m-Xylenyl-methyläther	C ₉ H ₁₂ O	(CH ₃) ₂ . . C ₆ H ₃ OCH ₃	● 1213		1254		41		

rr) Säuren und Ester.

Stoff	Formel	Struktur	W _V	ΔW _V	W _E	ΔW _E	W _B	ΔW _B
			Cal. pro Mol					
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	HCOOH	62		162		100	15
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₃ ·COOH	209	147	324	162	115	3
Propionsäure	C ₃ H ₆ O ₂	CH ₃ ·CH ₂ ·COOH	367	158	485	161	118	5
n-Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·COOH	524	157	647	162	123	5
n-Valeriansäure	C ₅ H ₁₀ O ₂	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·COOH	681	157	809	162	128	5
Methylformiat	C ₂ H ₄ O ₂	HCOOCH ₃	233 ●	171	324		89	
Methylacetat	C ₃ H ₆ O ₂	CH ₃ ·COOCH ₃	390	157	485	161	95	6
Methylpropionat	C ₄ H ₈ O ₂	CH ₃ ·CH ₂ ·COOCH ₃	544	154	647	162	103	8
Äthylformiat	C ₃ H ₆ O ₂	HCOOCH ₂ ·CH ₃	391 ●		485		94	
Äthylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	CH ₃ ·COOCH ₂ ·CH ₃	537	146	647	162	110	16
Oxalsäure	C ₂ H ₂ O ₄	COOH·COOH	■ 61		256		195	15
Malonsäure	C ₃ H ₄ O ₄	COOH·CH ₂ ·COOH	■ 208	147	418	162	210	14
Bernsteinsäure	C ₄ H ₆ O ₄	COOH·CH ₂ ·CH ₂ ·COOH	■ 356	148	580		224	
Benzoessäure ⁸⁶⁴	C ₇ H ₆ O ₂	C ₆ H ₅ ·COOH	■ 772,0		863		92	
Phenyllessigs. ⁸⁶⁴	C ₈ H ₈ O ₂	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·COOH	■ 930,9	159	1024	161	93	2
m-Toluyls. ⁸⁶⁴	C ₈ H ₈ O ₂	CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·COOH	■ 922,5	151			101	
Methylbenzoat	C ₈ H ₈ O ₂	C ₆ H ₅ ·COOCH ₃	■ ca. 940	168	1024		84	

Wir betrachten nunmehr die Gesetzmäßigkeiten, welche die vorstehenden drei Tabellen erkennen lassen.

Was zunächst die Verbrennungswärmen betrifft (Spalte W_V), so sehen wir, daß in homologen Reihen großenteils für jede hinzukommende CH₂-Gruppe eine Erhöhung der Verbrennungswärme um rund 158 Cal. eintritt. Dem entspricht, da sich die Verbrennungswärme der Elemente (W_E) in diesem Falle um rund 162 Cal. ändert, im Mittel eine Zunahme der Bildungswärme (W_B) um 4 Cal.

Wir erkennen diese Gesetzmäßigkeit in der Reihe der Kohlenwasserstoffe besonders gut bei den Paraffinen und bei den höheren Olefinen; auch bei den Alkoholen und den einbasischen aliphatischen Säuren ist sie zu finden. In einzelnen Fällen sind hier aber wie auch an sonstigen Stellen der Tabelle erhebliche Abweichungen zu konstatieren. Es ist anzunehmen, daß hier zum Teil die noch recht große Unsicherheit der experimentellen Daten mitspricht; auch ist eine Vergleichung der von verschiedenen Forschern mitgeteilten Werte stets mißlich. Es ist darum nur dann zulässig, auf bestimmte Gesetzmäßigkeiten zu schließen, wenn sich gleichartige Beobachtungen immer wieder zeigen, und zwar unabhängig von der Kombination der Beobachter.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist wohl auch die anscheinend vorhandene Anomalie bei den höheren Paraffinen als Störung durch größere Versuchsfehler zu bewerten, während andererseits z. B. die relative Kleinheit der entsprechenden Differenz in der aromatischen Reihe (beim Benzol und seinen nächsten Homologen 153 und 154, bei den Phenolen

⁸⁶⁴ K. AUWERS und W. A. ROTH, Ann. d. Chem. 373, 245 (1910).

145 und 153, bei den Phenoläthern höchstens 156) auf eine besondere Gesetzmäßigkeit hinweist, ebenso wie der auffallend geringe Unterschied der Verbrennungswärmen von Ameisensäure und Essigsäure.

Sucht man nun unter möglichst vorsichtiger Verwertung des vorliegenden Materials allgemeine Regeln für die Bildungswärme (bzw. Verbrennungswärme) organischer Verbindungen aufzustellen, so zeigt sich, daß bisher von einer allgemeinen rechnerischen Vorausbestimmung dieser Werte nicht die Rede sein kann. Es liegen offenbar mancherlei konstitutive Einflüsse vor, die sich der Auswertung vor der Hand entziehen. Dagegen finden sich hier und da doch auch Andeutungen eines additiven Charakters.

Der Einfluß der Substitution (in homologen Reihen und in anderenweitigen Fällen) läßt sich etwa in folgender Weise kennzeichnen.

1. Der Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe (Vergrößerung der Molekel um CH_2) bewirkt bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, einwertigen Alkoholen, Äthern, einbasischen Säuren und deren Estern (wenn man vom niedrigsten Gliede der beiden letzten Stoffklassen absieht) eine Erhöhung der Verbrennungswärme um rund 158 Cal. und dementsprechend (da die Verbrennungswärme von $1\text{C} + 2\text{H}$ rund 162 Cal. beträgt) eine Zunahme der Bildungswärme um rund 4 Cal. Bei der aromatischen Reihe ist die Zunahme der Verbrennungswärme in der Regel etwas geringer, die der Bildungswärme also größer, wenn Kernsubstitution erfolgt, bei Substitution in der Seitenkette anscheinend normal.
2. Wird das an einer Carboxylgruppe (auch einer substituierten) in C-Bindung sitzende Wasserstoffatom durch CH_3 ersetzt, so ist die Differenz der betreffenden Wärmen abweichend: merklich kleiner bei der Verbrennungswärme, also größer bei der Bildungswärme. Ob sich dies auch auf Ester bezieht, ist nach dem bisherigen Material nicht ganz sicher zu entscheiden (das Paar Methylformiat und -acetat spricht dagegen, das Paar Äthylformiat und -acetat dafür). Außer den in der Tabelle enthaltenen Werten können als Stütze dienen die folgenden Ergebnisse:

Stoff	W_V	Δ
Allylformiat	527	136
Allylacetat	ca. 663	
Formamid	135 •	152 (157)
Acetamid	287 •	
(Propionamid	444 •)	
Cyanwasserstoff	152 •	140 (155).
Acetonitril	292 •	
(Propionitril	447 •)	

Ebenso bewirkt die Einschlebung von CH_2 -Gruppen zwischen zwei Carboxyle (Homologe der Oxalsäure) nur eine relativ geringe Änderung der Verbrennungswärme.

3. Substitution eines an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch CH_3 erhöht die Verbrennungswärme im Gegensatz dazu

viel stärker, wie die Vergleichung der Alkohole und Phenole mit den Methyläthern, der Säuren mit den Methylestern zeigt:

	W_V	Δ
Methylalkohol	178	
Methyläther	343	165
Äthylalkohol	335	
Methyläthyläther	505	170
Ameisensäure	62	
Methylformiat	233	171
Essigsäure	209	
Methylacetat	390	181
Propionsäure	367	
Methylpropionat	544	177
Benzoessäure	771	
Methylbenzoat	940	169
Phenol	737	
Anisol	905	168
Kresol	882	
Kresylmethyläther	1057	175

4. Sauerstoffhaltige Verbindungen haben eine größere Bildungswärme als sauerstofffreie mit derselben Zahl von C- und H-Atomen; die Differenz steigt mit dem Sauerstoffgehalt (z. B. Methylalkohol-Methan; Glycerin-Propan).

Diese Erscheinung ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß die Bindung des Sauerstoffs ja gewissermaßen eine partielle Verbrennung, wenn auch ohne völlige Sprengung des Molekelverbandes, darstellt.

5. Die Bildungswärme ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe ist viel kleiner, als die der entsprechenden gesättigten. Die Differenz ist bei dreifacher Bindung noch bedeutender als bei doppelter. Auf diese Verhältnisse wird noch weiter unten eingegangen werden.

Zusammenfassend läßt sich über den Einfluß der Substitution sagen, daß das additive Verhalten, das in homologen Reihen zutage tritt, sehr wesentlich durch konstitutive Wirkungen modifiziert wird. Es kommt also nicht nur darauf an, was eintritt, sondern auch darauf, an welcher Stelle die Substitution erfolgt, und an welche Elemente oder Gruppen das zu Substituierende gebunden ist.

Die Notwendigkeit einer solchen Beschränkung geht aus einer einfachen Überlegung hervor. Die Bildungswärme ist ja, wenn auch nur in groben Zügen und mit gewissem Vorbehalt, der Ausdruck der Verbindungstendenz, der Affinität der Komponenten, und so wird man wohl erwarten dürfen, daß der Ersatz der Gruppe C—H durch die Gruppe C—CH₃ einer bestimmten Differenz der Affinität und damit auch der Bildungswärmen entspricht, daß dagegen die analoge Differenz für die

Kohlenstoffs an Sauerstoff sofort stärkere konstitutive Einflüsse auftreten läßt, welche die Bindungsaffinität oder wenigstens deren Verschiedenheiten deutlich ändern (wie wir oben sahen).

Mehrfache Kohlenstoffbindungen lassen sich vorläufig mit den einfachen energetisch in keinen Zusammenhang bringen. Sie stellen einen unverhältnismäßig großen Energieinhalt dar, wie aus der sehr kleinen, zum Teil negativen Bildungswärme solcher Verbindungen hervorgeht. Daß der Energiewert der mehrfachen Kohlenstoffbindungen sich im Gegensatz zu dem der einfachen nicht additiv verwerten läßt, sondern deutlich konstitutive Einflüssen, auch bei Kohlenwasserstoffen, unterliegt, werden wir noch sehen.

Die im vorstehenden besprochenen Erfahrungen geben zum Teil die Grundlage für die Beurteilung der Bedeutung der Isomerieverhältnisse für die Bildungswärme usw., mit der sich der folgende Abschnitt beschäftigt.

β) Der Einfluß der Isomerie ohne Änderung des Bindungscharakters.

Isomere, die gleichen Bindungscharakter haben, d. h. entweder nur einfache Bindungen oder doch mehrfache Bindungen in gleicher Zahl an derselben Stelle besitzen, werden sich nach dem Vorangegangenen im allgemeinen in ihrem Energieinhalte dann nicht unterscheiden, wenn konstitutive Einflüsse wegfallen. Demnach ist zu erwarten, daß z. B. allen isomeren Paraffinen gleiche Bildungswärme zukommt. Aus den obigen Tabellen ist zu ersehen, daß in der Tat das Isobutan und das Tetramethylmethan sehr nahe diejenigen Bildungswärmen zeigen, die für das n-Butan und das n-Pentan vorauszusehen sind. Mit der Bildungswärme des n-Oktans stimmen weiterhin die (in der Tabelle nicht enthaltenen) Bildungswärmen von vier Oktanen mit verzweigter Kette bis auf höchstens 2 Cal. Differenz überein. Ferner fällt in diese Kategorie die Isomerie der aromatischen Verbindungen vom Typus der drei Xylole, die praktisch identische Verbrennungswärmen haben; dagegen ist anscheinend Kernsubstitution und Seitenkettensubstitution nicht ganz gleichwertig, wie die Reihe Benzol → Toluol → Xylol → Mesitylen

→ n-Propylbenzol

zeigt. Hierher gehört ferner die Isomerie der Kresole und Xylenole, mit nahezu gleichen Bildungswärmen innerhalb jeder dieser Gruppen.

Auf aliphatischem Gebiete findet sich Analoges z. B. bei der Isomerie des Methylbutyrats und -isobutyrrats, überhaupt aller Derivate, deren Isomerie sich lediglich auf die Lage der C—C- und C—H-Bindungen erstreckt.

Ob die der Tabelle zu entnehmende Differenz von 7 Cal. zwischen Methylpropionat und Äthylacetat reell ist oder nur auf Versuchsfehlern beruht, entzieht sich noch der Entscheidung. Eine so große Differenz ist hier immerhin auffällig.

Bemerkenswert ist der noch zu besprechende Unterschied der Bildungswärmen von m-Toluylsäure und Phenyllessigsäure.

Anderseits ist die nicht zu übersehende Verschiedenheit des Energieinhaltes bei Isomeren, wie Essigsäure und Methylformiat ($\Delta = 24$ Cal.), Propionsäure und Methylacetat ($\Delta = 23$ Cal.) oder Phenyllessigsäure und Methylbenzoat ($\Delta = 10$ Cal.), verständlich; die Gleichheit bei Methyl-

acetat und Äthylformiat ist dagegen wohl nur zufällig (Ergebnis einer Kompensation). Auch die Differenzen zwischen Alkoholen und mit ihnen isomeren Äthern sind hier zu nennen, z. B. bei den Paaren Äthylalkohol—Methylester ($\Delta = 8$ Cal.), n-Propylalkohol—Methyläthyläther ($\Delta = 11$ Cal.) und n-Butylalkohol—Äthyläther ($\Delta = 7$ Cal.).

Nach dem, was oben über den Einfluß von C—O-Bindungen gesagt wurde, entspricht es nur der Voraussicht, wenn sich bei isomeren Alkoholen, die sich durch die Stellung des Hydroxyls unterscheiden, die konstitutiven Unterschiede in der Bildungswärme bemerkbar machen. So wurden folgende Bildungswärmen (der flüssigen Alkohole) gemessen:

	n-Butylalkohol (prim.)	Isobutylalkohol (sec.)	Trimethylcarbinol (tert.)
	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH}_3$
W_B	72	74,5	81

Zusammenfassend kann man die Regel aufstellen, daß Isomerie ohne wesentlichen Einfluß auf die Bildungswärme ist, wenn der Bindungscharakter nicht verschieden ist, d. h. wenn die Molekel keine weitergehenden Änderungen erleidet als etwa beim Übergange von einem Isomeren der Paraffinreihe zum andern (man könnte das kurz „Paraffinisomerie“ nennen). In andern Fällen, also bei Stellungs- und Bindungswechsel, ist die Wirkung der Isomerie erkennbar, auch wenn der Bindungscharakter (einfache oder mehrfache Bindungen) unverändert bleibt.

r) Der Einfluß von Bindungscharakter und Struktur, insbesondere bei Isomeren.

Es war schon oben betont worden, daß sich, was ihre Bedeutung für den Wert der Bildungswärme angeht, einfache und mehrfache Kohlenstoffbindungen (und das gleiche gilt auch für die Bindung an andere Elemente) in keine quantitative Beziehung bringen lassen. Nur soviel ist sicher, daß einer Doppelbindung ($\text{C}=\text{C}$) eine viel kleinere Bildungswärme zukommt als einer einfachen, und daß das in noch weit höherem Grade für eine dreifache Bindung ($\text{C}\equiv\text{C}$) zutrifft. Man kann eine doppelte und erst recht eine dreifache Bindung zwischen Kohlenstoffatomen geradezu als Ort einer Energiespeicherung ansehen; denn die Bildungswärme derartiger Stoffe ist, soweit die niederen Glieder in Frage kommen, negativ, und zwar bei den Stoffen der Acetylenreihe sogar mit recht großen absoluten Beträgen.

Es liegt sehr nahe, diesen Überschuß an Energie, den derartige Stoffe gegenüber den gesättigten Derivaten, ja sogar gegenüber den freien Elementen zeigen, mit ihrem ganzen chemischen Verhalten in Verbindung zu bringen. Dieses ist ja bei den aliphatischen ungesättigten Substanzen charakterisiert durch ihre Neigung, sich durch Addition geeigneter Elemente und Verbindungen in Derivate der Paraffinreihe umzuwandeln. In der Acetylenreihe sehen wir überdies die Eigenschaft der Explosivität, die auf einen bedeutenden Energieüberschuß über den der Zerfallsprodukte schließen läßt. Man geht gewiß nicht fehl, diese Eigenschaft als sozusagen handgreiflichen Ausdruck einer beträchtlichen Energiespeicherung anzusprechen. Angesichts der Größe der hier in Frage kommenden Energiedifferenzen braucht man auch kein Bedenken zu tragen, die Richtung der Reaktionstendenz mit derjenigen des Gesamtenergiegefälles zu iden-

tifizieren, und die Freiwilligkeit und Leichtigkeit, mit der die angedeuteten Reaktionen tatsächlich erfolgen, läßt ja diese Schlußweise völlig berechtigt erscheinen. Man kann den Zustand, in dem sich die Stoffe mit mehrfachen Kohlenstoffbindungen befinden, als eine Art (chemischen) Spannungszustand auffassen, und die Reaktionen, die sich an ihnen vollziehen, als Mittel zum Ausgleich dieser Spannung.

Es ist nun interessant, daß man auf Grund gewisser mechanischer Vorstellungen stereochemischer Art zu Folgerungen gelangt ist, die durch das Verhalten der betreffenden Verbindungen anscheinend aufs beste bestätigt werden. Es handelt sich um die Frage der Stabilität bzw. Labilität „cyclischer Verkettungen“, und tatsächlich offenbart sich die Verschiedenheit, welche die Theorie für „Ringgebilde“ mit verschiedener Anzahl von Kohlenstoffatomen als Gliedern der Kette voraussehen läßt, in der verschiedenen Neigung zur Aufgabe der Ringstruktur.

Faßt man die Doppelbindung als niedrigstes Glied der Kohlenstoffringe auf, so fügen sich die an solchen Substanzen zu beobachtenden Erscheinungen recht gut in den Rahmen der genannten Anschauung, die den Kern der „Spannungstheorie“ von BAEYER bildet. Doch kann auf diese Dinge hier nicht näher eingegangen werden. Es sei vielmehr auf die Affinitätslehre verwiesen, in der sie ihren Platz finden werden.

Hier sei nur noch erwähnt, daß thermochemische Messungen, soweit es das noch sehr lückenhafte Material zu beurteilen gestattet, die aus rein chemischen Beobachtungen gezogenen Schlüsse zu bestätigen scheinen, insofern als ein Parallelismus zwischen Energiespeicherung (ausgedrückt durch Verringerung der Bildungswärme) und Reaktionstendenz in Erscheinung tritt.⁸⁶⁵

Unter diesen Umständen kann es nicht überraschen, wenn die Bildungswärme recht verschieden ausfällt, je nachdem, ob Verbindungen mit offener Kette, oder solche mit Ringschluß in Betracht gezogen werden. Außerdem kommt es natürlich bei ungesättigten Verbindungen auch sehr darauf an, ob doppelte oder dreifache Bindungen vorhanden sind, so daß sich z. B. nicht etwa zwei dreifache Bindungen thermochemisch gleich verhalten mit drei Doppelbindungen. Gleichzeitig zeigen sich in der Abhängigkeit der Bildungswärme von dem Orte der mehrfachen Bindungen deutlich konstitutive Einflüsse.

Das Zusammenwirken verschiedener solcher Momente lassen die folgenden Beispiele erkennen.

Stoff	Formel	Struktur	W_V	W_B
Propylen	C_3H_6	$CH_2 \cdot CH : CH_2$	493	— 8
Trimethylen	"	$CH_2 - CH_2$ 	506	— 21
Dipropargyl	C_6H_6	$CH : C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : CH$	854	— 86
Dimethyldiacetylen	"	$CH_3 \cdot C : C \cdot C : C \cdot CH_3$	ca. 858	— 90
Benzol	"		788	— 20

⁸⁶⁵ Neuere Untersuchungen (W. A. ROTH und G. J. ÖSTLING, Berichte 46, 309 (1913)) lassen jedoch erkennen, daß einer einwandfreien Vergleichung der Energieinhalte bei verschiedenem Bindungstypus gerade bei Ringsystemen recht große Schwierigkeiten entgegenstehen.

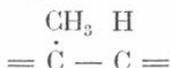
Fällen unter Wahrung der Gesamtzahl der mehrfachen und einfachen Bindungen.

Am eingehendsten untersucht und am besten bekannt ist das thermochemische Verhalten von Stoffen, die mehr als eine Doppelbindung enthalten.

Hier verlangt die auf den Kohlenstoff bezügliche neuere Valenztheorie (Annahme von Partialvalenzen nach J. THIELE), von der weiter unten noch ausführlich die Rede sein wird, daß einer bestimmten Anordnung zweier Doppelbindungen, sei es zwischen zwei Kohlenstoffatomen, sei es zwischen einem Kohlenstoffatom und einem andern Atom, ein relativ geringer Energieinhalt bzw. relativ große Stabilität entspricht. Es ist das diejenige Stellung, in der Doppelbindungen als „konjugiert“ bezeichnet werden; sie findet in dem Schema



ihren Ausdruck. Jede Verringerung oder Vergrößerung des gegenseitigen Abstandes der Doppelbindungen müßte sich danach in einer Erhöhung des Energieinhaltes (zunächst der freien, für die Reaktions-tendenz maßgebenden Energie, sodann aber — unter dem von uns stets gebrauchten Vorbehalte — auch der Gesamtenergie) zu erkennen geben. In der Tat liegen zahlreiche thermochemische Bestätigungen dieser Regel vor, und zwar sowohl für aliphatische wie für cyklische Doppelbindungs-paare, wie endlich auch für solche, die nur zur Hälfte einem Ringsystem angehören. Dabei zeigte sich auch, daß das Eintreten einer Methylgruppe an Stelle von Wasserstoff, also die Bildung der Verkettung



von der infolge „gestörter Konjugation“ eine Erhöhung des Energieinhaltes über den für die genannte Substitution sonst beobachteten normalen Betrag zu erwarten ist, sich wirklich thermochemisch nachweisbar zu erkennen gibt. Wir haben hier ein recht lehrreiches Beispiel dafür, wie die Doppelbindungen dahin wirken können, daß konstitutive Einflüsse deutlich in die Erscheinung treten, die bei lauter einfachen Bindungen unmerklich bleiben.

Einige wichtige Fälle⁸⁶⁸ sind in der folgenden Tabelle vereinigt.

(K = Konjugation; k K = keine Konjugation; g K = gestörte Konjugation.)

Charakter der Bindung	Stoff	Formel	Struktur	W _V	W _B
K	Mesityloxyd	C ₆ H ₁₀ O	CH ₃ -C-C=C < (CH ₃) ₂ H O	847	56
k K	Äthylallylketon	C ₆ H ₁₀ O	CH ₃ -CH ₂ -C-CH ₂ -CH=CH ₂ O	857	46
	Allylaceton	"	CH ₃ -C-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂ O	857	46

⁸⁶⁸ K. AUWERS und W. A. ROTH, Ann. d. Chem. 373, 239 (1910); K. AUWERS, W. A. ROTH und F. EISENLOHR, Ann. d. Chem. 373, 267 (1910); 385, 102 (1911); W. A. ROTH, Z. f. Elektrochem. 16, 654 (1910); 17, 789 (1911).

umfassendere quantitative Beziehungen zwischen Energieinhalt und Konstitution ergeben werden.

427. Fortsetzung. II. Einige sonstige Reaktionswärmen.

a) Umwandlungswärmen.

Im vorstehenden Abschnitte war auf die Schwierigkeiten hingewiesen worden, denen die direkte Messung von Gesamtenergiedifferenzen auf organischem Gebiete im allgemeinen begegnet. Bei anorganischen Stoffen ließe sich vielfach eine solche Bestimmung direkt durchführen, wenn man bei Temperaturen, bei denen derartige Reaktionen mit gerade geeigneter Schnelligkeit ablaufen, bequem calorimetrisch arbeiten könnte. Das trifft aber ebenfalls nur relativ selten zu, so daß auch hier in der Regel indirekte Methoden angewandt werden müssen.

Besondere Erwähnung verdient hier die Methode, die Umwandlungswärme aus der latenten Wärme des arbeitliefernden Prozesses zu ermitteln. Wenn wir uns an die mehrfach benutzte Gleichung

$$U = A - Q$$

erinnern, sowie an die weitere Beziehung, daß bei isothermem und reversiblen Verlauf

$$Q = T \cdot \frac{dA}{dT}$$

ist, so werden wir erkennen, daß eine Bestimmung des Wertes von $\frac{dA}{dT}$ ein Mittel sein muß, bei Erfüllung der genannten Bedingungen Q und damit, wenn A bekannt ist, auch U zu finden. Insbesondere ist für $A=0$, d. h. für den Gleichgewichtszustand, $U = -Q$, d. h. es ist dann die latente Wärme (numerisch) identisch mit der Änderung der Gesamtenergie.

$\frac{dA}{dT}$ kann auf verschiedene Weise abgeleitet werden, z. B. aus dem Temperaturkoeffizienten elektromotorischer Kräfte, aus Dampfdruckkurven oder auch aus der Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur durch den Druck. Als Beispiele können die folgenden beiden Fälle dienen.

1. Die Umwandlung von weißem Zinn in graues läßt sich in einer galvanischen Kette (praktisch reversibel) isotherm durchführen.

Dabei fand sich⁸⁷⁰ $\frac{dE}{dT} = -0,000084 \frac{\text{Volt}}{^\circ\text{C}}$. Daraus berechnet sich

$$\text{für die Umwandlungstemperatur (19}^\circ\text{)} \quad U = -Q = -T \cdot \frac{dA}{dT} =$$

$292 \cdot 2 \cdot 96540 \cdot 0,000084 \text{ Voltcoulombs} = 1,13 \text{ Cal. pro g-Atom}$
 oder $9,5 \text{ cal. pro Gramm Zinn}$. Dieses Quantum Energie wird also bei der Umwandlungstemperatur abgegeben, wenn sich weißes Zinn in graues verwandelt.

2. Wenn monosymmetrischer Schwefel in rhombischen übergeht (was bei Atmosphärendruck unterhalb $95,6^\circ$ freiwillig erfolgt), erfährt die freie Energie eine Änderung um einen Betrag, der sich auf zwei verschiedenen Wegen berechnen läßt. Unter

⁸⁷⁰ JUL. MEYER, Verh. d. Ges. d. Naturf. und Ärzte 1905, II, 1, S. 95. $A = E \cdot 2F$, worin $2F$ die bei der elektromotorischen Betätigung von 1 g-Atom Zinn umgesetzte Elektrizitätsmenge, E die elektromotorische Kraft ist (s. weiter unten im Abschnitt „Elektrochemie“).

Gleichgewichtsbedingungen ist diese Änderung gleich Null, die latente Wärme dann also gleich der Umwandlungswärme, mithin letztere aus dem Temperaturkoeffizienten $\frac{dA}{dT}$ ohne weiteres berechenbar. Wir führen solche Rechnungen einerseits für die Umwandlungstemperatur, anderseits für eine tiefere Temperatur durch und bedienen uns dazu im ersten Falle des Druckkoeffizienten der Gleichgewichtstemperatur bzw. des Temperaturkoeffizienten des Gleichgewichtsdruckes, im zweiten dagegen der Dampfdruckbeziehungen.

- a) Bestimmung von U aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes. Wie uns bekannt ist, gehört zum Gleichgewicht polymorpher Formen ein bestimmter Gleichgewichtsdruck.

Wir wenden hierauf nunmehr die im Kapitel 413 erörterten Beziehungen an und gelangen so zu der Gleichung

$$U = A - Q = A - T \cdot \frac{dA}{dT}$$

bzw., da wir in Fällen, wie dem vorliegenden, bei gewöhnlichem Druck A gegenüber Q vernachlässigen dürfen (vgl. S. 846), zu der weiteren Gleichung

$$U = -Q = -T \cdot \frac{dA}{dT}.$$

Nun ist das Gleichgewicht hier dadurch bedingt, daß die dem System (Schwefel_{monos.} + Schwefel_{rhomb.}) bei der gegebenen Temperatur innewohnende Reaktionstendenz gerade kompensiert wird durch den auf dem System lastenden äußeren Druck. Die vom System gegen diesen Druck bei einer (virtuellen) Systemänderung zu leistende Arbeit ist demnach ein Maß für die dabei erfolgende Verminderung der freien Energie (maximale Arbeitsleistung) des Systems selbst. Folglich ist der Temperaturkoeffizient jener Arbeit, immer Gleichgewicht vorausgesetzt, zugleich der Temperaturkoeffizient der Arbeitsfähigkeit unseres Systems, den wir zur Berechnung von Q und damit (unter Vernachlässigung des relativ kleinen Wertes von A) von U brauchen. Er ergibt sich aus der Beobachtung⁸⁷¹, daß der Umwandlungspunkt durch eine Druckerhöhung von $\frac{26,8}{1,033} = 25,9$ Atmosphären um 1° erhöht wird, und daß ferner die Volumendifferenz, die bei der Umwandlung von 1 g monosymmetrischen Schwefels in rhombischen eintritt, bei der Umwandlungstemperatur $-0,013$ ccm beträgt, zu

$$\frac{dA}{dT} = \frac{-0,013 \cdot 25,9 \text{ Literatm.}}{1000 \text{ C}^\circ} = \frac{-0,013 \cdot 25,9 \cdot 24,19 \text{ cal.}}{1000 \text{ C}^\circ};$$

mithin ist

$$Q = T \cdot \frac{dA}{dT} = \frac{(273 + 95,6) \cdot (-0,013) \cdot 25,9 \cdot 24,19}{1000} \text{ cal.} = -3,01 \text{ cal.}$$

⁸⁷¹ G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig, Barth, 1903), S. 274.

Das bedeutet also, daß die Umwandlung von 1 g monosymmetrischen Schwefels in rhombischen bei der Umwandlungstemperatur von einer Wärmeentwicklung von rund 3 cal. begleitet ist (der Wärmestrom ist negativ gerichtet, wenn er aus dem System austritt: exothermischer Vorgang).

Für U ergibt sich dann

$$U = A - Q = \frac{-0,013 \cdot 24,19}{1000} + 3,01 = -0,0003 + 3,01 \text{ cal.}$$

d. h. sehr nahe

$$U = -Q = +3,01 \text{ cal.}$$

- b) Herleitung des Wertes von U aus Dampfdruckbeziehungen. Bei Abwesenheit fremder Stoffe, d. h. unter dem eigenen Dampfdruck, herrscht in dem soeben betrachteten System Gleichgewicht bei einer einzigen, ganz bestimmten Temperatur, die (wie leicht einzusehen ist) sehr nahe an der für Atmosphärendruck geltenden liegt (rund $0,04^\circ$ tiefer).

In diesem Zustande ist also unser System arbeitsunfähig. Das entspricht der Gleichheit des Dampfdruckes beider Formen in diesem Umwandlungspunkte (dem „natürlichen“). In der Differenz der Dampfdrucke bei anderen Temperaturen wird sich also die Arbeitsfähigkeit des Systems ausprägen. Hierauf läßt sich ebenfalls eine Bestimmung von U gründen.

Wir haben wieder

$$U = A - T \cdot \frac{dA}{dT},$$

worin A bei der (natürlichen) Umwandlungstemperatur gleich Null zu setzen ist. Nun kann man sich die Arbeitsfähigkeit des Systems in folgender Weise ausgenutzt denken.

Man führt unterhalb $95,6^\circ$ den monosymmetrischen Schwefel mit dem höheren Dampfdrucke p_m isotherm in Dampf über, wobei im besten Falle eine Arbeit von

$$A_1 = p_m \cdot \Delta v = p_m (v_g - v_{fm})$$

gewonnen werden kann. Dann dilatiert man, ebenfalls isotherm, diesen Dampf bis zur Konzentration des mit dem rhombischen Schwefel (Dampfdruck = p_r) im Gleichgewicht stehenden Dampfes und gewinnt dabei als Maximum die Arbeit

$$A_2 = RT \ln \frac{p_m}{p_r},$$

wenn 1 Mol der Substanz angewandt wird. Hierauf erfolgt die Kondensation zu rhombischem Schwefel bei der gleichen Temperatur unter dem Drucke p_r , welche die Arbeit

$$A_3 = p_r \cdot \Delta' v = p_r (v'_g - v_{fr})$$

erfordert. Nun kann man aber die Volumina der beiden festen Formen, v_{fm} und v_{fr} , neben v_g bzw. v'_g vollkommen vernachlässigen. Berücksichtigt man dann die Beziehung

$$p \cdot v = RT = \text{konst.},$$

so resultiert

$$A_1 = A_3,$$

und es bleibt als maximale Arbeit unseres ganzen Prozesses

$$A_1 + A_2 - A_3 = A_2 = RT \ln \frac{p_m}{p_r}.$$

Wir setzen nunmehr diesen Wert für A in die allgemeine Gleichung ein und erhalten dann

$$U = A - T \cdot \frac{dA}{dT} = RT \ln \frac{p_m}{p_r} - T \cdot \frac{\left(RT \ln \frac{p_m}{p_r} \right)}{dT}.$$

Das geeignet umzuformende zweite Glied ergibt, da T hier als Konstante zu behandeln ist,

$$\frac{T d \left(RT \ln \frac{p_m}{p_r} \right)}{dT} = RT^2 \cdot \frac{d \left(\ln p_m - \ln p_r \right)}{dT}.$$

Den Differentialquotienten kann man aus Dampfdruckmessungen entnehmen. Lügen solche für die Umwandlungstemperatur vor, so erhielte man sogleich

$$U = -RT^2 \cdot \frac{d \left(\ln p_m - \ln p_r \right)}{dT},$$

weil ja im Umwandlungspunkte $p_m = p_r$, also $RT \ln \frac{p_m}{p_r} = 0$ wird. Solche Daten sind aber nicht vorhanden. Dagegen lassen sich Messungen⁸⁷² bei tieferen Temperaturen verwerten. Zwar handelt es sich ebenfalls nicht um die Bestimmung von Dampfdrucken, sondern von Löslichkeiten. Aber da wir diese Größen einander proportional setzen können, wenn die Dämpfe der beiden Stoffe, wie hier, identisch sind, so haben wir in den Löslichkeitskurven zugleich ein Bild der Dampfdruckkurven, nur in verändertem Maßstabe.

Es wurden gefunden in je 10 ccm Chloroform Gramm Schwefel:

Temp.	mon.	rhomb.	$\frac{\text{mon.}}{\text{rhomb.}}$
0°	0,1101	0,0788	1,40
15,5°	0,1658	0,1253	1,33
40,0°	0,29	0,24	1,2 .

Trägt man diese Löslichkeitswerte als Funktion der Temperatur in ein Koordinatensystem ein, so wird zwischen 0° und 15,5° ein nahezu linearer Verlauf beider Löslichkeits- (und damit auch Dampfdruck-) Kurven wahrscheinlich. Wir können also zwischen 0° und 15,5° $\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{dp}{dT}$ setzen

und für die mittlere Temperatur 8° das Verhältnis $\frac{\text{mon.}}{\text{rhomb.}} = 1,365$

annehmen, sowie $\frac{d \frac{\text{mon.}}{\text{rhomb.}}}{dT} = \frac{\Delta \frac{\text{mon.}}{\text{rhomb.}}}{\Delta T} = \frac{-0,07}{15,5}$ einführen. Wir

⁸⁷² J. N. BRÖNSTED, Z. f. physik. Chem. 55, 379 (1906).

erinnern uns weiterhin, daß $d \ln x = \frac{1}{x} \cdot dx$ ist, also

$$\frac{d(\ln p_m - \ln p_r)}{dT} = \frac{d\left(\ln \frac{p_m}{p_r}\right)}{dT} = \frac{1}{\frac{p_m}{p_r}} \cdot \frac{d \frac{p_m}{p_r}}{dT} = \frac{1}{1,365} \cdot \frac{-0,07}{15,5}$$

Daraus folgt dann

$$Q = -RT^2 \cdot \frac{d \ln \frac{p_m}{p_r}}{dT} = 1,985 \cdot (273 + 8)^2 \cdot \frac{1}{1,365} \cdot \frac{0,07}{15,5} = 523 \text{ cal.}$$

für 1 Mol Umsatz. Da das Molekulargewicht des Schwefeldampfes (wie des gelösten Schwefels) in unserem Falle auf die Formel S_8 stimmt, so folgt für 1 g Schwefel eine latente Wärme von $\frac{523}{8 \cdot 32,07} = 2,04 \text{ cal.}$

Hierzu kommt noch der Betrag von A, der sich nach der obigen Erörterung zu $RT \cdot \ln \frac{p_m}{p_r} = 1,985 \cdot 281 \cdot \ln 1,365$ für 1 Mol oder $\frac{1}{8 \cdot 32,07}$ davon für 1 g Schwefel berechnet. Dieser letztere Wert ist gleich 0,68 cal. Wir erhalten also endlich

$$U = A - Q = 0,68 + 2,04 = 2,72 \text{ cal. bei } 8^\circ.$$

c) Direkte Bestimmung und Umrechnung auf andere Temperaturen mit Hilfe der Wärmekapazitäten. Ist U bei irgendeiner Temperatur direkt gemessen worden, so kann man seinen Wert bei anderen Temperaturen nach der von uns schon mehrfach benutzten Gleichung

$$\frac{dU}{dT} = c - c'$$

berechnen.

Bei 0° fand BRÖNSTED (l. c.) $U = 2,40 \text{ cal.}$ Nimmt man $c - c'$ als unabhängig von der Temperatur an und setzt dafür mit A. WIGAND⁸⁷³ 0,008 cal., so erhalte man für 8° $U = 2,46 \text{ cal.}$ und für $95,6^\circ$ $U = 3,16$.

Wenn man die nach a) und c) gefundenen Werte für U bei Umwandlungstemperatur, nämlich 3,01 und 3,16 cal., vergleicht, so wird man angesichts der unvermeidlichen Versuchsfehler und gewisser Vernachlässigungen die Übereinstimmung recht gut finden müssen; ebenso paßt der für 8° berechnete Wert genügend zu den übrigen.

In der folgenden Tabelle ist eine Reihe von Umwandlungswärmen, die fast durchweg indirekt, meist aus der Differenz von größeren Reaktionswärmern, bestimmt worden sind, aufgeführt.⁸⁷⁴

Positive Wärmetönung bedeutet, wie immer, exothermische Reaktion.

⁸⁷³ Ann. d. Phys. [4] 22, 64 (1906).

⁸⁷⁴ Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, S. 846 u. f.

Umwandlungswärmen.

(Cal. pro g-Atom der Elemente, pro g-Formelgewicht der Verbindungen.)

Reaktion	Temp.	U	Autor
$S_{\text{monos.}} \rightarrow S_{\text{rhomb.}}$	0°	0,077	BRÖNSTED
"	95,6°	0,081	REICHER
"	"	0,086	TAMMANN
"	—	0,105	KRUYT
$Se_{\text{amorph}} \rightarrow Se_{\text{krist.}}$	—	1,2 — 1,8	verschiedene Autoren
$P_{\text{weiß}} \rightarrow P_{\text{rot}}$	—	3,7 — 4,2	GIRAN, nach versch. Methoden
$C_{\text{Diam.}} \rightarrow C_{\text{Graph.}}$	Z.-T.	ca. 0,1	ROTH ⁸⁷⁵
$C_{\text{amorph}} \rightarrow C_{\text{Diam.}}$	—	3,3	BERTHELOT UND PETIT
$Sb_{\text{explosiv}} \rightarrow Sb_{\text{gewöhnl.}}$	—	2,3	COHEN UND STRENGERS
$Sn_{\text{weiß}} \rightarrow Sn_{\text{grau}}$	19°	1,13	J. MEYER
$HgS_{\text{schwarz, amorph}} \rightarrow HgS_{\text{rot, krist.}}$	—	0,3	VARET
$AgJ_{\text{reg.}} \rightarrow AgJ_{\text{hexag.}}$	150°	1,6	MALLARD UND LE CHATELIER
$CaCO_3_{\text{Aragon.}} \rightarrow CaCO_3_{\text{Calcit}}$	—	{ + 0,4 — 0,3	FOOTE BERTHELOT
Ammoniumcyanat \rightarrow Harnstoff	—	8,3	BERTHELOT
Cyansäure _(f) \rightarrow Cyanursäure _(f)	—	30,4	LEMOULT
Maleinsäure _(cis) \rightarrow Fumarsäure _(trans)	—	ca. 7	verschiedene Autoren
Allozimsäure _(cis) \rightarrow Zimtsäure _(trans)	—	> 6	ROTH
Opinoximsäureanhydrid \rightarrow Hemipinimid	—	51	ROTH

Überblickt man das in der Tabelle enthaltene Material, so fällt die außerordentlich große Verschiedenheit der bei den zusammengestellten Reaktionen frei werdenden Energiebeträge auf. Bei den größten Werten (letzte und viertletzte Reaktion) wird die Größe des Energieverlustes schon äußerlich durch die explosionsartige Heftigkeit des Vorganges kenntlich. In anderen Fällen haben wir Reaktionen, die trotz relativ großen Energieumsatzes doch so träge verlaufen, daß ihre Wärmetönung nicht direkt gemessen werden kann (z. B. beim Zinn), während im Gegensatz dazu die kaum energiespendende Umwandlung des Schwefels bei 0° bequem calorimetrisch gemessen werden kann. Wir sehen also, daß die Reaktionswärme allein noch nicht in allen Fällen einen Anhalt für die Reaktions-tendenz gibt. Nun hängt ja die Reaktionsgeschwindigkeit außer von der Reaktionstendenz allerdings noch von dem nicht auswertbaren „chemischen Widerstand“ ab. Aber es fehlt doch auch nicht an Beispielen, die

⁸⁷⁵ Berichte d. d. Chem. Ges. 46, 910 (1913).

mit aller Deutlichkeit verschiedene Richtung von Reaktionswärme und Reaktionstendenz erkennen lassen. Vom Schwefel war schon oben die Rede. Auch das Zinn gehört trotz seiner relativ großen Wärmetönung hierher; denn oberhalb 19° ist die Umwandlungswärme (U für 1 g), da $c_{\text{weiß}} - c_{\text{grau}} = +0,04$ ist⁸⁷⁶, noch größer als 9,5 cal., und trotzdem verläuft die Reaktion dann in umgekehrtem Sinne. Analoges ist in anderen Fällen zu erwarten, wenn Umwandlungspunkte existieren.

Daraus erhellt aufs deutlichste, daß Schlüsse aus der Reaktionswärme auf die Stabilität nur dann als sicher gelten können, wenn die Richtung der Reaktionstendenz nicht nur auf indirektem Wege, sondern auch auf direktem Wege ermittelt worden ist. Aber auch bei Gleichsinnigkeit von Gesamtenergiegefälle und Reaktionstendenz kann diese doch in einem solchen Grade von jenem abweichen, daß die Reaktionswärme als alleinige Grundlage quantitativ-energetischer Schlußfolgerungen kaum brauchbar erscheint.

b) Hydratationswärmen.

(Cal. pro g-Formelgewicht.)

Reaktion	Wärme
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	20,4
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$	3,4
$\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{BO}_3$	16,9
Essigsäureanhydrid + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2$ Essigsäure .	13,1
$\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{LiOH}$	14,4
$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH}$	35
$\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{KOH}$	42,1
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$	15,3
$\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sr(OH)}_2$	17,4
$\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2$	17,6
$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$	5,4
Oxalsäure + $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Oxalsäure $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.	6,5
$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,3
$\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,9
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,4
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.	12,9
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	5,5
$\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	21,8
$\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	32,9
$\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,4
$\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3,6
$\text{NaBr} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	4,3

Bei der Durchsicht der Tabelle fällt sogleich ins Auge, wieviel mehr Energie im allgemeinen frei wird, wenn sich Säureanhydride und Basenanhydride mit Wasser vereinigen, als wenn Salzhydrate entstehen. Dabei ist natürlich auch auf die Zahl der aufgenommenen Wassermolekeln Rücksicht zu nehmen, wenn man Vergleiche ziehen will. Fertig gebildete Säuren und Basen verhalten sich dagegen bei der Hydratbildung nicht prinzipiell anders als Salze. Es läßt sich aus diesem Be-

⁸⁷⁶ J. N. BRÖNSTED, Z. f. Elektrochem. 18, 714 (1912).

funde (unter dem üblichen Vorbehalt) der Schluß ziehen, daß die Bindung des Wassers durch Anhydride im gewöhnlichen chemischen Sinne zum mindesten als graduell verschieden von der durch Salze (in Form von „Hydratwasser“) anzusehen ist. Im Hinblick darauf muß es auffällig scheinen, daß die Bildung der Salpetersäure aus Anhydrid und Wasser so wenig Energie frei werden läßt. Das stimmt aber zu der Beobachtung⁸⁷⁷, daß Salpetersäure schon bei Zimmertemperatur merklich in Anhydrid und Wasser zerfallen ist. Auch hier also besteht ein gewisser Parallelismus zwischen Reaktionstendenz und Reaktionswärme.

Erwähnt sei noch, daß sich die Hydratationswärme aus der Dampfdruckkurve des Hydrats rechnerisch ableiten läßt. Es liegt ein Analogon zu den Beziehungen zwischen Verdampfungswärme und Dampfdruck bei Flüssigkeiten vor (vgl. S. 857). Wir kommen darauf weiter unten noch zurück.

c) Einige sonstige Reaktionswärmen.

(Cal. pro g-Formelgewicht.)

Reaktionen	Wärme	
Mg + 2 HCl · Aq → MgCl ₂ · Aq + H ₂	108	
Mn + 2 HCl · Aq → MnCl ₂ · Aq + H ₂	49	
Zn + 2 HCl · Aq → ZnCl ₂ · Aq + H ₂	34	
Fe + 2 HCl · Aq → FeCl ₂ · Aq + H ₂	21	
Cd + 2 HCl · Aq → CdCl ₂ · Aq + H ₂	18	
Ni + 2 HCl · Aq → NiCl ₂ · Aq + H ₂	16	
Sn + 2 HCl · Aq → SnCl ₂ · Aq + H ₂	3	
	W ₁	W ₂
Li + H ₂ O + Aq → LiOH · Aq + 1/2 H ₂	51	46
Na + H ₂ O + Aq → NaOH · Aq + 1/2 H ₂	44	34
K + H ₂ O + Aq → KOH · Aq + 1/2 H ₂	45	32
Rb + H ₂ O + Aq → RbOH · Aq + 1/2 H ₂	48	34
Cs + H ₂ O + Aq → CsOH · Aq + 1/2 H ₂	50	34

ohne
Lösungs-
wärme

Die im ersten Teil der vorstehenden Tabelle vereinigten Reaktionswärmen sind nach abnehmender Größe geordnet. Bei der Betrachtung der Reihenfolge, in der die mit verdünnter Salzsäure behandelten Metalle entsprechend dem Energieverluste bei dieser Reaktion stehen, fällt sogleich auf, daß es dieselbe Reihenfolge ist, die sich auch nach ihrer sonstigen chemischen Reaktivität ergibt. Sie deckt sich, wie wir im Kapitel „Elektrochemie“ noch sehen werden, durchaus mit der elektrolytischen Spannungsreihe im Sinne zunehmenden Edelgrades. Wir haben hier eine vollkommene Analogie zu den an der Hand der Tabelle auf S. 889 beschriebenen Verhältnissen bei den edleren Metallen.

Das Gegenstück dazu bildet der zweite Teil der Tabelle. Hier handelt es sich um die Einwirkung der Alkalimetalle auf Wasser. Es zeigt sich auch hier die sehr unbedeutende Abstufung der Reaktionswärmen (W₁), die uns schon in der Tabelle auf S. 886 aufgefallen war. Die Reaktion vollzieht sich nun in der Weise, daß das Metall mit Wasser zunächst Hydroxyd liefert, und dieses sich dann im überschüssigen Wasser löst. Wollen wir die Wärmetönung der ersten Reaktion erfahren, so müssen

⁸⁷⁷ F. W. KÜSTER und S. MÜNCH, Z. f. anorg. Chem. 43, 350 (1905).

wir also von der gesamten Reaktionswärme die Lösungswärme des wasserfreien Hydroxyds abziehen. Die so erhaltenen Werte sind mit W_2 bezeichnet. Sie zeigen sich in dieser Reihe vom Natrium bis zum Cäsium praktisch gleich; nur der Wert für Lithium fällt wieder, wie auch sonst, heraus. In W_2 haben wir also nunmehr den Energiebetrag, der für die Wärmeentwicklung bei der Reaktion des auf Wasser geworfenen Metalls an der Oberfläche maßgebend ist. Bekanntlich verhalten sich die Alkalimetalle schon dem Augenscheine nach dabei recht verschieden. Lithium reagiert ohne Entzündung, Natrium bei freier Bewegung ebenfalls, während es sich festgehalten, entzündet; beim Kalium, Rubidium und Cäsium erfolgt dagegen sofort Entflammung. Dieses Phänomen findet man in den Lehrbüchern häufig so erklärt, daß die erzeugte Wärme entweder genügt oder nicht genügt, um die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs (!) zu erreichen. Ein Blick auf unsere Tabelle lehrt aber, daß diese Erklärung zweifellos falsch ist. Denn die Reaktionswärmen (W_2) sind bei den Alkalimetallen (Lithium ausgenommen) praktisch gleich. Es müßte also die Erhitzung der Metallkugel von Metall zu Metall nur etwa in dem Maße langsamer vorgehen, wie die spezifischen Wärmen größer werden. Diese stehen aber im umgekehrten Verhältnis der Atomgewichte, d. h. bei Natrium und Kalium etwa im Verhältnis von 3:2, und es wäre danach zu erwarten, daß beim Natrium fast ebenso rasch wie beim Kalium Entzündung erfolgte, da diese im letzteren Falle spätestens nach wenigen Sekunden eintritt. Dabei müßte die mit steigender Temperatur zunehmende Abkühlung durch Strahlung sogar noch etwas ausgleichend wirken. Darin kann die Verschiedenheit im Verhalten also nicht begründet sein. Der wahre Grund ist wohl zweifellos der, daß nicht die Erreichung der Entzündungstemperatur des Wasserstoffs maßgebend ist, sondern die der Entzündungstemperatur des Alkalimetalls. Da diese aber beim Kalium tief (und noch tiefer bei Rubidium und Cäsium), bei Natrium — und noch mehr beim Lithium — sehr viel höher liegt, so ist es klar, daß sie bei der Reaktion der ersten drei Metalle sehr rasch, beim Natrium nur unter bestimmten günstigen Bedingungen, beim Lithium aber normalerweise überhaupt nicht erreicht wird. So zeigen denn die Ergebnisse der thermochemischen Forschung, daß die obengenannte, verbreitete Ansicht keine Existenzberechtigung mehr hat. Sie müßte auch schon wegen der Höhe der Entzündungstemperatur des Luft-Wasserstoffgemisches (rund 550°) als höchst unwahrscheinlich gelten, vor allem im Hinblick darauf, daß selbst Kalium sich schon wenig oberhalb Zimmertemperatur an der Luft entzündet. Maßgebend ist natürlich die niedrigste in Betracht kommende Entzündungstemperatur. Nicht ausgeschlossen ist freilich, daß auch die Bildung der entzündlichen Hydride dabei von Bedeutung ist.

428. Thermochemie der Lösungen. I. Lösungs- (Mischungs-) und Verdünnungswärmen. Der Lösungsvorgang ist im allgemeinen ein recht komplizierter Prozeß, und seine thermischen Äußerungen entstehen demgemäß durch Zusammenwirken verschiedener Reaktionswärmen. Wir können als Quelle der Energieänderung folgende Einzelvorgänge ins Auge fassen:

1. Arbeitsleistungen, herrührend aus der bei der Auflösung erfolgenden Volumänderung. Ihr Betrag bleibt minimal, wenn nicht gerade Gase an der Reaktion beteiligt sind, und verschwindet natürlich

- unter allen Umständen, falls Volumkonstanz gewahrt bleibt (bei luftdichtem Abschluß des Systems gegen die Umgebung);
2. Arbeitsleistungen anderer Art, wie osmotische Arbeit oder Arbeit, die auf der Ausnützung von Dampfdruckdifferenzen beruht. Ihr Betrag läßt sich unter gewissen Voraussetzungen berechnen.
 3. Nichtmechanische Systemänderungen. Hierher gehören:
 - a) Chemische Veränderungen, die der eine Stoff allein erleidet, wie Änderungen der Molekulargröße des zu Lösenden (z. B. Dissoziation, insbesondere elektrolytische).
 - b) Reaktionen zwischen beiden Komponenten, wie Hydratation (allgemein Solvatation).
 - c) Vorgänge, die einer „inneren Arbeitsleistung“ entsprechen und der Energieänderung bei der arbeitslosen Expansion nichtidealer Gase analog sind. Das trifft zu auf die Lösung fester Stoffe, deren Überführung in den Lösungszustand man als Überwindung des Zusammenhalts der Molekeln im Kristall auffassen und als dem Vorgange von Schmelzung und Verdampfung entsprechend betrachten kann. Auch in der Auflösung von Flüssigkeiten ist in diesem Sinne ein Analogon zur Verdampfung zu sehen.

Für gewöhnlich wird die Arbeitsfähigkeit des Systems beim Lösungsprozesse nicht ausgenutzt werden, so daß die unter 2. genannten Energiebeträge als Teil der Gesamtenergieänderung auftreten und von der gesamten Wärmetönung nicht zu trennen sind.

Trägt man der Solvatationswärme [3b]) durch vergleichende Bestimmungen mit Anhydriden und mit Hydraten (aus denen sich die auf S. 909 angegebenen Hydratationswärmen ergeben) Rechnung, so bleiben schließlich neben 2. nur noch die Energiebeträge 3a) und 3c) übrig.

In genügend verdünnten Lösungen darf man auch bei gelösten Stoffen, wie bei verdünnten Gasen, die Geltung der einfachen Gasgesetze annehmen (vgl. S. 241 u. ff.). Dann ergibt sich aber Unabhängigkeit des Gesamtenergieinhaltes von der Verdünnung (arbeitslose Expansion der Gase), und darum für die Energiedifferenzen unter 3c) der Wert Null und ebenso die Wärmetönung Null für Vorgänge nach 2. Es bleibt dann also die Reaktionswärme 3a) als einziger Grund von Wärmetönungen, die beim Zusatz von weiteren Mengen Lösungsmittel zu einer bereits stark verdünnten Lösung auftreten. Derartige Verdünnungswärmen sind also ein Kriterium und gleichzeitig ein Maß für chemische Veränderungen der genannten Art, die sich an gelösten Stoffen vollziehen. Sie sind von Bedeutung für die Erforschung der thermischen Wirkungen der elektrolytischer Dissoziation und können zur Berechnung der Dissoziationswärmen dienen, wenn man den Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und Verdünnung kennt.

Solche Reaktionswärmen sind in vielen Lösungswärmen fester Stoffe, Flüssigkeiten (bei letzteren auch Mischungswärmen genannt) und Gase enthalten, desgleichen natürlich in der Fällungs-(Präzipitations-)Wärme, die bei der Ausscheidung fester Stoffe aus Lösungen auftritt (identisch mit der negativen Lösungswärme).

Ist nach der chemischen Natur des Systems anzunehmen, daß von einer gewissen Verdünnung ab noch stärkere Verdünnung keine chemischen Änderungen in meßbarem Umfange mehr hervorrufen kann, und

ist auch Geltung der einfachen Gasgesetze zu erwarten, so müßte fortgesetzte Verdünnung mithin thermisch unwirksam sein. In der Tat findet man dieses Verhalten häufig wenigstens sehr annähernd. Es sind das diejenigen Verhältnisse, die wir in den oben mitgeteilten thermochemischen Tabellen durch ein besonderes Symbol, z. B. $\text{HCl} \cdot \text{Aq}$, angedeutet hatten.

Ein Eingehen auf den rechnerisch auswertbaren Zusammenhang zwischen der Verdünnungswärme und den Dampfdrücken würde hier zu weit führen. Ebenso sei nur kurz angedeutet, daß nach dem Gesetz der konstanten Wärmesummen die Lösungswärme einer flüssigen Substanz gleich der Summe von Verdampfungswärme und Lösungswärme des Dampfes, diejenige einer festen bei Schmelztemperatur gleich derselben Summe, noch vermehrt um die Schmelzwärme, sonst gleich der Summe von Sublimationswärme und Lösungswärme des Dampfes sein muß.

Es sei noch auf die verschiedenen Arten der Lösungswärme (vgl. S. 860) hingewiesen und betont, daß die gesamte (totale) Lösungswärme für Auflösung einer Substanz in sehr viel Lösungsmittel neben der für mäßige Verdünnung geltenden noch die Verdünnungswärme enthält.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung einiger Lösungswärmen. Die für Gase geltenden Werte sind bereits von dem Betrage der äußeren Arbeit befreit (es sind pro Mol $2T$ cal. abgezogen).

Lösungswärmen.

(Cal. pro Mol Substanz für Lösung in n Molen Wasser bei Zimmertemperatur.)

Stoff	n	Wärme
Chlorwasserstoff-Gas	2	10,79
	3	12,78
Bromwasserstoff-Gas	2	13,28
	3	15,33
Jodwasserstoff-Gas	2	11,96
	3	14,23
Schwefelsäure . .	1	6,75
	2	10,0
	4	12,8
Salpetersäure . .	1	3,31
	2	4,86
	4	6,39
Essigsäure . . .	1	— 0,152
	2	— 0,156
	4	— 0,111
KOH	250 ⁸⁷⁸	+ 13,3
$\text{KOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. .	170	— 0,03
KCl	100	— 4,4
K_2SO_4	400	— 6,4
KNO_3	200	— 8,5

⁸⁷⁸ Hier und in den folgenden Fällen ist in der Lösungswärme also auch noch die Verdünnungswärme enthalten.

Stoff	n	Wärme
NaCl	100	— 1,2
Na ₂ SO ₄	100	+ 0,4
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	400	— 18,8
NaNO ₃	200	— 5,0
Na ₂ CO ₃	400	+ 5,6
Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O	400	— 16,2
CaCl ₂	300	+ 17,4
CaCl ₂ · 6 H ₂ O	400	— 4,3
MgCl ₂	200	+ 35,5
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	400	+ 3,0
MgSO ₄	400	+ 20,3
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	400	— 3,8
FeCl ₃	1000	+ 32,7
FeCl ₃ · 6 H ₂ O	1200	+ 5,7
AgCl	sehr viel (ca. 10 ⁵)	— 15,9
PbCl ₂	1800	— 6,8
Rohrzucker	200	+ 1,13
Harnstoff	beliebig	+ 3,5

Verdünnungswärmen.

(Cal. pro Mol., wenn die Lösung in n Molen Wasser mit weiteren m Molen Wasser verdünnt wird.)

Stoff	n	m	Wärme
H ₂ SO ₄	2	2	+ 2,8
	"	5	4,9
	"	7	5,6
	"	17	6,9
	"	47	7,4
	"	97	7,6
	"	197	7,8
	"	797	8,5
"	1597	9,0	
HCl	3	2	+ 1,6
	"	7	2,8
	"	17	3,4
	"	47	3,8
	"	97	3,9
	"	297	4,0
HNO ₃	2	2	+ 1,5
	"	4	2,1
	"	8	2,4
	"	38	2,4
	"	78	2,4
	"	198	2,4

Stoff	n	m	Wärme
Essigsäure	2	2	+ 0,045
	"	6	0,154
	"	18	0,33
	"	48	0,43
	"	98	0,49
"	"	198	0,53
NH ₃	3,2	11,8	+ 0,32
	"	21,8	0,35
	"	46,8	0,37
Na OH	3	2	+ 2,13
	"	4	2,89
	"	6	3,09
	"	17	3,28
	"	22	3,26
	"	47	3,11
	"	97	3,00
"	197	2,94	
Na Cl	10	40	- 0,53
	"	90	- 0,65
	"	190	- 0,71
Ca Cl ₂	10	10	+ 1,64
	"	40	2,23
	"	90	2,34
	"	190	2,52
Rohrzucker	25	175	- 0,23

Die Betrachtung der Tabelle der Lösungswärmen lehrt, daß hier eine sehr große Mannigfaltigkeit vorhanden ist.

Auffallend groß sind die Werte bei den drei Halogenwasserstoffsäuren und bei Schwefelsäure. Überblickt man das Verhalten der festen Stoffe, so findet man nur da zum Teil erhebliche positive Werte, wo feste Hydrate bekannt sind, wie bei KOH, MgSO₄, CaCl₂, FeCl₃. In den anderen Fällen bleibt die Lösungswärme, falls sie positiv ist, nur gering; sehr häufig ist sie auch negativ und kann dann erhebliche Werte annehmen. Dasselbe Bild erhält man, wenn man anstatt der wasserfreien Verbindungen die Hydrate ins Auge faßt, ganz allgemein — mit Einschluß der oben genannten Stoffe. Es liegt also auf der Hand, daß deren auffälliges Verhalten lediglich durch das Eingehen der beträchtlichen Hydrationswärme in das Ergebnis bedingt ist. Darum ist der Schluß naheliegend, daß auch bei Säuren mit starker positiver Wärmetönung die Bildung von Hydraten eine wesentliche Rolle spiele, während z. B. die Salpetersäure danach keine nennenswerte Hydratbildung zeigen sollte. Eine solche Annahme läßt sich aber kaum mit Sicherheit kontrollieren. Einerseits ist allerdings ein Hydrat der Schwefelsäure, H₂SO₄·H₂O in festem Zustande bekannt, und auch als Flüssigkeit bleibt es wenigstens teilweise bestehen⁸⁷⁹; auch ist aus seinem praktisch vollkommenen Zerfall

⁸⁷⁹ R. KREMANN und R. EHRLICH, Monatshefte f. Chem. 28, 831 (1907).

beim Erwärmen auf 130° auf eine merkliche positive Wärmetönung bei seiner Bildung zu schließen. Andererseits gibt die Salpetersäure sogar zwei feste Hydrate, $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die allerdings schon beim Schmelzpunkte ($-18,5^{\circ}$ bzw. $-38,8^{\circ}$) deutlichen Zerfall zeigen⁸⁸⁰ und vielleicht bei Zimmertemperatur sehr weitgehend gespalten sind. Trotz aller Bemühungen, die Hydratbildung in Lösungen bei Zimmertemperatur zu messen, läßt sich etwas vollkommen Sicheres darüber noch nicht aussagen, und so kann man nur mit Vorsicht die Vermutung aussprechen, daß die große positive Wärmetönung bei der Schwefelsäure und den Halogenwasserstoffsäuren durch eine chemische Reaktion zwischen Gelöstem und Lösungsmittel bedingt ist, während im Falle der Salpetersäure eine solche Reaktion nicht — oder doch nicht in so bedeutendem Umfange — stattfindet, bzw., falls sie eintritt, nicht von so bedeutender Abnahme der Gesamtenergie begleitet ist.

Bei Elektrolyten, wie gerade auch den soeben genannten Säuren, kommt als weiteres Moment, das bei der Lösung thermische Effekte bedingen kann, die Ionenspaltung hinzu, die bei fortschreitender Verdünnung zunimmt und gemeinsam mit der einem Maximum zustrebenden Solvation (vgl. oben Kapitel 336) für die Erscheinung der Verdünnungswärme verantwortlich zu machen ist, soweit diese nicht etwa nur auf der Abweichung des Verhaltens der betreffenden gelösten Stoffe von dem eines idealen Gases beruht. Die Tabelle der Verdünnungswärmen läßt erkennen, daß diese Energieänderungen positives wie negatives Vorzeichen haben können und sich bald mit fortschreitender Verdünnung in demselben Sinne ändern, bald einen Stillstand oder auch schließlich wieder eine Änderung im umgekehrten Sinne zeigen. Beispiele dafür sind H_2SO_4 , NaCl , HNO_3 und NaOH . Allgemein sind die Verdünnungswärmen für dieselbe absolute Vermehrung der Lösungsmittelmenge um so kleiner, je größer bereits die Verdünnung ist. Hierin liegt eine gewisse Übereinstimmung mit dem Schema, nach dem sich die Ionisation, wenigstens bei stärkeren Elektrolyten, und wie anzunehmen ist, auch die Hydratation, ändert. Aus der Unabhängigkeit der Lösungswärme des Harnstoffs von der Verdünnung läßt sich ferner entnehmen, daß in diesem Falle die Verdünnungswärme praktisch gleich Null ist. Über die Beträge, welche die Ionisation zum thermischen Effekt des Lösungs- und Verdünnungsvorganges beisteuern kann, gibt das folgende Kapitel Auskunft.

429. Fortsetzung. II. Neutralisations- und Ionisationswärmen.

Zu den bestuntersuchten und wichtigsten Energieänderungen (U-Werten) bei Reaktionen in Lösung gehört die Neutralisationswärme, die bei der Salzbildung aus gelösten Säuren und Basen zu beobachten ist. Sie ist stets positiv, und zwar mit sehr erheblichem Betrage. Ihre Abhängigkeit von der Natur der angewandten Basen und Säuren geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor, die sich auf die Untersuchungen von J. THOMSEN⁸⁸¹ stützt. Die Konzentration, in der die zu vermischenden Lösungen angewandt wurden, betrug im allgemeinen 200 Mole Wasser auf 1 g-Äquivalent der Base wie der Säure; die Lösungen waren also 0,28 n. Nur bei den

⁸⁸⁰ F. W. KÜSTER und R. KREMAN, Z. f. anorg. Chem. 41, 23 (1904).

⁸⁸¹ Nach der Zusammenstellung in der „Systematischen Durchführung thermochemischer Untersuchungen“ (Stuttgart, Enke, 1906), S. 53 u. f.

Hydroxyden von Strontium und Calcium war wegen ihrer Schwerlöslichkeit eine höhere Verdünnung erforderlich; im ersteren Falle betrug die Konzentration 0,01 n, im zweiten rund 0,005 n. Die Fällungswärme des Bariumsulfats ist bei dem Ergebnis des Versuches mit Schwefelsäure und Baryt bereits abgezogen; beim Strontiumsulfat ist die Korrektur sehr klein, auch die Ausfällung unvollständig, so daß von einer Berücksichtigung abgesehen werden kann.

Neutralisationswärme der Säuren (Base : NaOH).

(Cal. pro Mol der Säure; Temp. 18—20°.)

Säure	Wärme	Säure	Wärme	Mittel
HF	16,27	H ₂ SO ₄ b) 1. Stufe	14,75	} 15,69
HCl	13,78	H ₂ SO ₄ 2. Stufe	16,62	
HBr	13,75	H ₂ SO ₃ 1. Stufe	15,87	} 14,48
HJ	13,68	H ₂ SO ₃ 2. Stufe	13,10	
HClO ₃ a)	13,76	H ₂ CO ₃ c) 1. Stufe	11,02	} 10,09
HNO ₃	13,68	H ₂ CO ₃ 2. Stufe	9,17	
HClO ₄	14,08	Oxalsäure d) 1. Stufe	13,84	} 14,14
HCN b)	2,77	Oxalsäure 2. Stufe	14,43	
Essigsäure	13,40	Bernsteinsäure . . . 1. Stufe	12,40	} 12,08
Monochloressigsäure	14,28	Bernsteinsäure . . . 2. Stufe	11,76	
Dichloressigsäure .	14,83	Phosphorsäure d) 1. Stufe	14,83	} 11,31
Trichloressigsäure .	13,92	Phosphorsäure . . . 2. Stufe	12,25	
		Phosphorsäure . . . 3. Stufe	6,95	

- a) Konzentration die Hälfte
 b) Konz. der Säure das Doppelte
 d) " " " " das Vierdrittelfache
 c) Konzentration kleiner als sonst.
- } der gewöhnlichen.

Neutralisationswärmen der Basen mit verschiedenen Säuren.

(Cal. pro g-Äquivalent der Base; Temp. 18—20°.)

Base	Wärme		
	mit H ₂ SO ₄	mit HCl	mit HNO ₃
LiOH	15,64	13,85	—
NaOH	15,69	13,74	13,68
KOH	15,64	13,75	13,72
Ba(OH) ₂	15,64	13,89	14,13
Sr(OH) ₂	15,35	13,82	—
Ca(OH) ₂	15,57	13,95	—
NH ₃ *	14,08	12,72	12,32
Methylamin*	—	13,12	—
Dimethylamin*	—	11,81	—
Trimethylamin*	10,54	8,74	—
Tetramethylammoniumhydroxyd .	15,52	13,75	—

* In wässriger Lösung, d. h. „hydratisiert“.

Wie man sieht, ist in der gewählten Verdünnung die Neutralisationswärme bei der Vereinigung einbasischer starker Säuren mit einsäurigen starken Basen praktisch konstant, etwa $13,7 \pm 0,1$ Cal. pro Grammäqui-

valent; nur die Überchlorsäure gibt einen ein wenig höheren Wert. Bei den schwächeren Säuren und Basen, namentlich auch den mehrwertigen, ergeben sich dagegen deutliche Unterschiede, und zwar finden bald Abweichungen nach oben, bald nach unten statt. Auch bei der Schwefelsäure übersteigt die Differenz gegen jenen Normalwert nicht unbedeutend die auf die zugehörige Volumvermehrung noch entfallende Verdünnungswärme. Ganz Analoges zeigt sich bei den verschiedenen Basen.

Die Übereinstimmung der Neutralisationswärmen bei starken Säuren und Basen und die individuellen Abweichungen von jenem Normalwerte bei schwächeren Vertretern dieser Stoffklassen erklärt sich ungezwungen, wenn man die Spaltungsverhältnisse berücksichtigt, die nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation (vgl. S. 104 u. f.) in den Lösungen der verschiedenen Stoffe herrschen. Hiervon wird noch weiter unten (im neunten Buche) die Rede sein. Hier sei nur soviel gesagt, daß sich aus den genannten Abweichungen Schlüsse auf den Wert der Wärmetönung ziehen lassen, die mit der Ionenspaltung der einzelnen Säuren und Basen verbunden ist. Das Ergebnis einer solchen Rechnung läßt sich in günstigen Fällen auf anderem Wege prüfen, nämlich auf Grund der Temperaturabhängigkeit der „Ionisationskonstante“ der Elektrolyte. Dabei hat sich herausgestellt, daß in der Tat die obengenannten Abweichungen, wenigstens bei schwächeren Elektrolyten, einfach auf der Superposition von Neutralisationswärme und Ionisationswärme beruhen.

Von der Wiedergabe umfangreicheren Materials soll hier abgesehen werden. Um nur ein Beispiel anzuführen, sei mitgeteilt, daß die Ionisationswärme des Cyanwasserstoffs, die sich aus der Neutralisationswärme (s. d. Tabelle) zu $- (13,7 - 2,77) = - 10,9$ Cal. ergibt, mit Hilfe der Temperaturveränderlichkeit der Stärke der Blausäure zu $- 10,05^{\circ}$ Cal. berechnet wurde. Die Übereinstimmung ist also recht befriedigend. Ähnlich ist es in den anderen Fällen. Nur bei starken Elektrolyten ist eine solche Kontrolle nicht möglich, weil hier von einer eigentlichen Dissoziationskonstante nicht die Rede sein kann, wie weiter unten noch zu besprechen sein wird.

Nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation ist die Neutralisation bei starken Basen und Säuren nichts anderes als die Vereinigung der Ionen des Wassers zu ungespaltenem Wasser. Daraus erklärt sich in höchst einfacher Weise die Konstanz der Neutralisationswärme in solchen Fällen. Aber auch noch ein anderes thermochemisches Phänomen findet auf diese Weise seine Deutung: die schon von Hess festgestellte Thermoneutralität der Salze, d. h. die Tatsache, daß sich bei der Vermischung von Lösungen neutraler Salze im allgemeinen keine (nennenswerten) Wärmetönungen zeigen. Das ist bei Salzen aus starken Säuren und Basen nach obigem ohne weiteres zu erwarten; daß es auch für Salze aus schwachen Säuren bzw. Basen gilt, erklärt sich aus der Beobachtung, daß alle Salze im allgemeinen starke Elektrolyte sind. Diese Tatsache ist der eigentliche Grund dafür, daß sich die Ionisationswärmen der schwachen Elektrolyte zur Neutralisationswärme der starken einfach addiert, d. h. die Spaltungsverhältnisse der Salze überhaupt keine Rolle zu spielen scheinen.

In konzentrierten Lösungen sind dagegen auch bei starken Säuren und Basen individuelle Abweichungen zu erwarten. Davon gibt die folgende kleine Zusammenstellung Rechenschaft.

Reaktion	Wärme	
	Konzentration : 2 n	Konzentration : 1 n
HCl (mit NaOH) .	13,92 } 16°	13,79 } 18°
HNO ₃ „ „ .	13,64 }	13,61 }

Säure und Lauge wurden in gleicher Konzentration angewandt.

Hier erscheint also die Differenz zwischen Salzsäure und Salpetersäure, die bei den Versuchen von THOMSEN nur 0,1 Cal. betrug, schon verdoppelt bei den 1 n- und verdreifacht bei den 2 n-Säuren. Das ist verständlich, da nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation die Ionenspaltung bei höheren Konzentrationen unvollständiger ist als bei niederen.

Die normale Neutralisationswärme von rund +13,7 Cal. pro g-Äquivalent ist demnach die negative Ionisationswärme des Wassers und muß sich, wie diejenige anderer (schwacher) Elektrolyte, aus der Temperaturveränderlichkeit der Dissoziationskonstante (s. weiter unten) des Wassers berechnen lassen. Auch in diesem Falle hat sich eine gute Übereinstimmung des berechneten Wertes mit dem aus dem Neutralisationsphänomen direkt hervorgehenden ergeben. Wir können also die Ionisationswärme des Wassers gleich -13,7 Cal. pro Mol setzen.

430. Thermochemie technisch und physiologisch wichtiger Substanzen.

I. Brennstoffe.

Für die Technik sind die Ergebnisse der Thermochemie von außerordentlicher Bedeutung. Sind doch, wie schon oben erwähnt, die Quelle der technischen Arbeitsleistung ganz überwiegend die Wärmekraftmaschinen, bei denen die einem Verbrennungsprozesse zwischen „Brennstoffen“ und Luftsauerstoff entstammende, als Wärme in die Erscheinung tretende Energie ausgenutzt wird. Es ist darum die Kenntnis der verfügbaren Energiebeträge zur Beurteilung der Ökonomie der technischen Energieverwertung von größtem Interesse. Grundlage ist natürlich die Bestimmung der Verbrennungswärme, die den Heizwert (Brennwert) von Heizstoffen (Brennstoffen) ergibt.

Von der bei der Verbrennung umgesetzten Energie wird jedoch stets nur ein relativ kleiner Teil in Arbeit verwandelt. Dies hat seinen Grund teils in den Energieverlusten durch Wärmeleitung und -strahlung und durch den Wärmehalt der in die Umgebung übertretenden Verbrennungsprodukte, teils darin, daß bei der Umsetzung von Wärme in Arbeit überhaupt niemals eine quantitative Ausnutzung erfolgt, vielmehr nur eine solche bis zu einem gewissen Bruchteil, der von dem vorhandenen Temperaturgefälle abhängt (siehe Kapitel 398). So beträgt denn bei Dampfmaschinen die geleistete Arbeit günstigstenfalls rund 16% der aufgewandten Verbrennungswärme, während die Explosionsmotoren, bei denen schon die höhere Arbeitstemperatur günstigere Bedingungen schafft, und die unvermeidlichen Verluste auch sonst geringer sind, die aufgewandte chemische Energie bis zu einigen dreißig Prozent ausnutzen. Bei den Motoren mit flüssigem Brennstoff ist natürlich die zur Verdampfung erforderliche Wärme zu berücksichtigen.

Bei der Anwendung thermochemischer Ergebnisse, die auf der Verbrennung von Heizstoffen im Calorimeter beruhen, auf die Verhältnisse der Technik ist dem Umstande Rechnung zu tragen, daß etwa entstehendes Wasser hier in der Regel dampfförmig bleibt, während im Calorimeter Kondensation erfolgt. An Stelle des calorimetrisch bestimmten „oberen“ Heizwertes ist also für technische Rechnungen der für Wasserdampf geltende „untere“ zu benutzen.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung von (unteren) Heizwerten für eine Anzahl von Brennstoffen, und zwar für feste, flüssige und gasförmige. Die Werte bedeuten bei den ersteren beiden Cal. auf 1 g, bei den gasförmigen Cal. auf 1 l. Überall ist die Substanz in dem Zustande, wie sie zur Verwendung kommt, genannt, also ohne Rücksicht auf Verunreinigungen (z. B. Aschegehalt der Kohlen, normale Feuchtigkeit usw.).

Heizwert von Brennstoffen.

Cal. pro g bzw. pro l (bei Gasen).

Koks (lufttrocken)	6,7—7,4	
Anthrazit (versch. Sorten)	7,5—8,1	
Steinkohlen	6,5—8,2	
	(ausnahmsweise auch tiefer)	
Braunkohlen	ca. 4—6	
Torf (lufttrocken)	3,0—4,8	
Holz (verschiedene Arten)	4,5 ± 0,1	
	Spez. Gewicht	
Spiritus	0,876—0,816	5,7—6,3
Benzin	0,716	10,36
Petroleum	0,789—0,796	10,30—10,35
Solaröl	0,825	10,00
Paraffinöl	0,880—0,920	9,80—9,84
Dieselmotorenöl	0,9094	9,75
„	0,8592	10,11
Automobilmotorenöl	—	9,80
Benzol	—	9,65
	Bestandteile	
Gichtgas	CO, CO ₂ , N ₂	ca. 0,75
Luftgas (Generatorgas)	CO, CO ₂ , N ₂ (etwas H ₂)	ca. 0,85
Kraftgas (Dowsongas, Sauggas)	CO, CO ₂ , H ₂ , N ₂	ca. 1,3
Wassergas	CO, H ₂ , CO ₂	ca. 2,6
Kokereigas }		ca. 4,5
Leuchtgas }	H ₂ , CO, CH ₄ usw.	5,2 (und mehr)
Acetylen		13,6
Wasserstoff		2,6
Kohlenoxyd		3,05

Vergleicht man den Heizwert der festen Brennstoffe, so zeigt sich so gleich, daß diejenigen, die beim Erhitzen nur wenig Wasser abgeben, also

die ersten drei, die größten Wärmemengen erzeugen, während die geologisch jüngeren Verkohlungsprodukte ähnlich dem frischen Holze durch ihren relativ geringen Heizwert auffallen. Das Wasser, das bei der trockenen Destillation dieser Brennstoffe reichlich entweicht, ist darin zum Teil sicherlich fertig gebildet vorhanden, entstammt aber zum andern Teil dem mit Kohlenstoff chemisch verbundenen Sauerstoff und Wasserstoff. Daß bei Substanzen solcher Art die Verbrennungswärme viel kleiner ausfällt, als bei sauerstofffreien Stoffen vergleichbarer Zusammensetzung, ist uns von der Besprechung des thermochemischen Verhaltens organischer Stoffe her bekannt.

Man kann nun auf Grund der Kenntnis des bei der Verbrennung gebildeten Wassers und des Sauerstoffgehaltes des Brennstoffes den Heizwert annähernd berechnen⁸⁸², wenn man annimmt, daß der Kohlenstoff und der Wasserstoff (letzterer jedoch nur soweit als er nicht durch den Sauerstoffgehalt bereits belegt ist) frei seien, und dementsprechend mit der Verbrennungswärme der freien Elemente rechnet. Es ist aber klar, daß diese Methode, bei der die Bildungswärmen der vorliegenden organischen Verbindungen nicht berücksichtigt werden, keine allgemeine Bedeutung haben kann. Bei einigen sauerstoffarmen Brennstoffen, z. B. Steinkohlen, liefert sie, wohl infolge zufälliger Kompensationen, immerhin brauchbare Ergebnisse.

Da mit dem Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff in festen Brennstoffen (abgesehen von dem an Sauerstoff gebundenen) auch der zur Oxydation verbrauchte Sauerstoff variiert, so läßt sich auch auf die Messung der Reduktionswirkung gegenüber geeigneten Metalloxyden eine indirekte „Heizwertbestimmung“ gründen, deren Anwendbarkeit natürlich den gleichen Beschränkungen unterliegt, wie die oben genannte Berechnung. Auf diese in der hüttenmännischen „Probierkunst“ angewandte Methode kann hier ebenfalls nicht näher eingegangen werden.

Zu einer kurzen Bemerkung fordert noch die Tabelle für flüssige Brennstoffe heraus. Zunächst erhellt daraus die große Minderwertigkeit des Spiritus als Heizmittel, was ja bei dem vorhandenen Sauerstoffgehalte auch gar nicht anders zu erwarten ist. Sodann zeigt sich, daß Benzol als Brennstoff hinter dem Petroleumbenzin und dem Petroleum zu stehen kommt. Die geringe Differenz wäre für seine Verwendung weniger hinderlich als der Umstand, daß eine vollkommene Verbrennung schwieriger ist als die der leichten Kohlenwasserstoffe aus Petroleum. Lästig ist auch der hohe Schmelzpunkt ($+5,5^{\circ}$), der zu einer Verdünnung mit Benzin usw. nötigt, wenn es sich um Verwendung bei niederen Temperaturen im Freien handelt (für Automobile, Flugzeuge).

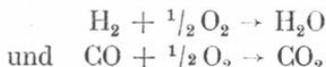
Was endlich die gasförmigen Brennstoffe angeht, so haben natürlich die mit indifferenten Gasen (vor allem Stickstoff) verunreinigten ersten drei Heizmittel die niedrigsten Heizwerte. Kokereigas und Leuchtgas verdanken ihre Überlegenheit über Wassergas, Wasserstoff und Kohlenoxyd dem Gehalte an Kohlenwasserstoffen, unter denen ja die ungesättigten besonders energiereich sind.

Bemerkenswert und in vollem Einklang mit der schon besprochenen Wirkung dreifacher Kohlenstoffbindungen ist der überaus hohe Heizwert des Acetylens. Die von diesem Gase bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff erzeugte Wärme verteilt sich zwar entsprechend der Gleichung

⁸⁸² Vgl. H. Ost, Chemische Technologie (7. Aufl.), S. 7 u. f.



auf drei Volumina dreiatmiger Gase, während beim Wasserstoff und beim Kohlenoxyd gemäß dem Reaktionsschema



nur je ein Volum solcher Produkte entsteht. Jedoch ist die Verbrennungswärme so bedeutend, daß gleichwohl eine sehr viel höhere Temperatur resultiert, wenn man ein Gebläse mit Acetylen und Sauerstoff im Äquivalenzverhältnis speist, als wenn man gewöhnliches oder Kohlenoxyd-Knallgas anwendet. Die spezifische Wärme des Kohlendioxyds ist etwas höher als die des Wasserdampfes, desgleichen die Dissoziation bei hohen Temperaturen größer⁸⁸³; daher kommt es, daß die Flamme des Kohlenoxydknallgas-Gebläses um etwa 200° kälter ist, als die aus Wasserstoff und Sauerstoff gebildete. Nach neueren Untersuchungen⁸⁸⁴ sind die Temperaturen der genannten Flammen etwa folgende:

Kohlenoxyd + Sauerstoff:	ca. 2600°
Wasserstoff + Sauerstoff:	2800—2900°
Acetylen + Sauerstoff:	> 3000°.

II. Explosivstoffe.

Von den Explosivstoffen und ihrer Energieabgabe war schon oben (S. 574) die Rede. Es ist also ein näheres Eingehen auf ihre Natur und Wirksamkeit an dieser Stelle überflüssig, und es möge nur noch eine kurze Zusammenstellung des bei der Explosion von je 1 g frei werdenden Energiequantums in (kg-)Cal. folgen. Die Angaben beziehen sich auf Bildung von Wasserdampf.

Explosionswärme von Explosivstoffen.

(Cal. pro g.)

Sprenggelatine (93 % Nitroglycerin, 7 % Kollodiumwolle)	1,52
Nitroglycerin	1,45
Nitroglycerinschießpulver (30—20 % Nitroglycerin, 70—80 % Kollodiumwolle)	1,10
Gurdynamit (75 % Nitroglycerin)	1,09
Schießbaumwolle (13,4 % N)	1,05
Schießwollpulver (12,5—13,4 % N, mit Alkohol-Äther gelatiniert)	0,80—0,95
Pikrinsäure	0,80
Schwarzpulver	0,60—0,70
Roburit (Sicherheitssprengstoff, hauptsächlich Ammoniumnitrat und Dinitrobenzol oder Trinitrotoluol)	0,61
Knallquecksilber	0,40.

Wie man sieht, ist die Wärmeentwicklung keineswegs das allein Maßgebende; es kommt vielmehr, wie ja schon oben betont wurde, bei

⁸⁸³ Vgl. S. 575 und 566.

⁸⁸⁴ F. HABER und H. J. HODSMAN, Z. f. physik. Chem. 67, 343 (1909).

der Heftigkeit der Wirkung sehr wesentlich auch auf die Schnelligkeit an, mit der sich die Explosion vollzieht (Knallquecksilber — Schwarzpulver).

III. Nahrungsstoffe.

Am Anfange dieses (achten) Buches war erwähnt worden, daß bereits LAVOISIER und LAPLACE die animalische Wärme als von Verbrennungsprozessen im Körper herrührend angesprochen haben. Diese Auffassung hat sich weiterhin aufs beste bestätigt, und in neuerer Zeit ist der exakte Nachweis geführt worden (RUBNER; ATWATER und BENEDICT)⁸⁸⁵, daß die vom Organismus produzierte Wärme sich mit der aus dem Abbau bzw. der langsamen Verbrennung der Nahrungsstoffe ergebenden völlig deckt. Es ist daher die Kenntnis der Verbrennungswärme von Nährstoffen von der allergrößten Bedeutung, und die Ernährungslehre macht heutzutage von den Ergebnissen derartiger Messungen ausgiebigen Gebrauch, sowohl wenn es sich darum handelt, die normale Zusammensetzung der Nahrung unter physiologischen Verhältnissen festzusetzen, als auch, wenn unter pathologischen Verhältnissen die für den Körper notwendige und zuträgliche Nährstoffmenge und Nährstoffbeschaffenheit zu berechnen ist (Krankenkost).

Die Nahrungsstoffe kann man in drei Hauptklassen einteilen: in Eiweißstoffe, Kohlehydrate und Fette. Ihre Verbrennungswärmen finden sich in den folgenden Zusammenstellungen.

Verbrennungswärmen von Nahrungsstoffen.

(Cal. pro g.)

Tierische Eiweißstoffe.		Pflanzliche Eiweißstoffe.	
Elastin	5,96	Konglutin	5,48
Serumalbumin	5,92	Pflanzenfibrin	5,94
Syntonin	5,91	Legumin	5,70
Hämoglobin	5,89	Globulin	5,60
Blutfibrin	5,64	Hordein	5,92
Eieralbumin	5,74		
Eidotter (fettfrei)	5,84		Mittel: 5,73
Vitellin	5,75		
Milchcasein	5,86		Mittel der Eiweißstoffe
Pepton	5,30		beider Gruppen: 5,75
Kalbfleisch	5,66		
Rindfleisch	5,64		
	<hr/>		
Mittel:	5,76		

Kohlehydrate.

Glucose	3,75	Stärke	4,21
Rohrzucker	3,95	Inulin	4,16
Milchzucker	3,95	Dextrin	4,15
Maltose	3,95	Glykogen	4,19
Raffinose	4,02	Cellulose	4,18

Mittel: 4,05.

⁸⁸⁵ Nach LANDOIS-ROSEMAN, Physiologie des Menschen (13. Aufl., Wien, 1913), S. 442.

Fette.

Tierische Körperfette		Leinöl	9,41
(versch. Art)	9,49	Olivenöl	9,45
Butter	9,22	Rüböl	9,45
Lebertran	9,40	Baumwollsamensöl	9,40
Walfischtran	9,47		

Mittel: 9,41.

Ohne Zweifel stehen also die Fette, was den Wärmewert und damit den Nährwert angeht, obenan; dann folgen die Eiweißstoffe und schließlich die Kohlehydrate. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß zwar Fette und Kohlehydrate im Körper praktisch vollkommen zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt werden, also derselben Umwandlung unterliegen wie beim Versuch im Calorimeter, die Eiweißstoffe aber zum Teil in unvollkommen abgebautem Zustande mit den Exkreten den Organismus verlassen. Bei diesen ist also die Verwertung unvollständiger, und man kann hier nicht exakt die Verbrennungswärme mit dem energetischen Nährwert identifizieren. Stellt man die sich ergebende Differenz nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung der Abbauprodukte in Rechnung, so hat man bei den Eiweißstoffen im Durchschnitt mit derselben nutzbaren Verbrennungswärme zu rechnen, wie bei den Kohlehydraten.

Erwähnt sei noch, daß die Eiweißstoffe deswegen in gewissem Sinne eine besondere Rolle spielen, weil sie für den Stickstoffhaushalt des Organismus, der ja einen Teil seines eigenen Eiweißes dauernd verbraucht und darum ersetzen muß, unentbehrlich und hierin durch andere Stoffe nicht ersetzbar sind. Davon abgesehen aber können sich die verschiedenen Nahrungsstoffe in weitem Umfange entsprechend ihrem Wärmewerte gegenseitig vertreten (einseitige und gemischte Kost).

Aus der Höhe des Nährwertes der Fette erhellt die große soziale Bedeutung der Kunstbutter-(Margarine-)Fabrikation. Auch der Trangenuß der Bewohner der kalten Zonen muß von dem gleichen Gesichtspunkte aus als durchaus rationell bezeichnet werden.

B. Die chemischen Wirkungen thermischer Einflüsse.

431. Allgemeines über den Einfluß der Temperatur auf chemische Reaktionen. Von zwei Einflüssen der Temperatur auf die bei chemischen Reaktionen zu beobachtenden Erscheinungen ist bereits die Rede gewesen: der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur wurde in den Kapiteln 281 und 282 (S. 471 u. f.) besprochen, und die Abhängigkeit der Gesamtenergieänderung (die bei Vermeidung irgendwelcher Arbeitsleistung sich in der calorimetrisch meßbaren Wärmetönung ausdrückt) von der Temperatur ergab sich auf Grund des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik als Funktion von Wärmekapazitäten (S. 842 u. f.). Wir wollen bei dem letztgenannten Zusammenhange noch etwas verweilen. Wir hatten die Gleichung aufgestellt

$$\frac{dU}{dT} = \Sigma n c,$$

worin $\Sigma n c$ die Differenz der Wärmekapazitäten des Systems vor und nach der Reaktion bedeutet, eine Differenz, deren Wert sich bei che-

mischen Prozessen außer nach der Wärmekapazität der beteiligten Stoffe natürlich auch nach der Reaktionsgleichung richtet.

Nun ist $\Sigma n c$, da sich die spezifischen Wärmen mit der Temperatur ändern, und zwar gewöhnlich in verschiedener Weise, im allgemeinen selbst eine Temperaturfunktion, so daß man die Änderung von U nicht, wie es bei Konstanz von $\Sigma n c$ möglich wäre, einfach nach der Gleichung

$$\int_{T_1}^{T_2} dU = \Sigma n c \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT$$

oder

$$U_2 - U_1 = \Sigma n c \cdot (T_2 - T_1)$$

oder

$$\Delta U = \Sigma n c \cdot \Delta T$$

berechnen kann. Man muß vielmehr $\Sigma n c = f(T)$ einsetzen und erhält dann

$$\int_{T_1}^{T_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} \Sigma n c \cdot dT$$

oder

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} f(T) \cdot dT.$$

Die Art der Funktion $f(T)$, die bei kondensierten Systemen nach dem NERNST'schen Theorem eine besonders einfache Form annimmt (vgl. S. 864 u. f.) wird uns in besonderen Fällen noch mehrfach beschäftigen.

Was nun die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur betrifft, so entsteht die Frage, ob sie bei umkehrbaren Reaktionen die beiden entgegengesetzten Vorgänge in gleicher Weise treffen wird. Das würde sich darin ausprägen, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten bei gleicher Temperaturänderung in demselben Verhältnis änderten. Die Folge davon wäre, daß der oben (S. 525) auf kinetischem Wege abgeleitete Quotient

$$\frac{k_a}{k_b} = K$$

unverändert bliebe. Das würde aber bedeuten, daß in diesem Falle das chemische Gleichgewicht von der Temperatur unabhängig wäre. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß chemische Gleichgewichte, von seltenen Ausnahmefällen abgesehen, von der Temperatur abhängig sind, mithin die Geschwindigkeiten entgegengesetzter Reaktionen im allgemeinen durch Temperaturänderung in verschiedener Weise beeinflußt werden. Das Gesetz, dem die Beeinflussung chemischer Gleichgewichte durch die Wärme unterliegt, werden wir im folgenden eingehend behandeln.

Wir wollen uns zunächst darüber klar zu werden suchen, welches der energetische Sinn derartiger thermischer Einwirkungen auf chemische Gleichgewichte ist.

Im Zustande des Gleichgewichts ist, wie uns bekannt (s. S. 831 u. f.), ein System außerstande, von sich aus Arbeit zu leisten, während jede Änderung, die das System aus dem Gleichgewichte herausbringt, ihm wieder Arbeitsfähigkeit verleiht. Eine Umwandlung unter Wahrung des Gleichgewichtes verläuft also ohne Arbeitsleistung; das ist ja die Grundlage der Ermittlung von U aus der Wärmetönung arbeitsloser Vorgänge.

Wenn wir nun einem System, z. B. einem chemischen Gleichgewichtssystem, Wärme zuführen, so ändert sich sein Zustand nach dem allgemeinen Reaktionsgesetz (dessen quantitative Seite im folgenden erörtert werden wird) in der Weise, daß bei dem Vorgange Wärme verbraucht wird (vgl. S. 750). Infolge der Wärmezufuhr, die z. T. zu einer Erhöhung der Temperatur dient, strebt das System automatisch demjenigen Zustande zu, der bei der höheren Temperatur das Gleichgewicht darstellt; dabei kann es Arbeit leisten, weil ja eben für die höhere Temperatur von vornherein noch nicht Gleichgewicht vorhanden war. Läßt man nach Erreichung des Gleichgewichtes das System sich wieder auf die Ausgangstemperatur abkühlen, so wird es wiederum arbeitsfähig und nimmt freiwillig den alten Gleichgewichtszustand wieder an. Die Arbeitsfähigkeit braucht sich durchaus nicht in Erhöhung des Druckes über den der höheren Temperatur entsprechenden Betrag hinaus u. drgl. äußerlich zu erkennen zu geben. Sie ist auch erfüllt bei Systemen, die, wie das System



bei derartigen Änderungen (abgesehen von der rein thermischen Volumänderung) Volumkonstanz zeigen. Es handelt sich dabei also offenbar um

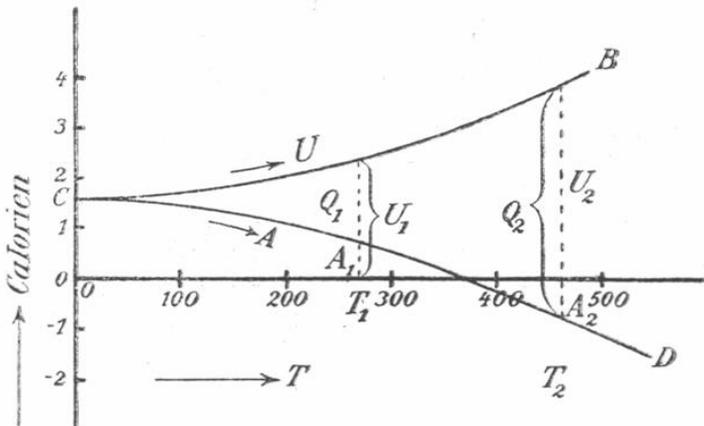


Fig. 167.

Energieverhältnisse im System Schwefel_{rh.} \rightleftharpoons Schwefel_{mon.}

eine Umwandlung der zugeführten Wärmeenergie in chemische Energie, die dann teils unter Arbeitsleistung, teils unter Wärmeabgabe wieder frei werden kann: die Wärme wird als chemische Energie gespeichert.

Wir wollen die quantitativen Verhältnisse bei derartigen Vorgängen an einem besonders einfachen Beispiele studieren, nämlich an der gegenseitigen Umwandlung von monosymmetrischem und rhombischem Schwefel.

Es sei gleich ausdrücklich betont, daß in diesem System Gleichgewicht nur bei einer einzigen Kombination der äußeren Bedingungen herrscht: bei $95,55^\circ$ und unter dem eigenen, für beide Formen identischen Dampfdrucke des Schwefels (also im Vakuum). Wir haben hier einen dreifachen Punkt, der dem des Wassers mit den Phasen fest, flüssig, gasförmig völlig analog ist, nur daß hier statt der flüssigen eine zweite feste Phase vorhanden ist. Die außerhalb dieser Bedingungen herrschende Umwandlungstendenz würde unterhalb $95,55^\circ$ nur durch entsprechende

Druckerniedrigung kompensiert werden können. Diese ist in der Praxis natürlich nicht möglich. Denn der Umwandlungspunkt verschiebt sich bei einer Druckänderung um 25,9 Atmosphären nur um 1°, und beim Umwandlungspunkte ist der Dampfdruck des Schwefels nur ein winziger Bruchteil einer Atmosphäre. Wollte man also die Umwandlungstemperatur auch nur um 0,05° erniedrigen, so müßte man den Druck um mehr als eine Atmosphäre verkleinern, d. h. einen negativen Druck anwenden, was hier unmöglich ist. Dagegen läßt sich oberhalb 95,55° der Umwandlungstendenz durch den entsprechenden Überdruck entgegenwirken.

Wir wollen nun mit Hilfe des Schwefelsystems die gegenseitige Umwandlung von Wärme und chemischer Energie unter Berücksichtigung der Arbeitsfähigkeit durchgeführt denken. Wir halten uns dabei an die Figur 167, welche die Übersicht erleichtert.

Die Figur enthält die U-T-Kurve und die A-T-Kurve für 1 g Schwefel (beide Größen in cal. gemessen); erstere ist die Linie CB, letztere CD. Die Zeichnung ist hergestellt auf Grund der Annahmen, die das Theorem von NERNST gibt. Danach laufen die beiden Kurven bei $T=0$ nicht nur in einen Punkt zusammen, sondern berühren sich dort mit der gemeinsamen Tangente von der Neigung $\frac{dU}{dT} = \frac{dA}{dT} = 0$.

Die Zahlenwerte, die der Figur zugrunde liegen, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Energetik der Reaktion $S_{\text{mon.}} \rightarrow S_{\text{rhomb.}}$

s	T	U	A	Q
C°	cal.			
- 273	0	+ 1,57	+ 1,57	± 0
± 0	273	+ 2,40	+ 0,72	- 1,68
+ 15,5	288,5	+ 2,50	+ 0,64	- 1,86
+ 25,3	298,3	+ 2,58	+ 0,57	- 2,01
+ 95,55	368,55	+ 3,01	± 0	- 3,01
+ 105,55	378,55	+ 3,09	- 0,08	- 3,17
(+ 195,55)	468,55	+ 3,91	- 0,815	- 4,725)

Die Daten sind teils durch die Anwendung des Theorems von NERNST⁸⁶⁶ gewonnen (für den absoluten Nullpunkt), teils den schon auf Seite 846 und 904 u. f. zitierten Quellen entnommen. Der Wert von A für + 195,55° (s) ist unter der (sicherlich nicht richtigen) Annahme berechnet, daß der Quotient $\frac{dA}{dT}$ hier noch derselbe ist, wie in der Nachbarschaft des Umwandlungspunktes, stellt also eine kaum zulässige Extrapolation dar (was für unser Ergebnis im übrigen bedeutungslos ist).

Wir sehen also, daß die Umwandlung monosymmetrischen Schwefels in rhombischen unterhalb der Umwandlungstemperatur Arbeit liefert, deren Betrag jedoch mit der Annäherung an das Gleichgewicht immer kleiner wird. Oberhalb 95,55° würde dieselbe Reaktion negative Arbeit leisten. Sie kann sich also, da das ja dem Prinzip der Verminderung der freien Energie widersprechen würde, freiwillig nur in umgekehrter Richtung vollziehen. Das findet seinen Ausdruck in der bekannten Tatsache, daß rhombischer

⁸⁶⁶ Theoretische Chemie (5. Aufl.), S. 701.

Schwefel unter dem eigenen Dampf oberhalb $95,55^\circ$ gegenüber der monosymmetrischen Form instabil ist. Hier leistet also die Reaktion $S_{\text{rhomb.}} \rightarrow S_{\text{mon.}}$ Arbeit und verläuft freiwillig. Gleichzeitig erhält dann auch U einen negativen Wert, d. h. es wird Wärme aufgenommen, und zwar in demselben absoluten Betrage, wie er sich für die rechtläufige Reaktion als abgeben berechnet.

Wir denken uns nun eine Vorrichtung konstruiert, welche die Umwandlung des Schwefels zur Arbeitsleistung ausnützt, und kommen hinsichtlich ihrer Wirkung zu folgendem Ergebnis.

Es möge 1 g rhombischer Schwefel bei T_1 vorliegen (also stabil). Wir führen ihm nun Wärme zu, bis er — ohne Umwandlung — die Temperatur T_2 ($> 368,55^\circ$) erreicht. Das würden $c_{\text{rh}} \cdot (T_2 - T_1)$ cal. sein, wenn wir die spezifische Wärme des rhombischen Schwefels als konstant annehmen, was über kleine Temperaturdifferenzen hin gestattet ist. Bei T_2 möge sich nun der rhombische Schwefel in monosymmetrischen verwandeln. Dieser freiwillige Prozeß ist mit einer Arbeitsleistung von A_2 cal. verbunden; diese Energie möge außerhalb des Systems aufgespeichert werden. Gleichzeitig steigt aber (negatives U !) der Gesamtenergiegehalt des Systems um U_2 cal.; mithin muß sowohl dieser Betrag als auch der genannte Arbeitsbetrag aus der zugeführten Wärme gedeckt werden, und wir erhalten $Q_2 = U_2 + A_2$. Jetzt kühlen wir den monosymmetrischen Schwefel — wiederum ohne Umwandlung — auf T_1 ab, entziehen ihm mithin $c_{\text{mon.}} \cdot (T_2 - T_1)$ cal. Endlich erfolgt dann bei T_1 die Rückverwandlung in rhombischen Schwefel unter der Arbeitsleistung A_1 , der Gesamtenergieabnahme U_1 und daher der Wärmeentwicklung $Q_1 = U_1 - A_1$.

Wir sehen also, daß wir die Wärmeenergie $c_{\text{rh.}} \cdot (T_2 - T_1) + U_2 - c_{\text{mon.}} \cdot (T_2 - T_1)$ in unserem System (A_2 wurde außerhalb des Systems gespeichert) aufgespeichert hatten, als wir es auf dem Umwege über T_2 wieder auf die Ausgangstemperatur, jedoch in verändertem chemischem Zustande, gebracht hatten. Dieser Betrag ist aber nichts anderes, als U_1 ; denn $c_{\text{rh.}} \cdot (T_2 - T_1) - c_{\text{mon.}} \cdot (T_2 - T_1) = (c_{\text{rh.}} - c_{\text{mon.}}) \Delta T$ ist gleich $-\Delta U$, weil ja

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} = c_{\text{mon.}} - c_{\text{rh.}},$$

und darum ist $U_2 + (c_{\text{rh.}} - c_{\text{mon.}}) \cdot (T_2 - T_1) = U_2 - \Delta U = U_1$.

Wir haben also durch Erwärmung unserem System die Gesamtenergie U_1 in Form von Wärme zugeführt, die Speicherung jedoch (vorwiegend, bis auf den in der Verschiedenheit der Wärmehalte begründeten Betrag) in chemischer Form bewirkt.

Thermodynamisch stellt sich der besprochene Prozeß nun einfach als ein Wärmetransport mit Hilfe einer Maschine chemischer Art dar. Wir haben bei T_2 das System im ganzen die Wärme Q_2 aufnehmen, bei T_1 zum Teil wieder abgeben lassen. Dabei ist im ganzen die Arbeit $A_2 + A_1$ geleistet worden. Wir entnehmen jetzt der vorstehenden Tabelle ein bestimmtes Zahlenbeispiel.

Es sei

$$T_2 = 378,55; \quad T_1 = 298,3;$$

dementsprechend ist

$$Q_2 = 3,17 \text{ cal.}$$

und

$$A_2 + A_1 = 0,08 + 0,57 = 0,65 \text{ cal.}$$

Nun haben wir oben (s. S. 825) den fundamentalen Satz kennen gelernt, daß jeder solche Wärmetransport, ganz unabhängig von der Natur des Systems und der speziellen Vorrichtung, mit deren Hilfe er durchgeführt wird, im besten Falle das Quantum

$$\frac{Q \cdot (T_2 - T_1)}{T_2}$$

an Arbeit liefern kann, wenn die Wärmeenergie Q bei T_2 aufgenommen wird, und die Abgabe bei T_1 erfolgt.

In unserem Beispiele hat dieser Quotient den Wert

$$\frac{3,17 \cdot 80,25}{378,55} = 0,67 \text{ cal.}$$

Die Übereinstimmung ist bei der Unsicherheit der Grundlagen, die einige Prozente betragen kann, vorzüglich, und wir erkennen aufs deutlichste, daß es ganz gleichgültig ist, ob wir die energetische Verwertung des Wärmegefälles mit Hilfe eines idealen Gases, wie an früheren Stellen geschehen, oder, wie hier, mittels einer zu chemischer Umwandlung befähigten Substanz bewerkstelligen: das Ergebnis im idealen Grenzfalle (maximale Arbeit) ist eben vom System unabhängig.

432. Die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Temperatur. Die Reaktionsisochore. Im zwölften Buche, das sich mit der Affinitätslehre beschäftigt, wird eine Beziehung zwischen der Arbeitsfähigkeit eines chemischen Systems (als des mathematischen Ausdruckes der Reaktionstendenz) und der Konzentration der einzelnen Reaktionsteilnehmer bei gegebener Temperatur entwickelt werden. Wir wollen die dort abzuleitende Formel, in der die Gleichgewichtskonstante vorkommt, hier vorausnehmen, wobei zu ihrem Verständnis darauf hingewiesen sei, daß die Kenntnis des Gleichgewichtszustandes bei derartigen Rechnungen sehr einfach aus dem Grunde notwendig ist, weil ja für den Verlauf umkehrbarer Reaktionen nach den Erörterungen von S. 526 u. f. der Abstand vom Gleichgewichte, nicht die Konzentrationsverhältnisse schlechthin, maßgebend ist. Mit der Geschwindigkeit des Ablaufs hängt aber, eine bestimmte Reaktion vorausgesetzt, die Reaktionstendenz als die treibende Ursache natürlich aufs engste zusammen. Die vorstehend erwähnte Formel hat nun folgende Gestalt.

Wenn sich die Reaktion



vollzieht, so ist die Arbeit, die im günstigsten Falle hieraus gewonnen werden kann,

$$A = RT \ln K \cdot \frac{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma}{[M]^\mu \cdot [N]^\nu \cdot [P]^\pi},$$

worin die eingeklammerten Symbole, wie stets, die Konzentrationen bedeuten, in denen die betreffenden Stoffe vorhanden sind. Dabei ist vorausgesetzt, daß diese Konzentrationen während des gesamten Reaktionsablaufes unverändert erhalten bleiben.

K stellt dabei die Gleichgewichtskonstante dar, d. h. den reziproken Wert der gleichen Konzentrationsfunktion im Gleichgewichtszustande, oder,

wenn wir die im Gleichgewichte vorhandenen Konzentrationen mit den entsprechenden kleinen Buchstaben bezeichnen, den Wert

$$K = \frac{[m]^{\mu} \cdot [n]^{\nu} \cdot [p]^{\pi}}{[a]^{\alpha} \cdot [b]^{\beta} \cdot [c]^{\gamma}}$$

Wir setzen nun für den Quotienten, der die Konzentration der Gleichgewichtsteilnehmer im arbeitsfähigen System enthält, zur Abkürzung das Symbol Φ_c , so daß also

$$\Phi_c = \frac{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \cdot [C]^{\gamma}}{[M]^{\mu} \cdot [N]^{\nu} \cdot [P]^{\pi}}$$

ist, und erhalten mithin

$$A = RT \ln K + RT \ln \Phi_c.$$

Zu der Beziehung zwischen dem Werte der Gleichgewichtskonstante und der Temperatur führt dann die folgende Entwicklung.

Es ist

$$\begin{aligned} U &= A - Q = A - T \cdot \frac{dA}{dT} = \\ &= RT \ln K + RT \ln \Phi_c - T \left(R \ln K \cdot \frac{dT}{dT} + RT \frac{d \ln K}{dT} + R \ln \Phi_c \cdot \frac{dT}{dT} + RT \frac{d \ln \Phi_c}{dT} \right) \\ &= RT \ln K + RT \ln \Phi_c - RT \ln K - RT^2 \frac{d \ln K}{dT} - RT \ln \Phi_c - RT^2 \frac{d \ln \Phi_c}{dT} = \\ &= -RT^2 \frac{d \ln K}{dT} - RT^2 \frac{d \ln \Phi_c}{dT}. \end{aligned}$$

Wir berücksichtigen nun lediglich den Fall, daß die Zusammensetzung des arbeitsfähigen Systems aus den einzelnen reaktionsfähigen Stoffen immer die gleiche ist, und betrachten das Verhalten solcher Systeme bei verschiedenen Temperaturen. Vorgänge, die sich an Systemen konstanter Zusammensetzung vollziehen, nennt man isochor.⁸⁸⁷ Unter der vorstehenden Voraussetzung ist Φ_c und damit auch $\ln \Phi_c$ eine Konstante, so daß das Glied $RT^2 \frac{d \ln \Phi_c}{dT}$ gleich Null wird. Es resultiert also nunmehr die Gleichung⁸⁸⁸

$$U = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

oder umgeformt

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{U}{RT^2}.$$

In integrierter Form lautet diese Gleichung:

$$\int d \ln K = -\int \frac{U}{RT^2} \cdot dT$$

oder bei Einführung bestimmter Temperaturen, T_2 und T_1 , als Integrationsgrenzen

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{U}{RT^2} \cdot dT$$

⁸⁸⁷ Vgl. oben S. 734.

⁸⁸⁸ Aufgestellt von J. H. VAN'T HOFF; Literatur in VAN'T HOFF-COHEN, Studien zur chemischen Dynamik (1896), S. 152.

$$\begin{aligned} \ln K_2 - \ln K_1 &= -\frac{U}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} \cdot dT = -\frac{U}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) = \\ &= \frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}. \end{aligned}$$

Hierbei ist U als Konstante angenommen, was nur dann zulässig ist, wenn die Differenz $T_2 - T_1$ klein genug gewählt wird.

Man nennt die vorstehende Beziehung (als Differentialgleichung oder als endliche Gleichung) die Gleichung der Reaktionsisochore. Wie man sieht, stellt sie den Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsverschiebung und Temperaturänderung dar. Diese ist maßgebend für die Abhängigkeit der Arbeitsfähigkeit

$$A_{\Phi_c} = RT \ln(K \cdot \Phi_c) \\ (\Phi_c = \text{konst.})$$

von der Temperatur bei konstanter Zusammensetzung des Gemisches, während die Gleichung der Reaktionsisotherme

$$A_{T, K} = RT \ln(K \cdot \Phi_c) \\ (T = \text{konst.}; K = \text{konst.})$$

den Zusammenhang zwischen Arbeitsleistung und Zusammensetzung (Φ_c) bei konstanter Temperatur und demgemäß auch konstantem K -Wert angibt.

Statt der Änderung der Gesamtenergie, U , kann man im Falle des Gleichgewichtes, in dem ja $A = 0$, daher $U = -Q$ ist, auch einfach die Wärmetönung Q , natürlich mit umgekehrtem Vorzeichen, setzen, so daß wir auch schreiben können:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \\ (\Delta = 0)$$

Bei calorimetrischen Versuchen unter Ausschluß äußerer Arbeit wird statt Q unter allen Umständen die Gesamtenergieänderung U gemessen, weil die etwaige Arbeitsleistung im Calorimeter selbst in Wärme umgesetzt wird.

Vielfach behält — z. B. bei chemischen Reaktionen zwischen Gasen oder gelösten Stoffen in verdünnter Lösung (bei konstantem Volum) — U denselben Wert, unabhängig davon, ob Φ_c sehr verschieden von $\frac{1}{K}$ oder diesem sehr nahe gleich ist, d. h. ob das reagierende System vom Gleichgewichte sehr weit oder nur wenig entfernt ist. Dann ist der calorimetrisch bestimmte Wert von U , auch wenn (wie doch in der Regel) die Konzentrationen wenigstens z. T. variabel sind, ohne weiteres auch für isochoren Ablauf gültig. Es gibt aber auch Fälle, in denen U , falls man auf die Konstanz der Konzentrationen beim Reaktionsablauf verzichtet, vom Stande der Reaktion abhängt, z. B. im Anfange größer, am Gleichgewicht kleiner ist, ja sogar das Vorzeichen wechselt. In diesen Fällen kommt nur derjenige Wert von U in Frage, der für das Gleichgewicht gilt. Dieser Gesichtspunkt ist von Bedeutung für die Lösungsgleichgewichte, bei deren Einstellung die anfängliche Wärmetönung sehr verschieden von derjenigen in der Nachbarschaft des Gleichgewichts sein kann. Nur diese, die „letzte“ (latente, differentielle)⁸⁸⁹ Lösungswärme kann als U in die Gleichung der Reaktions-

⁸⁸⁹ Vgl. S. 860.

isochore eingesetzt werden. Das geht auch schon daraus hervor, daß hier nur nahe dem Gleichgewichte die Bedingung der Konstanz der Konzentrationen (die unsere obige Ableitung, falls U von der Konzentration abhängt, allgemein voraussetzt) auch in der Praxis wenigstens annähernd erfüllt ist.

Die Gleichung

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} = \frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ist gleichzeitig der quantitative Ausdruck für das Gesetz vom kleinsten Zwang in seiner Anwendung auf den Temperaturzwang. Da

$$K = \frac{[m]^\mu \cdot [n]^\nu \cdot [p]^\pi}{[a]^\alpha \cdot [b]^\beta \cdot [c]^\gamma}$$

ist, so bedeutet eine Erhöhung von K einen Fortschritt der Reaktion in der Richtung



In diesem Falle ist der Wert $\ln \frac{K_2}{K_1}$ positiv, und die obige Gleichung sagt aus, daß Temperatursteigerung ($T_2 > T_1$) die angenommene Wirkung hat, wenn U negativ ist. Das heißt: Erwärmen bewirkt eine Gleichgewichtsverschiebung im Sinne des endothermischen Reaktionsverlaufes. Wie weit diese Verschiebung geht, wieviel Wärme also bei der Gleichgewichtsänderung absorbiert wird, läßt sich ebenfalls aus der Gleichung entnehmen, wenn man von bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen ausgeht.

Kennt man die Gleichgewichtskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen, so gestattet unsere Gleichung die Berechnung der Wärmetönung. Erfolgt bei der Reaktion eine Volumänderung, und wird nicht unter Konstanthaltung des Volums gearbeitet, so ist die Gleichgewichtskonstante unter besonderer Berücksichtigung des Volums zu berechnen. Denn es handelt sich ja um eine Konzentrationsfunktion, und bei der Einführung der Partialdrucke ist auf deren Zusammenhang mit den Konzentrationen zu achten (vgl. S. 626 u. f.).

433. Anwendungen der Reaktionsisochore. Dampfdruck. Löslichkeit. Die Gleichung für die allgemeine Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur läßt sich auf die verschiedenartigsten Phänomene anwenden. So kommen wir auf einem neuen Wege zu Beziehungen zwischen Gleichgewichtslage und Temperatur, die wir z. T. schon anderweitig abgeleitet haben.

Es ist dabei stets zu berücksichtigen, daß sich aus der Reaktionsisochore nur die Abnahme der Gesamtenergie, U , herleitet, während wir früher die latente Wärme, Q , (auf Grund der Beziehung $Q = T \cdot \frac{dA}{dT}$) verwertet hatten, die im allgemeinen von U verschieden ist. Lediglich im Gleichgewichtszustande sind U und Q (bis auf das Vorzeichen) identisch. Im besonderen Falle wird sich Gelegenheit finden, darauf noch einzugehen. Wir behandeln jetzt einige wichtige Beispiele.

1. Das Verdampfungsgleichgewicht.

Wenn eine Flüssigkeit in einem Vakuum verdampft, haben wir zunächst ein Druckgefälle von der Oberfläche der Flüssigkeit nach dem Dampfraume hin, das erst dann ausgeglichen ist, wenn Verdampfungsgleichgewicht eingetreten ist. Letzteres ist gekennzeichnet durch die alsdann vorhandene Arbeitsunfähigkeit des abgeschlossenen Systems, die im Gegensatz zu der Möglichkeit steht, den von selbst verlaufenden Verdampfungsprozeß, der jenem Druckgefälle seine Entstehung verdankt, zu Arbeitsleistungen zu benutzen. Setzt man allerdings das System mit der Umgebung in Verbindung, dann ist es unter allen Umständen arbeitsfähig, wenn der Gleichgewichtsdruck den äußeren Druck übersteigt.

Die Verdampfungswärme, die im ersteren Falle (im abgeschlossenen System Flüssigkeit + Gas) gemessen wird, ist unabhängig von dem bereits vorhandenen Reaktionsfortschritt und stellt die Änderung der Gesamtenergie dar, da äußere Arbeitsleistung hier nach Voraussetzung ausgeschlossen ist. Bei der Verdampfung, unter Überwindung des äußeren Druckes aber, also in der Anordnung, die bei derartigen Messungen die übliche ist, kommt noch der Betrag der äußeren Arbeit hinzu, und es ist dann

$$U = A - Q = p \cdot \Delta v - \lambda = RT - \lambda,$$

wenn wir 1 Mol berücksichtigen und wieder die Bezeichnungsweise von S. 846 anwenden, oder

$$\lambda = -U + RT.$$

Die Ableitung im vorigen Kapitel führt uns nur zu U , nicht zu λ , ergibt also den Zusammenhang zwischen Verdampfungswärme im Vakuum und Gleichgewichtsdruck. Dafür finden wir folgende Beziehung.

Es ist

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} = \frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Nun ist bei der Verdampfung, also z. B. bei der Reaktion



die Gleichgewichtskonstante K durch die Konzentration des Wassers in den beiden Phasen im Gleichgewichte bestimmt nach der Beziehung

$$K = \frac{c_D}{c_A}.$$

Berücksichtigen wir ferner, daß c_A praktisch konstant ist, und daß die (molare) Konzentration des Wasserdampfes mit seinem Drucke p durch die Gleichung

$$c_D = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT}$$

verknüpft ist, wobei v das Molvolum bedeutet, c_D in m-Normalitäten und p in Atmosphären zu zählen ist, so ergibt sich

$$K = \frac{p}{RT \cdot c_A},$$

und mithin

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{\frac{p_2}{T_2}}{\frac{p_1}{T_1}} = \ln \frac{p_2}{T_2} - \ln \frac{p_1}{T_1} = \ln p_2 - \ln p_1 - (\ln T_2 - \ln T_1).$$

Wir finden also schließlich

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_2}{K_1} &= \ln K_2 - \ln K_1 = \Delta \ln K = \Delta \ln p - \Delta \ln T \cdot \\ \Delta \ln p &= \Delta \ln T + \frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \Delta \ln T - \frac{U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \cdot \\ -U &= (\Delta \ln p - \Delta \ln T) \cdot \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T}. \end{aligned}$$

Wir benutzen zu einer Berechnung von U nach dieser Gleichung die Werte der Tabelle auf S. 858. Hier finden wir für Äther:

$$\begin{aligned} T_2 &= 293; \quad p_2 = 442,36 \text{ mm}; \\ T_1 &= 283; \quad p_1 = 291,78 \text{ mm}. \end{aligned}$$

Offenbar ist bei der Bildung des Ausdruckes $\Delta \ln p$ die Maßeinheit gleichgültig (da $\ln p_2 - \ln p_1 = \ln \frac{p_2}{p_1} = \ln \frac{\frac{k \cdot p_2}{k \cdot p_1}}{\frac{k \cdot p_1}{k \cdot p_1}}$). Wir können also mit dem in mm ausgedrückten Wert von p rechnen und erhalten dann

$$\begin{array}{r} \log p_2 = 2,64578 \\ \log p_1 = 2,46506 \\ \hline \Delta \log p = 0,18072 \\ \Delta \log T = 0,01508 \\ \hline \Delta \log p - \Delta \log T = 0,16564 \\ \\ \Delta \ln p - \Delta \ln T = 2,3026 \cdot 0,16564 = 0,38140. \\ -U = \frac{0,38140 \cdot 1,985 \cdot 293 \cdot 283}{10} = 6278 \text{ cal.} \end{array}$$

Die Verdampfungswärme ist bei 15°

$$\lambda_{15} = 6797 \text{ cal.}$$

Nimmt man an, daß U innerhalb des Intervalls $10-20^\circ$ konstant ist, was ja bei obiger Rechnung vorausgesetzt wurde, so müßte

sein.

$$\lambda_{15} = -U_{15} + RT_{15} = 6278 + 1,985 \cdot 288 = 6278 + 572 = 6850$$

Die Übereinstimmung bis auf 53 cal. = 0,77% ist recht befriedigend. Vollkommen analoge Überlegungen gelten für die Verdampfung fester Stoffe. Nur tritt natürlich hier an Stelle der molaren Verdampfungswärme λ die molare Sublimationswärme ζ . Sonst ist alles ebenso, und wir können uns daher die Anführung von Beispielen ersparen.

2. Das Lösungsgleichgewicht.

Dem Vorgange der Verdampfung ist der Lösungsvorgang bei festen Stoffen und Flüssigkeiten vergleichbar. Beiden Prozessen gemeinsam ist der Übergang einer Substanz aus der festen oder flüssigen Formart in

einen Zustand, auf den die Gasgesetze Anwendung finden können. Ob wir nun die Auflösung einfach durch das Symbol

Fest (Flüssig) → Gelöst

darstellen oder die Beteiligung des Lösungsmittels z. B. durch das Schema

Fest + Lösungsmittel → Lösung

andeuten, ist im Grunde gleichgültig. Jedenfalls ist das Gleichgewicht dadurch charakterisiert, daß der gelöste Stoff bei gegebener Temperatur in der Lösung in einer bestimmten, konstanten Konzentration vorhanden ist. Berücksichtigt man nur verdünnte Lösungen, so darf man die Konzentration des Lösungsmittels in der Lösung bei Lösungen beliebiger Stoffe gleich der für reinen Zustand geltenden und damit als konstant annehmen; andernfalls muß der Änderung dieser Konzentration, die sich in der Änderung des Dampfdruckes ausprägt, Rechnung getragen werden. Als konstant ist aber stets die Konzentration des zu Lösenden (z. B. des Bodenkörpers) anzusehen, solange die Löslichkeit nicht gegenseitig ist.

Für den einfachsten Fall einer genügend verdünnten Lösung ergibt sich auch noch eine Vereinfachung hinsichtlich der in Rechnung zu stellenden Lösungswärme. Im allgemeinen ist nämlich U beim Lösungsvorgange in den verschiedenen Phasen der Auflösung bis zur Erreichung des Gleichgewichtes verschieden. Maßgebend ist jedoch nur die letzte Lösungswärme (vgl. S. 931). Im Falle schwerlöslicher Stoffe ist nun die ganze Lösungswärme identisch mit der letzten Lösungswärme, weil ja hier von Anfang an keine große Konzentrationsdifferenz gegenüber dem Gleichgewichtszustande vorhanden ist. Hier darf man also die in gewöhnlicher Weise bestimmte Lösungswärme gleich der latenten Wärme Q beim Gleichgewichte setzen. Diese Wärme, L , ist, wenn die äußere Arbeit gegen die Umgebung, wie in derartigen Fällen stets, praktisch gleich Null ist, und Arbeitsleistungen anderer Art ausgeschlossen werden, direkt die Änderung der Gesamtenergie, für welche die Gleichung der Reaktionsisochore gilt. Fassen wir jetzt das Lösungsgleichgewicht eines festen Stoffes ins Auge, so ergibt sich, wenn c_F die Konzentration des zu Lösenden im Bodenkörper, c_L und c'_L die des gelösten Stoffes bzw. des Lösungsmittels in der Lösung und endlich c'_F die des Lösungsmittels im Bodenkörper bedeuten, für das Gleichgewicht

Bodenkörper (A) \rightleftharpoons Lösung

oder $A_{\text{fest}} + \text{Lösungsmittel} \rightleftharpoons A_{\text{gelöst}} + \text{Lösungsmittel}_{\text{fest}}$

die Beziehung

$$K = \frac{c_L \cdot c'_F}{c_F \cdot c'_L}$$

oder, da c'_L , c_F und c'_F als konstant gelten dürfen,

$$K = k \cdot c_L.$$

Wie wir sehen, ist dabei dem allgemeinen Grundsätze Rechnung getragen, daß es absolute Unlöslichkeit nicht gibt, und darum auch eine selbst unbestimmbar kleine Konzentration des Lösungsmittels im Bodenkörper berücksichtigt werden muß. Andernfalls ließe sich auch keine befriedigende Anlehnung an das allgemeine Gleichgewichtsschema erreichen.

Wenn s die Löslichkeit in Mol-Normalitäten ausgedrückt ist, so wird s ohne weiteres $= c_L$, und wir gelangen zu der Beziehung

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{k \cdot s_2}{k \cdot s_1} = \ln s_2 - \ln s_1 = \frac{L}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

In dieser Form gestattet die Gleichung, aus s_1 , der Löslichkeit eines Stoffes bei T_1 , und der Lösungswärme (L) die der Temperatur T_2 entsprechende Löslichkeit, s_2 , zu berechnen. Es ist ja einfach

$$\ln s_2 = \ln s_1 + \frac{L}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Bei $T_2 > T_1$ wird also $s_2 > s_1$, wenn $L < 0$; d. h. wenn die Lösungswärme negativ ist, steigt die Löslichkeit mit der Temperatur. Wir haben hier wiederum den quantitativen Ausdruck des allgemeinen Reaktionsgesetzes in einem speziellen Falle vor uns.

Ein geeignetes Beispiel bietet die Bernsteinsäure.

Ihre Löslichkeit⁸⁹⁰ in Wasser ist bei 0° : 2,685 g, bei $24,8^\circ$: 7,47 g (in 100 g Wasser). Daraus finden wir

$$L = - \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{s_2}{s_1} = - \frac{1,985 \cdot 273 \cdot 297,8}{24,8} \cdot \ln \frac{7,47}{2,685} = - 6,66 \text{ Cal.}$$

Die calorimetrische Messung⁸⁹¹ ergab $-6,4$ Cal. (bei 11°). Die Übereinstimmung ist recht gut zu nennen. Die noch vorhandene Differenz beruht wohl hauptsächlich darauf, daß die Löslichkeit (im Mittel ca. 0,4 m-n) doch nicht so klein ist, daß die Verdünnungswärme ganz vernachlässigt werden kann.

434. Fortsetzung. Dissoziationserscheinungen. Überlegungen, die den im vorigen Kapitel angestellten analog sind, kann man in Fällen chemischer Reaktionen im engeren Sinne (im Gegensatz zu den „mehr physikalischen“ Prozessen der Verdampfung und Lösung) durchführen. Am frühesten ist dies an Systemen geschehen, die den in den Kapiteln 352 und 347 behandelten Typen angehören.

1. Dissoziation fester Stoffe.

Am leichtesten zu übersehen sind die Verhältnisse bei der Dissoziation fester Stoffe, die einen zweiten festen Stoff und ein Gas liefern (vgl. Kapitel 352).

Hierher gehört z. B. die Dissoziation des Calciumcarbonats



Nach dem Massenwirkungsgesetze ist hier

$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]},$$

und wenn wir den Zerfall des Carbonats als ohne vorherige Verflüchtigung von CaCO_3 und nachfolgende Abscheidung von CaO verlaufend ansehen,

⁸⁹⁰ E. VAN DE STADT, Z. f. physik. Chem. 41, 354; 362 (1902). Die Angaben auf den zitierten beiden Seiten widersprechen einander. Nach Beseitigung eines offenkundigen Rechenfehlers ergibt sich das obige Wertepaar.

⁸⁹¹ M. BERTHELOT, Thermochemie, II, S. 572.

ist die Reaktionswärme hier lediglich an die chemische Reaktion, nicht auch an Verdampfungsvorgänge gebunden. Ferner schreiben wir den festen Stoffen konstante Konzentration zu und kommen unter Berücksichtigung dieser Umstände zu der weiteren Gleichung

$$K' = \frac{K \cdot [\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2].$$

Wenn p den Dissoziationsdruck des Kohlendioxyds bedeutet, wird wieder (analog der Beziehung von S. 933)

$$[\text{CO}_2] = \frac{p}{RT}$$

und

$$\ln \frac{K'_2}{K'_1} = \ln \frac{p_2}{p_1} - \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2};$$

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}.$$

So kann man aus der Reaktionswärme die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks berechnen oder umgekehrt.

Hervorgehoben sei, daß hierbei die Voraussetzung gemacht ist, daß der Quotient $\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]}$ konstant bleibt. Denn wäre er ebenfalls eine Tem-

peraturfunktion, so würde $\ln \frac{K'_2}{K'_1}$ von $\ln \frac{K_2}{K_1}$ verschieden sein. Das würde freilich für das Ergebnis ohne entscheidende Folge sein. Denn wenn wir das Verhältnis $\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]}$ in nennenswertem Umfange als variabel ansehen wollen, so müssen wir es nicht als das Verhältnis der Konzentrationen der festen Stoffe, sondern als das der Dampfdrucke ansehen, wobei wir den Dampfdruck als Maß der für Gleichgewichtseinstellungen entscheidenden Konzentration fester Stoffe betrachten und mithin die Gleichgewichtseinstellung auf eine Reaktion zwischen den Dämpfen zurückführen.

Man kommt dann, wie hier nicht rechnerisch ausgeführt werden soll, zu der Folgerung, daß die calorimetrisch gemessene Wärmetönung gar nicht allein der eigentlich chemischen Reaktion zukommt, vielmehr noch die (für sich unbekannt) Differenz der Verdampfungswärmen von CaCO_3 und CaO enthält. Damit wird der eventuellen Variabilität des Verhältnisses $\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]}$ und der darauf beruhenden Differenz zwischen $\ln \frac{K'_2}{K'_1}$

und $\ln \frac{K_2}{K_1}$ Rechnung getragen. Es ist nun nur noch notwendig, die (in solchen Fällen zutreffende) Annahme zu machen, daß der Dampfdruck der festen Substanzen gegenüber dem Partialdrucke des CO_2 völlig zu vernachlässigen ist, der Dissoziationsdruck also direkt den Druck des CO_2 bedeutet, d. h. daß die Zersetzung des verdampfenden CaCO_3 und die Ausscheidung des gebildeten CaO aus dem Dampfe praktisch vollständig sind. Dann bleibt die obige Gleichung in Geltung, auch wenn man statt $\ln \frac{K_2}{K_1}$ den Wert $\ln \frac{K'_2}{K'_1}$ einsetzt.

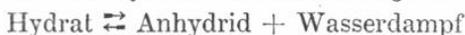
Das bisher vorliegende Zahlenmaterial gestattet um so weniger die strenge Gültigkeit der grundlegenden Gleichung zu prüfen, als thermochemische Messungen nur bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt worden sind, während die Messung des Dissoziationsdruckes fast allenthalben recht hohe Temperaturen voraussetzt; jedenfalls ist in allen bearbeiteten Fällen

die Versuchstemperatur von derjenigen der etwaigen calorimetrischen Messung viel zu weit entfernt, als daß man die im obigen gemachte Annahme, U selbst sei konstant (keine Temperaturfunktion), noch als richtig ansehen könnte. Es soll daher von der Wiedergabe von Versuchsdaten abgesehen werden.

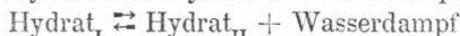
Dagegen ist bei einer Anzahl hierher gehöriger Fälle auf einem etwas komplizierteren Wege eine derartige Prüfung möglich gewesen.

Es handelt sich um die Temperaturabhängigkeit der Dampftension von Hydraten und ihre Beziehung zur Hydratationswärme.

Wenn eine kristallwasserhaltige Verbindung verstäubt, und zwar entweder unter Bildung des wasserfreien Stoffes oder eines niederen Hydrats, gelten z. B. für Salzhydrate die Gleichungen:



oder



und ferner

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{Dampf}} \cdot [\text{Anhydrid}]}{[\text{Hydrat}]}$$

bzw.

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{Dampf}} \cdot [\text{Hydrat}_{II}]}{[\text{Hydrat}_I]}$$

Wie an anderer Stelle (S. 403—411, 670) bereits besprochen wurde, können wir hier dieselben Überlegungen anwenden, wie z. B. bei der Dissoziation des Calciumcarbonats.

Wir gelangen mithin zu der analogen Gleichung

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{p_2}{T_2} - \ln \frac{p_1}{T_1} = - \frac{U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

oder

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \ln T_2 - \ln T_1 - \frac{U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

Hierbei bedeutet U die Wärme der Reaktion zwischen entwässertem Stoff und Wasserdampf. Derartige Wärmetönungen sind aber der Messung kaum zugänglich. Dagegen sind in Gestalt der calorimetrisch bestimmten Hydratationswärmen die der Bildung von Hydraten aus entwässertem Stoff und flüssigem Wasser entsprechenden Reaktionswärmen bekannt. Um rechnerisch zu diesen zu gelangen, haben wir uns die letztere Reaktion so zerlegt zu denken, daß zunächst flüssiges Wasser (arbeitslos) verdampft und dann die Reaktion mit dem Anhydrid (oder niederen Hydrat) eingeht. Wir werden also die experimentell bestimm- baren Hydratationswärmen erhalten, wenn wir die (unter Berücksichtigung von $U = RT - \lambda$ zweckmäßig umgeformte) Dampfdruckgleichung (S. 934)

$$\ln \frac{p_{w_2}}{p_{w_1}} = \ln T_2 - \ln T_1 - \frac{(RT - \lambda) \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$

und die obengenannte nach $RT - \lambda$ bzw. U auflösen und von den so erhaltenen Gleichungen

$$-(RT - \lambda) = \left(\ln \frac{p_{w_2}}{p_{w_1}} - \ln \frac{T_2}{T_1} \right) \cdot \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

und

$$-U = \left(\ln \frac{p_2}{p_1} - \ln \frac{T_2}{T_1} \right) \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

die obere von der unteren subtrahieren (es sind ja Hydratspaltung und Kondensation — ebenso Hydratation und Verdampfung — gekoppelt; die angegebenen Wärmetönungen treten also als Differenz auf).

Das gibt

$$-U + RT - \lambda = -U' = \left(\ln \frac{P_2}{P_1} - \ln \frac{P_w}{P_{w_1}} \right) \cdot \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

U' ist aber die calorimetrisch bestimmbare Hydrationswärme.

Als Beispiel wählen wir die von P. C. F. FROWEIN⁸⁹² studierte Reaktion



Er fand bei den Temperaturen 18,25° und 25,90° die Dissoziationsdrücke 2,970 und 5,461 (die Druckeinheiten, vermutlich mm Hg, sind nicht angegeben, für unsere Rechnung aber auch bedeutungslos).

Der Dampfdruck des Wassers beträgt bei denselben beiden Temperaturen 15,725 mm bzw. 25,068 mm. Unsere Rechnung liefert

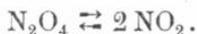
$$-U' = \left(\ln \frac{5,461}{2,970} - \ln \frac{25,068}{15,715} \right) \cdot \frac{1,985 \cdot 291,25 \cdot 298,90}{7,65} = 3,2 \text{ Cal.},$$

während der Versuch das Ergebnis 3,6 Cal. geliefert hat (vgl. die Tabelle auf S. 909). Die Übereinstimmung ist mit Rücksicht darauf, daß hier schon kleine Versuchsfehler erheblich ins Gewicht fallen, sehr gut.

2. Dissoziation von Gasen.

Die Anwendung der Reaktionsisochore auf chemische Gleichgewichtserscheinungen zwischen lauter gasförmigen Reaktionsteilnehmern ist außerordentlich einfach. Aber auch hier ist die Prüfung der Rechnung an den Ergebnissen des Versuches nur in ganz wenigen Fällen möglich. Die Hindernisse sind dieselben, wie bei der Dissoziation fester Stoffe: es gibt nur wenige Spaltungsvorgänge, die schon bei niederen Temperaturen genügend fortgeschritten sind, um exakte Messungen zu gestatten.

Das geeignetste Beispiel ist das Spaltungsgleichgewicht des Stickstofftetroxyds



Hier ist

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(x \cdot C)^2}{(1-x) \cdot C},$$

wenn C die molare Gesamtkonzentration und x den Spaltungsgrad bedeutet. Rechnen wir mit Partialdrücken, so ist (vgl. S. 628 u. f.) für C zu setzen $\frac{P}{RT}$, wenn 1 Mol Gas vorhanden ist, in unserem Falle also,

wo aus 1 Mol ja $(1-x) + 2x = (1+x)$ Mole entstanden sind, $C = \frac{P}{(1+x) \cdot RT}$. Das gibt:

$$K = \frac{x^2 \cdot P}{(1-x^2) \cdot RT}.$$

Aus gegebenem Drucke und Spaltungsgrade kann man also K für die betreffende Temperatur berechnen.

Wir benutzen zu einer solchen Rechnung die Tabelle auf S. 550, und zwar entnehmen wir ihr die Werte

⁸⁹² Z. f. physik. Chem. 1, 5 (1887).

$$p_1 = 49,16 \text{ cm Hg} = \frac{49,16}{76,0} \text{ Atm.}; t_1 = 21,00^\circ \text{ d. h. } T_1 = 294,0^\circ; x_1 = 0,192;$$

$$p_2 = 52,10 \text{ cm Hg} = \frac{52,10}{76,0} \text{ Atm.}; t_2 = 99,80^\circ \text{ d. h. } T_2 = 372,8^\circ; x_2 = 0,923.$$

Dann ist

$$K_1 = \frac{(0,192)^2 \cdot 49,16}{0,9631 \cdot 76,0 \cdot 1,985 \cdot 294,0} = 4,242 \cdot 10^{-5};$$

$$K_2 = \frac{(0,923)^2 \cdot 52,10}{0,1481 \cdot 76,0 \cdot 1,985 \cdot 372,8} = 5,329 \cdot 10^{-3}.$$

Wir bilden jetzt

$$-U = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{1,985 \cdot 294,0 \cdot 372,8}{78,8} \cdot 5,305 = 13,3 \text{ Cal.}$$

Die Messung mit Hilfe der Wärmekapazität des dissoziierenden Gasgemisches ergab nach entsprechender Korrektur⁸⁹³ für die Arbeitsleistung 12,5 Cal.

Auch hier ist wieder angenommen, daß U von der Temperatur unabhängig ist. In Anbetracht dessen ist die Übereinstimmung recht befriedigend.

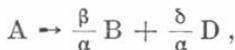
3. Dissoziation gelöster Stoffe.

Liegt eine genügend verdünnte Lösung eines dissoziierenden Stoffes in einer Flüssigkeit vor, so lassen sich darauf die für Gase geltenden Überlegungen des vorigen Kapitels ohne weiteres anwenden mit der wesentlichen Vereinfachung, daß man in diesen Fällen das Volum als vom Dissoziationszustande und der Temperatur unabhängig ansehen und daher als Konstante behandeln kann. Denn Flüssigkeiten haben unter gewöhnlichen Bedingungen einen viel zu kleinen Ausdehnungskoeffizienten, als daß ihre Volumänderung für unsere Zwecke in Frage kommen könnte, und ebenso beeinflusst die Spaltung gelöster Stoffe das Gesamtvolum der Lösung nicht nennenswert.

Ist der gelöste Stoff A gespalten nach dem Schema



oder



so ist

$$K = \frac{[B]^\beta \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha},$$

und, wenn der Bruchteil x eines Mols A dissoziiert, und das Molvolum v ist,

$$[B] = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{x}{v}; \quad [D] = \frac{\delta}{\alpha} \cdot \frac{x}{v}; \quad [A] = \frac{1-x}{v},$$

mithin

$$K = \frac{\left(\frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{x}{v}\right)^\beta \cdot \left(\frac{\delta}{\alpha} \cdot \frac{x}{v}\right)^\delta}{\left(\frac{1-x}{v}\right)^\alpha} = \frac{x^{\beta+\delta} \cdot \beta^\beta \cdot \delta^\delta}{(1-x)^\alpha \cdot v^{\beta+\delta-\alpha} \cdot \alpha^{\beta+\delta}}.$$

⁸⁹³ J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen, I, S. 141.

Daraus folgt

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{\frac{x_2^{\beta + \delta}}{(1 - x_2)^\alpha}}{\frac{x_1^{\beta + \delta}}{(1 - x_1)^\alpha}} \quad (\alpha, \beta, \delta \text{ und } v \text{ konstant})$$

und weiterhin

$$-U = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{\frac{x_2^{\beta + \delta}}{(1 - x_2)^\alpha}}{\frac{x_1^{\beta + \delta}}{(1 - x_1)^\alpha}}$$

Für den besonderen Fall, daß ein Stoff AB nach dem Dissoziationsschema



zerfällt, also $\beta = \delta = \alpha = 1$ ist, ergibt sich die besonders einfache Gleichung

$$-U = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{\frac{x_2^2}{1 - x_2}}{\frac{x_1^2}{1 - x_1}}$$

Sie ist erfüllt z. B. bei der elektrolytischen Dissoziation binärer Elektrolyte (außer bei den ganz starken Elektrolyten) und kann mithin zur Berechnung der Ionisationswärme aus dem Zusammenhange zwischen Spaltungsgrad (x) bzw. Ionisationskonstante (K) und Temperatur dienen (s. oben S. 918).

4. Dissoziation einheitlicher Flüssigkeiten.

Noch einfacher werden die Verhältnisse, wenn eine einheitliche Flüssigkeit dissoziiert, und zwar in so geringem Umfange, daß man das Volum wie auch die Konzentration des ungespaltenen Stoffes durchweg als konstant ansehen darf. Der Nachweis einer solchen Spaltung ist nur dann zu führen^{894a}, wenn die Spaltungsprodukte individuelle Reaktionen geben, die eine quantitative Bestimmung ohne Störung des Gleichgewichtes ermöglichen (vgl. S. 617). Hierzu eignet sich nun das Phänomen der Ionenspaltung des Wassers. Die Konzentration der Ionen H' und OH' läßt sich in verschiedener Weise ermitteln, wovon an anderer Stelle noch die Rede sein wird. Nehmen wir an, es sei der Bruchteil x von je einem Mol Wasser ionisiert, so haben wir wieder, wie oben, zu setzen

$$K = \frac{x^{\beta + \delta} \cdot \beta^\beta \cdot \delta^\delta}{(1 - x)^\alpha \cdot v^{\beta + \delta} - \alpha \cdot x^{\beta + \delta}}$$

und, da hier $\beta = \delta = \alpha = 1$ ist ($H_2O \rightleftharpoons H' + OH'$),

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

^{894a} Einheitliche feste Stoffe, die im Prinzip ganz analog zu behandeln wären, scheiden hier aus, weil uns kein Mittel zur Verfügung steht, Gleichgewichte in festen Systemen zu messen (vgl. S. 587).

oder mit Rücksicht auf $(1 - x) = \text{konst.}$ und $v = \text{konst.}$:

$$K = \frac{x^2}{k}$$

und

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{x_2^2}{x_1^2} = 2 \ln \frac{x_2}{x_1}.$$

Daraus ergibt sich

$$-U = \frac{2R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{x_2}{x_1}.$$

Nun fanden F. KOHLRAUSCH und A. HEYDWEILLER⁸⁹⁴ den Spaltungsgrad (x) des reinsten Wassers z. B. bei 0° zu $6,3 \cdot 10^{-10}$ und bei 50° zu $44,7 \cdot 10^{-10}$. Es ist also

$$-U = \frac{2 \cdot 1,985 \cdot 273 \cdot 323}{50} \ln \frac{44,7}{6,3} = 13,7 \text{ Cal.}$$

gültig für eine mittlere Temperatur von 25° . Das Ergebnis ist also identisch mit dem calorimetrisch aus der Neutralisationswärme gefundenen Werte (s. S. 917, 918).

5. Löslichkeit und Dampfdruck dissoziierender Stoffe.

Es soll nunmehr der Fall betrachtet werden, daß ein fester Stoff bei der Auflösung oder Verdampfung dissoziiert. Solche Vorgänge sind sehr häufig: Beispiele für den ersteren Fall sind die Löslichkeitsphänomene bei Elektrolyten in ionisierenden Lösungsmitteln, für den letzteren die Erscheinungen an Systemen, wie sie im Kapitel 347 besprochen worden sind, also die Verdampfung von NH_4HS , NH_4Cl usw. Am leichtesten zu übersehen sind bei beiden Arten von Gleichgewichten diejenigen, in denen praktisch völlige Dissoziation erfolgt, wie bei allen oben mitgeteilten Verdampfungsgleichgewichten dissoziierender fester Stoffe und bei Lösungsgleichgewichten in genügend verdünnten Lösungen starker Elektrolyte.

Wir beginnen mit einem Beispiele der letztgenannten Art, weil hier die Sachlage durch die praktisch vorhandene Volumkonstanz (wie allgemein bei verdünnten flüssigen Lösungen) besonders einfach ist.

Wenn sich ein schwerlösliches Salz, wie etwa Chlorsilber, in Wasser löst, so erfolgt praktisch vollkommene Ionenspaltung im Sinne



und es wird der Ausdruck

$$K = \frac{[\text{Ag}'] \cdot [\text{Cl}']}{[\text{AgCl}]}$$

die Gleichgewichtskonstante der Ionenspaltung darstellen. Wir finden mithin die Ionisationswärme U_J zu

$$-U_J = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{[\text{Ag}']_2 \cdot [\text{Cl}']_2 \cdot [\text{AgCl}]_1}{[\text{Ag}']_1 \cdot [\text{Cl}']_1 \cdot [\text{AgCl}]_2}$$

oder, wenn wir die Löslichkeit des Chlorsilbers (gespalten und ungespalten) in Molnormalitäten ausgedrückt, s nennen und unter x den Spaltungsgrad verstehen, so daß also $[\text{Ag}'] = [\text{Cl}'] = x \cdot s$ und $[\text{AgCl}] = (1 - x) \cdot s$ wird,

⁸⁹⁴ Z. f. physik. Chem. 14, 330 (1894).

$$-U_J = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{(s_2 x_2)^2 \cdot s_1 \cdot (1 - x_1)}{(s_1 x_1)^2 \cdot s_2 \cdot (1 - x_2)}$$

Nun können wir uns den Vorgang der Auflösung eines Mols des dissoziierenden Chlorsilbers in die Teilvorgänge der anfänglichen Auflösung in ungespaltenem Zustande und der nachfolgenden Ionenspaltung zerlegt denken.

Für den ersteren gilt, wie allgemein bei der Auflösung ungespalteener Stoffe (s. S. 936), wenn U_L die Lösungswärme ist,

$$-U_L = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{s_2}{s_1}$$

Folglich wird, wenn beide Vorgänge nacheinander ablaufen, die beobachtete Wärmetönung U_{LJ} sein:

$$U_{LJ} = U_L + U_J$$

und, wenn wir praktisch völlige Spaltung annehmen, d. h. x konstant und sehr nahe gleich 1 setzen,

$$-U_{LJ} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{s_2^2}{s_1^2} = \frac{2R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{s_2}{s_1}$$

oder

$$\ln s_2 - \ln s_1 = - \frac{U_{LJ}}{2R \cdot T_1 \cdot T_2} (T_2 - T_1) = \frac{U_{LJ}}{2R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

U_{LJ} ist derjenige Wert, der calorimetrisch bestimmt wird, während sich U_L und U_J einzeln der Messung entziehen.

Wie wir sehen, ist bei der vorstehenden Ableitung vorausgesetzt, daß x von Konzentration und Temperatur unabhängig ist. Das trifft aber nur für sehr verdünnte Lösungen starker Elektrolyte zu, und daher beschränkt sich die Anwendbarkeit der vorstehenden Gleichung auf diese Fälle.

Ein geeignetes Beispiel ist das oben genannte Chlorsilber. Für die Abhängigkeit seiner Löslichkeit von der Temperatur gelten folgende Daten⁸⁹⁵:

$$\text{bei } 4,68^\circ (T_1 = 277,68): s_1 = 0,459 \cdot 10^{-5} \text{ m} - n;$$

$$\text{bei } 34,26^\circ (T_2 = 307,26): s_2 = 1,935 \cdot 10^{-5} \text{ m} - n.$$

Daraus berechnet sich

$$U_{LJ} = - \frac{2 \cdot 1,985 \cdot 277,68 \cdot 307,26}{29,58} \cdot \ln \frac{1,935}{0,459} = - 16,5 \text{ Cal.}$$

Die calorimetrische Messung ergab $-15,9$ Cal. (s. S. 914). Die Übereinstimmung ist also befriedigend.

Bei der Dissoziation eines verdampfenden festen Stoffes wird die Rechnung ganz analog durchgeführt. Nur ist hier die Konzentration durch den Druck und die Temperatur bestimmt, nämlich ($v = \text{Molvolum}$)

$$c = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT}$$

Wir erhalten daher die Gleichung ($U_{VD} = \text{Verdampfungswärme} + \text{Dissoziationswärme}$)

⁸⁹⁵ F. KOHLRAUSCH, Z. f. physik. Chem. 64, 148 (1908). (Im Original offensichtlich einige Druckfehler.)

$$-U_{VD} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{\left(\frac{p_2}{RT_2}\right)^2}{\left(\frac{p_1}{RT_1}\right)^2} = \frac{2R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \left(\ln \frac{p_2}{T_2} - \ln \frac{p_1}{T_1}\right).$$

Sie gestattet die Berechnung eines (in gewissen Grenzen) beliebigen Dissoziationsdruckes p_2 aus einem gegebenen Drucke p_1 und den zugehörigen Temperaturen mit Hilfe der Dissoziationswärme. Auch hier ergibt sich, z. B. im Falle des Gleichgewichtes



befriedigende Übereinstimmung.⁸⁹⁶

Komplizierter wird die Rechnung, wenn der gelöste bzw. verdampfte Stoff nicht praktisch ungespalten oder völlig gespalten ist, sondern x Werte besitzt, die von 0 und von 1 erheblich abweichen, namentlich dann, wenn auch noch die Veränderlichkeit von x mit der Temperatur berücksichtigt wird. Auf diese Fälle, die mangels geeigneten Materials zur allgemeinen Prüfung der Folgerungen⁸⁹⁷ vorläufig weniger Interesse besitzen, soll hier nicht eingegangen werden.

435. Allgemeines über Gleichgewicht und Affinität. Aus dem in den vorhergehenden Kapiteln behandelten Zusammenhänge zwischen Gleichgewicht und Reaktionswärme lassen sich gewisse allgemeine Schlüsse ziehen.

Da die Gleichgewichtskonstante bei steigender Temperatur wächst, wenn eine Reaktion mit einer Zunahme des Gesamtenergieinhaltes ($U < 0$) verbunden ist, muß, wie oben bereits ausgeführt, die Reaktion beim Erwärmen in dem Sinne fortschreiten, in dem sie Wärme verbraucht. Wir haben gesehen, daß dieser Vorgang einer Umwandlung von Wärme in chemische Energie entspricht. Am Beispiele des Schwefels ist gezeigt worden, daß es sich hierbei um einen Gewinn an Arbeitsfähigkeit von seiten des Systems handelt. Folglich muß, da die nun erfolgende Einstellung des neuen Gleichgewichts freiwillig vor sich geht, die calorimetrische Wärmetönung $Q = A - U$ mindestens so groß sein, wie $-U$ (ebensogroß, wenn keine Arbeitsleistung zugelassen wird, größer, wenn man die Arbeitsfähigkeit des Systems ausnützt). Das heißt aber, daß eine solche Reaktion, wenn sie freiwillig verläuft, im Falle der Arbeitsleistung Wärme verbraucht oder endothermisch ist. Nun geht ja aus der Gleichung der Reaktionsisotherme (s. S. 929, 931)

$$A = RT \ln K \Phi_c$$

hervor, daß die Arbeitsfähigkeit mit K wächst, wenn wir immer die gleichen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer (den gleichen Wert von Φ_c) annehmen. Das Anwachsen von K bedeutet (nach der Definition der Gleichgewichtskonstante), daß die Reaktion bei Erreichung des Gleichgewichts um so weiter fortgeschritten ist, je höher die Temperatur ist. K muß nun mit T immer weiter wachsen, solange überhaupt U negativ ist. Andererseits ist aber unbegrenztes Fortschreiten der Reaktion bei Tem-

⁸⁹⁶ Vgl. VAN'T HOFF-COHEN, Studien zur chemischen Dynamik, S. 161.

⁸⁹⁷ Vgl. VAN'T HOFF-COHEN, Studien zur chemischen Dynamik, S. 213 u. f.; J. J. VAN LAAR Z. f. physik. Chem. 17, 545 (1895).

peraturerhöhung in gewissen Fällen jedenfalls nicht zu erwarten. So ist z. B. aus kinetischen Gründen (vgl. S. 837) anzunehmen, daß die bei hoher Temperatur recht erhebliche und in dieser Gegend mit der Temperatur noch weiter ansteigende Bildung von Stickoxyd aus den Elementen im Sinne der Gleichung



nicht unbegrenzt durch weitere Erhitzung begünstigt werden kann. Vielmehr ist damit zu rechnen, daß bei genügend hoher Temperatur im wesentlichen das isolierte Elementaratom die chemische Szene beherrscht. Das ist aber nur denkbar, wenn schließlich K wieder kleiner wird, d. h. U aus dem negativen Gebiete ins positive übertritt. Wird dann auch A immer kleiner, so kann schließlich der Fall eintreten, daß A, nachdem es vorher positiv gewesen, nun negativ wird, die Richtung der freiwilligen Reaktion sich also umkehrt, und diese von der entgegengesetzten Seite her dem Gleichgewichte zustrebt; letzteres würde dann bei weiterer Steigerung der Temperatur immer noch mehr rückläufig, im obigen Beispiele z. B. im Sinne der Spaltung des NO in die Elemente, verschoben werden. Wir wollen an dieser Stelle auf diesen Gegenstand nicht näher eingehen. Es handelt sich hier offenbar um die Frage der Abhängigkeit der chemischen Affinität von der Temperatur. Diese wird aber noch eingehend im 12. Buche zusammen mit sonstigen Fragen aus der Affinitätslehre behandelt werden. Es genüge hier der Hinweis, daß sich diejenigen Verbindungen, die aus den Elementen unter Wärmeaufnahme entstehen, also die endothermen Stoffe, bei höheren Temperaturen unter vergleichbaren Konzentrationsverhältnissen reichlicher bilden werden als bei tiefen. Bei exzessiven Temperaturanstiegen ist jedoch nach Obigem wieder Zerfall zu erwarten. So findet man denn in der Tat unter den Produkten von Reaktionen bei genügend hohen Temperaturen mit Hilfe energischer „Abschreckung“ (s. S. 567) Stoffe, deren thermische Bildung bei tieferen Temperaturen nicht in merklichem Umfange festgestellt werden kann, wie Wasserstoffperoxyd, Ozon, Stickoxyd. Wenn solche Substanzen sich bei tieferen Temperaturen bilden, so geschieht das nie freiwillig aus den Elementen, d. h. nicht ohne Zuführung anderer Energiearten (Bestrahlung, elektrische Wirkungen), und sonst nur mit Hilfe „gekoppelter Reaktionen“, d. h. auf Grund von ineinandergreifenden Vorgängen, bei denen der eine den Energieüberschuß liefert, der zur Durchführung der energiebedürftigen Reaktion notwendig ist.

Die bisher erörterten Gesichtspunkte bezogen sich auf Vorgänge, die zu einem Gleichgewicht führen. Gleichgewichte treten unter allen Umständen dann auf, wenn der Reaktionsablauf bei gegebener Temperatur eine Änderung der Konzentration bewirkt, d. h. bei Prozessen, die sich unter Beteiligung von Lösungen abspielen. Denn die Triebkraft der Reaktion (gemessen durch A) ist eine Funktion der Konzentration, muß mithin im Verlaufe derartiger Reaktionen bis auf Null abnehmen (Gleichgewicht). In solchen Fällen ist also die Reaktion stets unvollständig. Weil nun eine beliebige Störung eines solchen Gleichgewichtes nur eine begrenzte Reaktion bedingt, die aufhört, sobald die den veränderten Bedingungen entsprechende neue Gleichgewichtslage erreicht ist, niemals also ein vollständiger Reaktionsablauf in bestimmtem Sinne erzielt wird, nennt man Gleichgewichte dieser Art auch unvollständige Gleichgewichte.

Im Gegensatz dazu hat die Störung eines vollständigen Gleichgewichtes, herrührend von einer Reaktion, deren Ablauf keine Konzentrationsänderungen bedingt, die Wirkung, daß der Vorgang sich bis zu Ende abspielt in dem Sinne, der durch die Änderung der Bedingungen gegeben ist. Hierher gehören z. B. das Verdampfungsgleichgewicht und das Schmelzgleichgewicht, die bei gegebener Temperatur an einen einzigen Wert des Druckes gebunden sind und bei dessen Veränderung einer vollständigen Umwandlung Platz machen.

436. Die Abnahme der Gesamtenergie als Temperaturfunktion. Direkte und indirekte Affinitätsbestimmungen. Wir sind durch die Auseinandersetzungen des vorigen Kapitels zu der Ansicht geführt worden, daß negative U-Werte bei sukzessiver Steigerung der Temperatur schließlich noch einmal durch positive ersetzt werden müssen, U also in diesem Falle eine Temperaturfunktion ist. Das gilt nun aber ganz allgemein und wir haben von dieser Annahme an früherer Stelle, insbesondere bei der Besprechung von Reaktionen in kondensierten Systemen (s. S. 842 u. f.), Gebrauch gemacht.

Darum sind die Ergebnisse aller Rechnungen, die sich auf die Gleichung der Reaktionsisochore stützen, nur dann bindend, wenn man die bei der Herleitung jener Gleichung gemachte Voraussetzung, U sei konstant, als erfüllt ansehen darf, d. h. innerhalb eines genügend engen Temperaturintervalls, dessen zulässige Weite sich nach dem Grade der Temperaturveränderlichkeit von U richten wird. Will man die Rechnung auf beliebige Temperaturen ausdehnen, wie dies erwünscht ist für die Ableitung von Affinitäten bei irgendeiner Temperatur aus Gleichgewichtsmessungen in einem begrenzten Gebiete, so braucht man den Zusammenhang zwischen U und T, d. h. die Kenntnis der Funktion $U=f(T)$, oder, was dasselbe ist, die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Temperatur. Führt man diese ein, und hat man aus einer Gleichgewichtsmessung A und direkt calorimetrisch (oder mit Hilfe eines zweiten Gleichgewichts indirekt) U bestimmt, so ist damit die Berechnung von A bei beliebiger Temperatur möglich.

Nun gibt es aber Gleichgewichte, deren direkte Bestimmung nicht exakt möglich ist. Somit stößt die Aufgabe der allgemeinen Affinitätsbestimmung durch Lösung der Gleichung der Reaktionsisochore

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{U}{T^2} \cdot dT = - \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{f(T)}{T^2} \cdot dT$$

auf Schwierigkeiten.

Über diese hilft das Theorem von NERNST hinweg, mit dessen Anwendung wir uns im nächsten Kapitel beschäftigen.

437. Anwendung des dritten Hauptsatzes auf beliebige chemische Gleichgewichte. Überblick. Wie in den Kapiteln 405, 407 und 417 entwickelt wurde, ist es möglich, vermittels des Theorems von NERNST die Affinität von Reaktionen in kondensierten Systemen lediglich auf thermische Daten zu gründen. Wenn es gelingt, das gleiche Prinzip auf beliebige Reaktionen auszudehnen, so ist damit die allge-

meine Lösung des Problems der Affinitätsbestimmung gegeben, und es ist dann nicht mehr nötig, Messungen von Gleichgewichten auszuführen. Diese Frage besitzt ein besonderes Interesse für diejenigen Fälle, in denen Gleichgewichtsmessungen schwierig oder ungenau sind. Wie man sieht, handelt es sich dabei um eine quantitative Festlegung des allem Anscheine nach im großen und ganzen (mit den bekannten Einschränkungen) vorhandenen Parallelismus zwischen Affinität und Wärmetönung. Zur Lösung des genannten Problems waren gewisse Hilfsannahmen erforderlich, deren direkte Prüfung bisher nur in begrenztem Umfange möglich war. Wir wollen uns an dieser Stelle mit den speziellen Ergebnissen^{897a} nicht eingehend beschäftigen, vielmehr die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Affinität für den Abschnitt „Affinitätslehre“ (12. Buch) aufsparen.

Wir begnügen uns also mit den allgemeinen Gesichtspunkten.

438. Fortsetzung. Die Grundgleichungen. Wir wollen, um die im vorigen Kapitel genannte Aufgabe zu lösen, in rein thermischen Größen die maximale Arbeit einer Reaktion auszudrücken suchen, die im Sinne der Gleichung



von links nach rechts verläuft, und zwar pro g-Formelgewicht sowie unter der Annahme, daß die Konzentration der reagierenden Stoffe wie der Reaktionsprodukte dabei einen bestimmten Wert behält. Für diesen Fall gilt, falls gleichzeitig Volumkonstanz herrscht (z. B. bei Reaktionen in verdünnten gesättigten Lösungen), die Gleichung der Reaktionsisotherme (s. S. 929 u. f.)

$$A = RT \ln (K \cdot \Phi_c),$$

worin Φ_c die bekannte Funktion der Konzentrationen ist.

Lassen wir dagegen bei der Reaktion (unter Wahrung der Konzentrationskonstanz) eine Volumänderung zu, arbeiten also z. B. bei Gasen im stöchiometrischen Gemisch unter konstantem Druck, so kommt noch die dabei geleistete Volumarbeit hinzu, die für jedes neuentstehende Mol Gas RT ausmacht.

Bei einer homogenen Gasreaktion im Sinne der obigen Gleichung von links nach rechts wäre also bei konstantem Druck

$$A' = RT \ln (K \cdot \Phi_c) + (\xi + \nu + \zeta - \beta - \gamma - \delta) RT$$

zu setzen oder, wenn wir statt des Klammersausdruckes das Symbol $\Sigma \nu$ benutzen

$$A' = RT \ln (K \cdot \Phi_c) + \Sigma \nu RT.$$

Anstatt nun die Reaktion zwischen B, C und E, die sich, ebenso wie X, Y und Z, im gasförmigen Zustande befinden sollen, als direkt im

^{897a} Das bisherige Material auf diesem Gebiete (das bereits ungeheuer reichhaltig ist) besteht zum guten Teil aus dem Ergebnis von Versuchen, die Rechnung an der Hand vorhandener Affinitätsmessungen zu prüfen. Im allgemeinen wurde eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch gefunden, was den Schluß gestattet, daß die obenerwähnten Annahmen, die zunächst versuchsweise eingeführt wurden, also eine Art Arbeitshypothese darstellen, im wesentlichen zutreffend sind, oder daß doch ihre Abweichung von der Wirklichkeit nur wenig ins Gewicht fällt.

Gasraume vor sich gehend zu betrachten, schlagen wir, um auf eine Beziehung zu rein thermischen Größen zu kommen, einen Umweg ein.

Wir nehmen an, daß jede Komponente zunächst für sich in den festen (oder überhaupt kondensierten) Zustand übergeführt wird, indem wir sie unter dem Dampfdrucke des betreffenden festen Stoffes bei der gegebenen Temperatur kondensieren. Hierauf soll in kondensiertem Zustande, also zwischen den festen Stoffen B, C und E, die Reaktion vor sich gehen. Endlich werden dann die fest gedachten Reaktionsprodukte X, Y und Z verdampft, und ihr Dampf auf die angenommene konstante Konzentration gebracht. Damit ist der Prozeß beendet.

Wie wir von S. 818 her wissen, ist aber die maximale Arbeit unabhängig von dem Wege, auf dem sich eine Reaktion vollzieht. Mithin muß die (zu berechnende) Arbeit identisch sein mit der Summe der Arbeitsleistungen, die unserem indirekten Verfahren entspricht. Letztere setzt sich nun zusammen

1. aus der Arbeitsleistung der Reaktion im kondensierten System, A_K ;
2. aus den Kondensations- und Verdampfungsarbeiten, A_2 ;
3. aus Dilatations- und Kompressionsarbeiten, A_3 .

Die letztgenannten Arbeitsgrößen rühren daher, daß wir die Reagentien vor Beginn der Kondensation von der angenommenen (konstanten) Konzentration auf die den gesättigten Dämpfen zugehörige bringen und den Reaktionsprodukten nach Beendigung der Verdampfung anstatt der Konzentration ihrer gesättigten Dämpfe die gewünschte (konstante) Konzentration erteilen müssen.

Nun ist der Arbeitsbetrag unter 2. bekanntlich pro Mol (s. S. 847) einfach gleich RT ; folglich ist bei der Kondensation von $\beta + \gamma + \epsilon$ Molen $(\beta + \gamma + \epsilon) \cdot RT$ aufzuwenden, während bei der Verdampfung von $\xi + \upsilon + \zeta$ Molen $(\xi + \upsilon + \zeta) \cdot RT$ gewonnen werden kann. Mithin ist der Gewinn an Arbeit im ganzen $(\xi + \upsilon + \zeta - \beta - \gamma - \epsilon) \cdot RT = \Sigma \nu RT$.

Also:

Summe von Kondensations- und Verdampfungsarbeit $A_2 = \Sigma \nu RT$.

Die Dilatationsarbeit eines Mols für Abnahme des Druckes z. B. von $\frac{\beta}{\beta + \gamma + \epsilon} \cdot P$ (Partialdruck des Stoffes B im Gemische) auf p_B (Dampfdruck

des festen Stoffes B) beträgt bekanntlich $RT \ln \frac{\beta \cdot P}{p_B}$, für β -Mole also $\beta \cdot RT \cdot \ln \frac{\beta \cdot P}{p_B}$.

Die Summe aller Dilatationsarbeiten, vermindert um die Kompressionsarbeiten der Reaktionsprodukte, die am Schlusse zusammen unter demselben konstanten Druck befindlich gedacht werden, ergibt sich demnach bei sinngemäßer Anwendung der vorstehenden Überlegung auf die übrigen Stoffe zu

$$A_3 = \beta RT \ln \frac{\beta P}{p_B} + \gamma RT \ln \frac{\gamma P}{p_C} + \epsilon RT \ln \frac{\epsilon P}{p_E} \\ - \xi RT \ln \frac{\xi P}{p_X} - \upsilon RT \ln \frac{\upsilon P}{p_Y} - \zeta RT \ln \frac{\zeta P}{p_Z} =$$

$$= RT \ln \frac{\left(\frac{\beta P}{\beta + \gamma + \epsilon}\right)^\beta \cdot \left(\frac{\gamma P}{\beta + \gamma + \epsilon}\right)^\gamma \cdot \left(\frac{\epsilon P}{\beta + \gamma + \epsilon}\right)^\epsilon}{\left(\frac{\xi P}{\xi + \nu + \zeta}\right)^\xi \cdot \left(\frac{\nu P}{\xi + \nu + \zeta}\right)^\nu \cdot \left(\frac{\zeta P}{\xi + \nu + \zeta}\right)^\zeta} + RT \ln \frac{p_X^\xi \cdot p_Y^\nu \cdot p_Z^\zeta}{p_B^\beta \cdot p_C^\gamma \cdot p_E^\epsilon}$$

Nun ist aber das erste Glied der rechten Seite eine Teildruckfunktion, die man in die Konzentrationsfunktion Φ_e dadurch überführen kann, daß man durch den Wert $(RT)^{\beta + \gamma + \epsilon - \xi - \nu - \zeta} = (RT)^{-\Sigma \nu}$ (s. S. 627) dividiert, oder mit $(RT)^{\Sigma \nu}$ multipliziert. Dann resultiert also, da $\ln [\Phi_e \cdot (RT)^{\Sigma \nu}] = \ln \Phi_e + \Sigma \nu \ln RT$ ist:

$$A_3 = RT \cdot (\ln \Phi_e + \Sigma \nu \ln RT) + RT \ln \frac{p_X^\xi \cdot p_Y^\nu \cdot p_Z^\zeta}{p_B^\beta \cdot p_C^\gamma \cdot p_E^\epsilon},$$

oder, wenn wir den Logarithmus des zweiten Gliedes als Summe der Logarithmen $\xi \ln p_X + \nu \ln p_Y$ usw. entsprechend dem oben benutzten Symbol mit $\Sigma \nu \ln p$ bezeichnen,

$$A_3 = RT \cdot (\ln \Phi_e + \Sigma \nu \ln RT) + RT \Sigma \nu \ln p.$$

Offenbar tritt $\Phi_e \cdot (RT)^{\Sigma \nu}$ an die Stelle der Konzentrationsfunktion Φ_e , wenn man die Konzentration statt in Normalitäten in Drucken (Atmosphären) zählt. Wir wollen dafür das Symbol Φ_p einführen und erhalten dann

$$A_3 = RT \ln \Phi_p + RT \Sigma \nu \ln p.$$

Beziehen wir die maximale Arbeit, die berechnet werden soll, auf die Druckfunktion $\Phi_p = 1$, wie das üblich ist, so wird $RT \ln \Phi_p = 0$ und damit die Summe der Dilatations- und Kompressionsarbeiten

$$A_3 = RT \Sigma \nu \ln p.$$

Setzen wir nun auch noch für die in Druckeinheiten gemessene Gleichgewichtskonstante das Symbol K_p und demgemäß die Arbeit $RT \ln (K_p \cdot \Phi_p) = A_p$, so erhalten wir mithin das Ergebnis

$$A'_p \text{ (bei konstantem Druck)} = A_p + \Sigma \nu RT = RT \ln K_p + \Sigma \nu RT =$$

$$\text{(\Phi}_p = 1\text{)}$$

$$= A_K + A_2 + A_3 = A_K + \Sigma \nu RT + RT \Sigma \nu \ln p,$$

und für die reine Affinität A_p (bei konstantem Volum)

$$A_p = RT \ln K_p = A'_p - \Sigma \nu RT = A_K + RT \Sigma \nu \ln p. \quad (I)$$

$$\text{(\Phi}_p = 1\text{)}$$

Damit ist die gesuchte Affinität auf die durch lauter thermische Größen darstellbare Affinität der Reaktion im kondensierten System und den Dampfdruck der beteiligten Stoffe bei der Versuchstemperatur zurückgeführt.

Wir stellen nun die Größe $\Sigma \nu \ln p$ noch als rein thermische Funktion dar. Dazu benutzen wir die Gleichung (s. S. 859)

$$d \ln p = \frac{\lambda}{RT^2} \cdot dT \text{ bzw.}$$

$$\ln p = \int \frac{\lambda}{RT^2} \cdot dT,$$

wobei unter λ allgemein die molare Verdampfungswärme eines flüssigen oder festen Stoffes bedeuten soll.

Trägt man nun der Temperaturabhängigkeit von λ Rechnung durch die Entwicklung (vgl. auch S. 847)

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - C$$

$$\lambda = \int (C_p - C) dT$$

und

$$\begin{aligned} \lambda - \lambda_0 &= \int_0^T (C_p - C) dT = \int_0^T [(C_{p_0} - C_0) + 2(b_p - b)T + \dots] dT \\ &= (C_{p_0} - C_0) \cdot T + (b_p - b) T^2 + \dots \end{aligned}$$

oder

$$\lambda = \lambda_0 + (C_{p_0} - C_0) \cdot T + (b_p - b) T^2 + \dots,$$

so wird

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} = \frac{\lambda_0}{RT^2} + \frac{C_{p_0} - C_0}{RT} + \frac{(b_p - b)}{R} + \dots$$

und

$$\begin{aligned} \ln p &= \int \left(\frac{\lambda_0}{RT^2} + \frac{C_{p_0} - C_0}{RT} + \frac{(b_p - b)}{R} + \dots \right) dT \\ &= -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{(C_{p_0} - C_0)}{R} \ln T + \frac{(b_p - b)}{R} T + \dots + i, \end{aligned}$$

wobei i die Integrationskonstante darstellt.

Folglich wird $\sum v \ln p$ als Summe aller analogen Entwicklungen für die einzelnen Stoffe, deren Dampfdruck in $\sum v \ln p$ enthalten ist,

$$\sum v \ln p = -\frac{\sum v \lambda_0}{RT} + \frac{\sum v (C_{p_0} - C_0)}{R} \ln T + \frac{\sum v (b_p - b)}{R} T + \dots + \sum v i$$

und

$$RT \sum v \ln p = -\sum v \lambda_0 + \sum v (C_{p_0} - C_0) \cdot T \ln T + \sum v (b_p - b) \cdot T^2 + \dots + \sum v i \cdot RT. \quad (\text{II.})$$

Nun ist nach dem ersten Hauptsatze die Gesamtenergieänderung (wie die maximale Arbeit) unabhängig vom Reaktionswege, nur durch Anfangs- und Endzustand des Systems bedingt. Daher muß U , die Gesamtenergieabnahme der gedachten Reaktion im Gaszustande, gleich derselben Größe für das kondensierte System, U_K , vermehrt um die Abnahme der Gesamtenergie bei der Kondensation und Verdampfung sein, d. h. es wird (da bei der Verdampfung $U = RT - \lambda$, also $U_0 = -\lambda_0$ ist)

$$U = U_K + \sum v RT - \sum v \lambda$$

und

$$U_0 = U_{0K} - \sum v \lambda_0 \quad (\text{für } T = 0),$$

oder

$$U_{0K} = U_0 + \sum v \lambda_0.$$

Da aber nach S. 865

$$A_K = U_{0K} - \sum n b T^2$$

ist, resultiert bei Einsetzung dieser Gleichung (b für den kondensierten Zustand gültig und n von S. 865 gleich unserem v , aber mit negativem Vorzeichen⁸⁹⁸) in Gleichung (I.):

⁸⁹⁸ Weil S. 865 $\sum n$ die Differenz der Wärmekapazitäten der verschwindenden Stoffe (c) und der entstehenden ($\frac{dU}{dT} = c - c'$) bedeutet, hier aber die Summierung im umgekehrten Sinne vorgenommen ist.

$$\begin{aligned}
 A_p &= A_K + RT \sum \nu \ln p = U_{0K} - \sum \nu b T^2 + RT \sum \nu \ln p \\
 &= U_{0K} + \sum \nu b T^2 + RT \sum \nu \ln p = U_0 + \sum \nu \lambda_0 + \sum \nu b T^2 + RT \sum \nu \ln p
 \end{aligned}$$

und mit Rücksicht auf die Gleichung (II.):

$$\begin{aligned}
 A_p &= U_0 + \sum \nu \lambda_0 + \sum \nu b T^2 - \sum \nu \lambda_0 + \sum \nu (C_{p_0} - C_0) T \ln T + \sum \nu (b_p - b) T^2 + \dots \\
 &\quad + \sum \nu i RT \\
 &= U_0 + \sum \nu b T^2 + \sum \nu C_{p_0} T \ln T - \sum \nu C_0 T \ln T + \sum \nu b_p T^2 - \sum \nu b T^2 + \dots + \sum \nu i RT.
 \end{aligned}$$

Es hebt sich nun auch noch $\sum \nu b T^2$ heraus, und da nach dem Theorem von NERNST $\sum \nu C_0$ ($= \lim_{T=0} \frac{dU}{dT}$ in kondensiertem System) Null ist, ergibt sich endlich:

$$A_p = U_0 + \sum \nu C_{p_0} T \ln T + \sum \nu b_p T^2 + \dots + \sum \nu i RT. \quad (III.)$$

Damit ist die Affinität der Gasreaktion durch lauter thermische Größen ausgedrückt, nämlich durch ihre Reaktionswärme beim absoluten Nullpunkte, die Wärmekapazitäten beim absoluten Nullpunkte und ihre Änderung mit der Temperatur ($\sum \nu C_{p_0}$ und $\sum \nu b_p$), endlich eine Summe⁸⁹⁹ von individuellen Konstanten (i-Werten).

Mit Rücksicht auf

$$A_p = RT \ln K_p$$

folgt weiterhin

$$\ln K_p = \frac{U_0}{RT} + \frac{\sum \nu C_{p_0} \ln T}{R} + \frac{\sum \nu b_p T}{R} + \dots + \sum \nu i \quad (IV.)$$

und nach Einsetzung von $\log x = \frac{\ln x}{\ln 10} = \frac{\ln x}{2,3026}$ und $R = 1,985$:

$$\log K_p = \frac{U_0}{4,571 T} + \frac{\sum \nu C_{p_0} \log T}{1,985} + \frac{\sum \nu b_p T}{4,571} + \dots + \frac{\sum \nu i}{2,3026}. \quad (V.)$$

439. Fortsetzung. Die chemischen Konstanten. Wir haben bisher angenommen, daß die sich im kondensierten System vollziehende (gedachte) Hilfsreaktion zwischen lauter festen Stoffen verlaufen solle. Es fragt sich nun, ob sich an den Gleichungen etwas Wesentliches ändert, wenn man statt dessen auch Flüssigkeiten bzw. andere (polymorphe) Formen der festen Stoffe in Reaktion treten läßt. Es kommt hierbei lediglich auf eine etwaige Verschiedenheit des Wertes von i für die verschiedenen Formen kondensierter Stoffe an, da ja auf die besonderen Eigentümlichkeiten jeder Form bezüglich der spezifischen Wärme und ihrer Temperaturabhängigkeit natürlich sowieso Rücksicht genommen werden muß.

Es läßt sich jedoch zeigen, daß eine derartige Verschiedenheit der i -Werte, sofern es sich nur um denselben chemischen Stoff handelt, gegen die aus dem Theorem von NERNST hergeleitete Folgerung verstößt, daß die Integrationskonstante bei Reaktionen in kondensierten Systemen den Wert Null hat. Das geht aus folgender Rechnung hervor.

⁸⁹⁹ Der Sinn der Summierung ist in der vorstehenden Ableitung ein anderer (der entgegengesetzte) als z. B. bei F. POLLITZER (l. c., Fußnote 824, S. 838). Daher tragen die Glieder mit $\sum \nu$ hier entgegengesetztes Vorzeichen. Das Ergebnis bleibt davon unberührt; denn auch A hat hier das entgegengesetzte Vorzeichen, weil der Wert von K_p dem dort gebrauchten reziprok ist.

Es möge der Dampfdruck zweier festen Formen p' und p'' sein. Dann ist die Umwandlungsarbeit (vgl. S. 905, genau das gleiche gilt für flüssigen und festen Stoff)

$$A = RT \ln \frac{p'}{p''}.$$

Andererseits ist nach S. 950:

$$\ln p' = -\frac{\lambda_0'}{RT} + \frac{C_{p_0} - C_0'}{R} \ln T + \frac{b_p - b'}{R} T + \dots + i'$$

$$\ln p'' = -\frac{\lambda_0''}{RT} + \frac{C_{p_0} - C_0''}{R} \ln T + \frac{b_p - b''}{R} T + \dots + i'',$$

also

$$A = RT (\ln p' - \ln p'') =$$

$$= (\lambda_0'' - \lambda_0') + (C_0'' - C_0') T \ln T + (b'' - b') T^2 + \dots + (i' - i'') RT.$$

Nun ist nach dem dritten Hauptsatze $C_0'' = C_0'$, also

$$A = (\lambda_0'' - \lambda_0') - (b' - b'') T^2 + \dots + (i' - i'') RT,$$

andererseits

$$A = U_0 - \Sigma n b T^2.$$

Da für $T = 0$ bekanntlich $A = U$ wird, ist offenbar $U_0 = A_0 = (\lambda_0'' - \lambda_0')$,

oder

$$A = (\lambda_0'' - \lambda_0') - \Sigma n b T^2,$$

d. h.

$$-\Sigma n b T^2 = - (b' - b'') T^2 + \dots + (i' - i'') RT,$$

und da $(b' - b'')$ nach der Ableitung als Differenz der Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen mit $\Sigma n b$ identisch sein muß, ergibt sich

$$(i' - i'') RT = 0$$

und

$$i' = i'' = i.$$

Wir sehen also, daß i eine jedem chemisch einheitlichen Stoffe eigentümliche Konstante, seine „chemische Konstante“ ist. Wie leicht einzusehen, gilt die genannte Gesetzmäßigkeit nur für den Fall, daß die Dämpfe identisch sind; nur dann verhalten sich mithin die kondensierten Formen wie chemisch identische Stoffe. Das bedeutet, daß sich das chemische Verhalten eines Stoffes mit dem Verhalten seines Dampfes identifizieren läßt, eine in vieler Hinsicht wichtige und fruchtbare Konsequenz, die wir ja an früheren Stellen auch schon mehrfach in nuce angewandt haben.

Die vorstehenden Überlegungen liefern den gesetzmäßigen Ausdruck dieses Prinzips.

440. Fortsetzung. Einige allgemeine Anwendungen. Die Gleichung (V.) läßt erkennen, daß man, um $\ln K_p$ und damit die Lage des Gleichgewichts bei irgendeiner Temperatur in jedem Falle berechnen zu können, U_0 , $\Sigma \nu C_{p_0}$, $\Sigma \nu b_p$ und $\Sigma \nu i$ kennen muß. U_0 ist natürlich experimentell nicht zu bestimmen, sondern nur das der Versuchstemperatur der calorimetrischen Bestimmung entsprechende U . Bei nicht zu hoher Temperatur darf man aber in erster Annäherung $U = U_0$ setzen, da U im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur nicht sehr stark veränderlich mit T zu sein scheint. $\Sigma \nu i$ und $\Sigma \nu b_p$ lassen sich aus Dampfdruckkurven ab-

leiten, die zu diesem Zwecke über ein möglichst weites Intervall, insbesondere auch ins Gebiet tiefer Temperaturen, zu verfolgen sind. Für den Wert von $\sum \nu C_{p_0}$ ergeben sich gewisse theoretische Anhaltspunkte, ohne daß jedoch hier völlige Sicherheit herrschte.

Als vorläufige Annahme sei der Wert 3,5 für $C_{p_0} - C_0$ registriert, der sich in vielen Fällen zu bewähren scheint.

Damit würde man zu der Formel

$$\log K_p = \frac{U_0}{4,571 T} + \sum \nu 1,76 \log T + \frac{\sum \nu b_p T}{4,571} + \dots + 0,4343 \sum \nu i$$

kommen, die in den vielen Arbeiten, die zur Prüfung des Theorems von NERNST ausgeführt worden sind, allenthalben erscheint.

Es haben sich nun, namentlich seit man über die Werte von i und b_p mannigfache Erfahrungen gesammelt hat, einige allgemeine Folgerungen ziehen lassen.

1. Bei niederen Temperaturen treten die weiteren Glieder gegenüber dem ersten Gliede $\left(\frac{U_0}{4,571 T}\right)$ dann zurück, wenn U_0 groß ist. Das bedeutet, daß in solchen Fällen das Vorzeichen von A ($= RT \ln K_p$) dasselbe ist, wie das von U . Hierin sehen wir die Bestätigung der aus dem oben mitgeteilten Zahlenmaterial abgeleiteten Vermutung (S. 890), daß im allgemeinen bei einer erheblichen Wärmetönung durch deren Richtung auch diejenige von A bestimmt ist.
2. Wenn U_0 praktisch gleich Null ist, kann die rechte Seite der Gleichung bei niederen Temperaturen keine allzugroßen Werte annehmen. Daher rührt die Erscheinung, daß in derartigen Fällen $\log K_p$ nicht viel von 0 und darum K_p nicht viel von 1 verschieden ist, d. h. alle Reaktionsteilnehmer sich in Konzentrationen gleicher Größenordnung im Gleichgewichte vorfinden, wenn man von einem stöchiometrischen Gemisch ausgeht.
3. Was den Zusammenhang von K_p und T , oder — wenn man die Gleichgewichtslage bei der Dissoziation von Verbindungen in die Elemente durch die relative Konzentration der letztern mißt — zwischen Spaltungsgrad und Temperatur betrifft, so sagt die Gleichung aus, daß der Spaltungsgrad bei derselben Temperatur um so höher ist, je größer die positive Spaltungswärme, und um so kleiner, je größer (absolut) die negative Spaltungswärme ist. Wenn sich also, wie im letzteren Falle, die Elemente unter Wärmeentwicklung vereinigen (positive Bildungswärme), dann gehört eine um so höhere Temperatur dazu, einen bestimmten Spaltungsgrad zu erzielen, je größer die Bildungswärme ist. Daher kommt es, daß schwach exotherme Verbindungen, wie HJ, viel leichter dissoziieren, als stark exotherme, wie HCl.

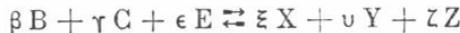
Die Mitteilung weiterer Zahlenwerte aus dem sehr weitschichtigen Material soll an dieser Stelle unterbleiben. Einiges wird in der Affinitätslehre seinen Platz finden.

441. Anwendung auf heterogene Gleichgewichte. Näherungsformel. Die im Kapitel 438 gegebene Ableitung der Grundgleichungen setzte eine Reaktion zwischen Gasen im homogenen System voraus. Sie ist ohne weiteres auch auf homogene Lösungen anwendbar, wenn

man an Stelle der Gaskonzentrationen die der gelösten Stoffe, an Stelle der den Dampfdrücken entsprechenden Konzentrationen und der Verdampfungswärmen usw. die Löslichkeiten und Lösungswärmen usw. einführt. In beiden Fällen wird die eigentliche chemische Reaktion als nur im kondensierten System ablaufend gedacht.

Ist ein Reaktionsteilnehmer jedoch von vornherein in kondensiertem Zustande zugegen, d. h. handelt es sich um heterogene Systeme, so ist die Konzentration des Dampfes (bzw. der Lösung) als Sättigungskonzentration jenes Stoffes festgelegt. Bei dieser Komponente erübrigt sich mithin die Einführung der Dilatationsarbeit; das gleiche gilt von der Kompressionsarbeit solcher Reaktionsprodukte, die in kondensiertem Zustande verbleiben.

Die Umformung der Grundgleichungen für derartige Fälle ist einfach. Wir wollen annehmen, daß die Reaktion



sich zwischen gasförmigem B und C, aber festem (oder reinem flüssigem) E abspiele und lauter gasförmige Produkte liefere.

Wir haben dann zu der Grundgleichung IV (S. 951)

$$\ln K_p = \frac{U_0}{RT} + \frac{\sum \nu C_{p0} \ln T}{R} + \frac{\sum \nu b_p T}{R} + \dots + \sum \nu i$$

die Dampfdruckgleichung des Stoffes E (s. S. 952), nämlich

$$\ln p_E = -\frac{\lambda_{0E}}{RT} + \frac{(C_{p0} - C_0)_E \ln T}{R} + \frac{(b_p - b)_E T}{R} + \dots + i_E,$$

mit ϵ multipliziert, zu addieren und erhalten dann

$$\begin{aligned} \ln K_p + \epsilon \cdot \ln p_E &= \ln \frac{p_X^\xi \cdot p_Y^\nu \cdot p_Z^\zeta}{p_B^\beta \cdot p_C^\gamma \cdot p_E^\epsilon} + \ln p_E^\epsilon = \ln \frac{p_X^\xi \cdot p_Y^\nu \cdot p_Z^\zeta}{p_B^\beta \cdot p_C^\gamma} = \\ &= \frac{U_0 - \epsilon \lambda_{0E}}{RT} + \frac{\sum \nu' C_{p0} \ln T}{R} - \frac{\epsilon C_{0E} \ln T}{R} + \frac{\sum \nu' b_p T}{R} - \frac{\epsilon b_E T}{R} + \dots + \sum \nu' i. \end{aligned}$$

Hierin bedeutet das Symbol $\sum \nu'$, daß die Summierung unter Ausschluß des Stoffes E erfolgt ist.

Wenn mehrere Gleichgewichtsteilnehmer (Reagentien und Reaktionsprodukte) in kondensierter Form auftreten, wird im ersten, dritten und fünften Gliede der rechten Seite eine Summierung über die auf diese kondensierten Stoffe bezüglichen Größen einzutreten haben (angedeutet durch das Symbol $\sum \nu''$), und zwar werden die Dampfdruckgleichungen der kondensierten Reagentien zur Gleichung IV zu addieren, die der kondensierten Reaktionsprodukte davon zu subtrahieren sein, damit der Sinn der Summierung in $\sum \nu''$ derselbe ist wie in $\sum \nu'$.

Die in dieser Weise modifizierte Gleichgewichtskonstante, in der also die Dampfdrucke der kondensierten Stoffe nicht mehr enthalten sind, möge mit K'_p bezeichnet werden. Wir erhalten dann

$$\ln K'_p = \frac{U_0 + \sum \nu'' \lambda_0}{RT} + \frac{\sum \nu' C_{p0} \ln T}{R} + \frac{\sum \nu'' C_0 \ln T}{R} + \frac{\sum \nu' b_p T}{R} + \frac{\sum \nu'' b T}{R} + \dots + \sum \nu' i. \quad (VI)$$

Führt man ferner statt U_0 , der Gesamtenergieabnahme der reinen Gasreaktion bei $T=0$, die der heterogenen Reaktion entsprechende Ab-

nahme U'_0 ein, so muß diese natürlich (nach dem ersten Hauptsatze) gleich $U_0 + \sum v'' \lambda_0$ sein. Es resultiert dann die Gleichung

$$\ln K_p' = \frac{U'_0}{RT} + \frac{\sum v' C_{p_0} \ln T}{R} + \frac{\sum v'' C_0 \ln T}{R} + \frac{\sum v' b_p T}{R} + \frac{\sum v'' b T}{T} + \dots + \sum v' i$$

oder

$$\log K_p' = \frac{U'_0}{4,571 T} + \frac{\sum v' C_{p_0} \log T}{1,985} + \frac{\sum v'' C_0 \log T}{1,985} + \frac{\sum v' b_p T}{4,571} + \frac{\sum v'' b T}{4,571} + \dots + \frac{\sum v' i}{2,3026} \quad (\text{VII})$$

Hierin gelten die Summierungen $\sum v'$ also nur für diejenigen Stoffe, die lediglich als Gase, die Summierungen $\sum v''$ nur für diejenigen, die auch in kondensierter Form am Gleichgewichte teilnehmen.

Ein Beispiel möge das Vorstehende erläutern. Wir wählen das Spaltungsgleichgewicht des Calciumcarbonats



Hier ist $K_p = \frac{p_{\text{CaO}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}}$ und $K_p' = p_{\text{CO}_2}$ (alle Drucke, wie stets, in Atmosphären). Da nun das Reagens (CaCO_3) und ein Reaktionsprodukt (CaO) fest sind, während das zweite Reaktionsprodukt (CO_2) nur als Gas auftritt, so ist hier $\sum v'' C_0 = C_{0(\text{CaO})} - C_{0(\text{CaCO}_3)}$, $\sum v'' b = b_{\text{CaO}} - b_{\text{CaCO}_3}$ und $\sum v' = 1$, und unsere Gleichung VII geht über in:

$$\log p_{\text{CO}_2} = \frac{U'_0}{4,571 T} + \frac{C_{p_0} \log T}{1,985} + \frac{(C_{0(\text{CaO})} - C_{0(\text{CaCO}_3)}) \log T}{1,985} + \frac{b_p T}{4,571} + \frac{(b_{\text{CaO}} - b_{\text{CaCO}_3}) T}{4,571} + \dots + \frac{i}{2,3026}.$$

Hierin beziehen sich C_{p_0} , b_p und i nur auf Kohlendioxyd.

Wie schon oben (auf S. 865) erwähnt, läßt die Quantenhypothese für beliebige Stoffe $C_0 = 0$ erwarten. Auf jeden Fall wird aber das dritte Glied der rechten Seite sehr klein werden. Auch die beiden folgenden Glieder wird man, um zu einer Näherungsformel zu gelangen, hier, wie auch bei homogenen Gleichgewichten, versuchsweise weglassen dürfen. Man erhält dann, indem man noch für C_{p_0} den Wert 3,5 (s. Kap. 440) und für $i_{(\text{CO}_2)}$ den (empirischen) Wert 7,4 setzt, die Beziehung

$$\begin{aligned} \log p_{\text{CO}_2} &= \frac{U'_0}{4,571 T} + \frac{3,5 \log T}{1,985} + \frac{7,4}{2,3026} = \\ &= \frac{U'_0}{4,571 T} + 1,76 \cdot \log T + 3,2. \end{aligned}$$

Benutzt man statt des unbekanntenen U'_0 den für Zimmertemperatur geltenden, calorimetrisch gefundenen Wert $U' = -42400$ cal., so wird

$$\log p_{\text{CO}_2} = -\frac{9276}{T} + 1,76 \cdot \log T + 3,2.$$

Die für nicht zu hohe Temperaturen aus dieser Gleichung berechneten Dissoziationsdrucke stimmen ziemlich befriedigend mit den Versuchsergebnissen überein. So berechnet sich für 700° ($T = 973$) $p_{\text{CO}_2} = 65$ mm Hg, während E. H. RIESENFELD (s. S. 674) 50 mm fand. Bei höheren Temperaturen treten größere Differenzen zwischen Rechnung

und Versuch auf; hier macht sich offenbar die Wirkung der eingeführten Vereinfachungen bzw. Vernachlässigungen gegenüber der strengen Formel störend bemerkbar.

Wenn der Dissoziationsdruck 1 Atmosphäre beträgt, wird $\log p_{\text{CO}_2} = 0$, mithin

$$-\frac{U_0'}{4,571 T} = 1,76 \cdot \log T + 3,2$$

und

$$-\frac{U_0'}{T} = 4,571 (1,76 \cdot \log T + 3,2).$$

Durch Probieren kann man hieraus die zu $p=1$ Atmosphäre gehörige Temperatur, die dem Siedepunkte entsprechende „Dissoziationstemperatur“, finden. Sie fällt in dem vorliegenden Falle um etwa 100° zu tief aus.

Für derartige Beispiele (ein Gas neben einem oder mehreren festen Stoffen) hatten schon früher H. LE CHATELIER⁹⁰⁰, ferner C. MATIGNON⁹⁰¹ und R. DE FORCRAND⁹⁰² die empirische Beziehung

$$-\frac{U'}{T} = \text{const.} (= \text{ca. } 32)$$

aufgestellt, wonach also der Quotient aus negativer Dissoziationswärme (nach dem Resultat der calorimetrischen Messung) und absoluter „Dissoziationstemperatur“ eine Konstante ist. Dieses Ergebnis ist ein Analogon zur TROUTON'schen Regel (s. S. 164), trifft jedoch nur dann (annähernd) zu, wenn sich die Dissoziationstemperatur nicht wesentlich über Zimmertemperatur erhebt; bei höheren Dissoziationstemperaturen nimmt $-\frac{U'}{T}$ merklich größere Werte an, wie sich leicht schon an der Hand der Näherungsformel ableiten läßt.

Bei der großen Bedeutung der neueren Entwicklung der Thermochemie für die Affinitätslehre und damit für die gesamte Chemie ist ein Eingehen auf den im vorstehenden behandelten, z. T. etwas schwierigen Stoff heutigentages unerläßlich.

⁹⁰⁰ Ann. des Mines [8] 13, 157 (1888).

⁹⁰¹ Compt. rend. 128, 103 (1899).

⁹⁰² Ann. chim. phys. [VII] 28, 411; 574 (1903).