

## Fortschritte auf dem Gebiet der Thermochemie.

Von Prof. Dr. W. A. ROTH, Braunschweig.

(Eingeg. 13. Februar 1928.)

Inhalt: Verbesserung in der Methodik: Sichere Eichung, adiabatisches und isothermes Arbeiten, elektrische Temperaturmessung, Differentialcalorimetrie, Messung bei höheren Temperaturen. — Schmelz- und Verdampfungswärmen; Allotropie. — Anorganische Bildungswärmen. — Lösungs- und Verdünnungswärmen. — Organische Thermochemie. — Messung spezifischer Wärmen.

Thermochemisch ist immer gearbeitet worden, auch nach der klassischen Zeit der Thermochemie (Berthelot, Thomsen, Luginin, Stohmann usw.), aber, abgesehen von Frankreich, wo die Tradition nie abgerissen ist, mehr gelegentlich, nicht mehr systematisch. Denn im ganzen galt und gilt der messende Thermochemiker, der „immer nur“ den ersten Hauptsatz benutzt, als unmodern. Nun haben aber gerade die Arbeiten mit dem moderneren zweiten Hauptsatz und dem Nernstschen Wärmetheorem, ferner die neuen Atomforschungen und die Abwandlung der alten klassischen Dissoziationstheorie, also die Probleme, die in Technik und Wissenschaft an erster Stelle stehen, immer deutlicher erkennen lassen, wie schmal das thermische Fundament ist, auf dem wir aufbauen. Äußerst wichtige Zahlen, wie die Bildungswärmen von Kohlenoxyd, Methan usw., sind seit Thomsen und Berthelot nicht wieder nachgeprüft worden, viele Zahlen wurden nur indirekt bestimmt, viele falsch, sehr wichtige überhaupt noch nicht. Es wird kaum mehr als zehn Daten in der anorganischen Thermochemie geben, die auf 1 Promille richtig und sicher sind! Darum häufen sich jetzt systematische thermochemische Untersuchungen in allen Ländern, und der Thermochemiker erhält aus Praxis und Wissenschaft fortgesetzt mehr Anregungen und Aufträge, als er bewältigen kann.

Unsere Meßmöglichkeiten sind gegen die klassische Zeit der Thermochemie stark erweitert, die Genauigkeit ist im ganzen größer geworden. Das hat außer der Verwendbarkeit reinerer Präparate folgende Gründe: man vermeidet jetzt mehr als früher die Fehler in der Bestimmung des „Wasserwertes“, des Kapazitätsfaktors, indem man elektrisch eicht, nicht mehr additiv rechnet; durch besseren Schutz, durch adiabatisches Arbeiten, durch Verwendung von Differentialkalorimetern wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung verringert oder sogar fast eliminiert; uns stehen jetzt bessere Quecksilberthermometer zur Verfügung als früher (Ablesegenauigkeit 0,0005°, Meßgenauigkeit 0,001°); vor allem aber ist die elektrische Temperaturmessung mit Widerstandsthermometern oder häufiger Thermoelementen verfeinert und wird auch in chemischen Laboratorien immer mehr verwendet; durch Kalorimetrieren bei höherer Temperatur kann man manches erreichen, vor allem die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich erhöhen, so daß sich jetzt mehr Reaktionen thermochemisch verfolgen lassen als früher. Kommt man mit der Versuchstemperatur noch höher — und das ist nur eine Frage der Zeit —, so wird sich manche Wärmetönung direkt oder wenigstens erheblich direkter messen lassen, die man bisher nur unsicher als kleine Differenz zwischen großen Zahlen ableiten kann.

Besprechen wir zunächst die Fortschritte in der Methodik.

Daß viele der früheren Messungen durch Fehler im Wasserwert systematisch gefälscht sind, ist wohl allgemein anerkannt. Man bemüht sich vielfach, die alten Zahlen zu retten, namentlich in der organischen Ther-

mochemie (Verbrennungswärmen), wo die Union „internationale“ W. Swietoslawski beauftragt hat, die so zahlreichen alten Werte auf den jetzigen „internationalen“ Standard umzurechnen, zu sanieren. Die moderne Basis beruht auf sorgfältigen elektrischen Eichungen und der Bestimmung der Verbrennungswärme von reiner Benzoessäure. Über die Fehler in der ersten solchen Basis (Eichung eines Verbrennungskalorimeters durch die PTR, Verbrennung von Eichsubstanzen durch E. Fischer und F. Wrede) sind die Akten noch nicht geschlossen, doch scheint der neuere, von P. Dickinson im Bureau of Standards bestimmte Wert für die Verbrennungswärme von Benzoessäure nach noch unveröffentlichten, absoluten Messungen im Laboratorium des Unterzeichneten richtig zu sein. Swietoslawski<sup>1)</sup> leitet für jeden der früheren Forscher eine Korrektionszahl ab, indem er geeignete Substanzen mit einem an die neue Basis angeschlossenen Kalorimeter untersucht und mit den früheren Daten vergleicht. So sind viele ältere Versuchsreihen umgerechnet worden, doch konnte gezeigt werden, daß dadurch wohl die systematischen, aber nicht hinzukommende gelegentliche Fehler eliminiert werden, so daß mitunter starke Unsicherheiten verbleiben<sup>2)</sup>.

Bei der elektrischen Eichung bürgert sich statt der unbequemen und ungenauen Bestimmung von Stromstärke und Spannung mittels Zeigerinstrumenten immer mehr die exakte Kompensationsmethode ein: Messung von  $e$  und von  $w$  oder genauer: Messung von  $e$  durch Kompensation an den Enden des Heizdrahtes und von  $i$  durch Kompensation an den Enden eines dahintergeschalteten, fast konstanten Normalwiderstandes. Dann liegt die Fehlerquelle mehr in der Zeit- und Temperaturbestimmung als in der der elektrischen Größen.

Beim Arbeiten mit kleinen Kalorimetern erhält man beim elektrischen Eichen und beim Bestimmen von Wärmetönungen nur dann scharf definierte Verhältnisse und sichere Zahlen, wenn man die Temperatur des Luftmantels, z. B. durch Hindurchblasen von konstant temperierter Luft, ganz konstant hält. Nur auf diese Weise konnten im Institut des Berichterstatters Messungen mit einem nur 120 g Wasser fassenden Kalorimeter auf 1 Promille genau ausgeführt werden.

Von der Benutzung von Weinholdbechern bei nichtadiabatischem Arbeiten kommt man bei Präzisionsmessungen allmählich zurück: es ist verschiedentlich beobachtet worden, daß nach Abschluß der wärmeliefernden Reaktion, also in der Nachperiode, merkbare Wärmemengen „aus der Wand heraus“ kommen, wodurch die

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1092 [1920] (Zubow); mit M. Popow, Journ. Chim. physique 22, 395 [1925] (P. Lemoult); mit Starczewska, ebenda S. 399 u. 23, 821 [1926] (Valeur); mit Bobinska, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2476 [1927] (Th. W. Richards); mit Bobinska, Journ. Chim. physique 24, 545 [1927] (Swarts); ferner Bull. Acad. Polon. Sciences Lettres A. 1927, 33.

<sup>2)</sup> W. A. Roth, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 248 [1926] (Lemoult).

Berechnung ganz unsicher wird. Der Berichterstatter hat mehrfach beobachtet, daß sich selbst das Vorzeichen des Ganges in der Nachperiode umkehren kann. Arbeitet man adiabatisch, so treten die genannten Störungen nicht auf; bei nicht adiabatischem Arbeiten aber kann diese Störung auch bei kleinen Temperaturdifferenzen und längerer Versuchsdauer eintreten, wenn man sie entsprechend genau mit vielen Thermoelementen mißt.

Die zuerst in Amerika von Th. W. Richards und anderen benutzte und ausgearbeitete adiabatische Methode wird immer mehr angewandt; doch fehlt noch eine einfache automatische Steuerung, die die Beobachtung und Regulierung der Manteltemperatur durch einen zweiten Beobachter überflüssig macht.

Die Benutzung von elektrischer Temperaturmessung, die bei jedem Differentialkalorimeter selbstverständlich ist, erlaubt, namentlich bei Verwendung von zahlreichen Thermoelementen, so kleine Temperaturdifferenzen zu messen, wie selbst das beste Quecksilberthermometer nicht hergibt. In der neusten Literatur sind Messungen bis auf  $10^{-5}$  und  $10^{-6}^{\circ}$  angegeben<sup>9)</sup>. Sie erlauben, bei der Messung von Verdünnungswärmen in das Gebiet äußerst verdünnter Lösungen vorzudringen, das uns bisher verschlossen war, aber für die Prüfung der modernen Dissoziationstheorien wertvolle Aufschlüsse verspricht. Selbstverständlich muß bei der Erhöhung der Meßgenauigkeit um mehrere Zehnerpotenzen auch der Chemismus der Apparatur im selben Grade sicherer gestaltet werden.

Das seit Jahn, Dieterici und Precht selten mehr benutzte Bunsensche Eiskalorimeter, das auch langsam verlaufende Reaktionen zu verfolgen gestattet, kommt verschiedentlich wieder in Aufnahme für Mikrokalorimetrie<sup>10)</sup> und für die differentiale Messung von (bei  $0^{\circ}$ ) langsam verlaufenden Reaktionen<sup>11)</sup>. Wägt man die aus- oder eintretenden Quecksilbermengen, so war der Eichfaktor bisher auf etwa 1% unsicher; neuere Präzisionsmessungen haben ergeben<sup>12)</sup>, daß einer mittleren Kalorie 15,486 mg Quecksilber entsprechen.

Differentialkalorimetrie erlaubt bei guter Ausstattung mit elektrischen Präzisionsinstrumenten auch bei hohen Temperaturen so kleine Wärmemengen zu messen, wie man es früher nicht für möglich gehalten hätte. So kalorimetriert J. D. Davis<sup>13)</sup> bei mehreren hundert Graden und mißt die „Entgasungswärmen“ von Steinkohle, indem er zwei gleiche kalorimetrische Bomben hintereinanderschaltet, beide mit gleichen elektrischen Öfen versieht, von denen das eine mit Kohle beschickt wird; beide Öfen werden mit gleichem Strom hoch geheizt, die beiden Kalorimeter sind differential geschaltet: die Temperaturdifferenz entspricht der gesuchten Entgasungswärme, die nur einige Promille der gesamten, in das System hineingeschickten Wärmemenge beträgt. — Die früher mit Differentialkalorimetern gemessene Bildungswärme von Salzen (Silber + Halogen im einen, Silberhalogenid im anderen Kalorimeter, im gleichen Lösungsmittel gelöst) ist als Differenzmethode (getrennte Bestimmung der beiden Wärmetönungen) nach der chemischen Seite verbessert und auf andere

Salze ausgedehnt worden<sup>14)</sup>. Im Prinzip würde ein Differentialkalorimeter noch bessere Resultate ergeben. Dasselbe Differenzprinzip wurde auch im Bunsenkalorimeter angewendet<sup>15)</sup>. Auch mit Eiskalorimetern müßte eine Differentialmethode möglich sein, die den störenden Gang eliminieren würde.

Mehrfach finden sich Ansätze zu einer isothermen Kalorimetrie, die eine genaue Kenntnis des Wasserwertes unnötig macht: eine Abkühlung kann leicht durch Joulewärme kompensiert werden (bei Lösungswärmen ist allerdings der zeitliche Temperaturverlauf logarithmisch, bei elektrischer Heizung linear!); um Erwärmung zu kompensieren, sind in der letzten Zeit zwei ganz verschiedene Wege beschritten worden: v. Wartenberg und Lerner-Steinberg kompensieren durch die (starke negative) Verdünnungswärme von konzentrierter Ammonnitrat-Lösung, die sukzessive in die Kalorimeterflüssigkeit eingespritzt wird<sup>16)</sup>, Frau Bérenger-Calvet, die mit einem streng isothermen Mikrokalorimeter arbeitet, will durch den Peltiereffekt kompensieren<sup>17)</sup>. Beide Methoden haben ihre Schattenseiten, da die Verdünnungswärme einer konzentrierten Lösung von den Lösungsgegnossen abhängen wird und die Messung des Peltiereffektes nicht sonderlich genau ist.

Bei der Hochtemperatur-Kalorimetrie sind zwei Arten zu unterscheiden: lokale Erzeugung von hoher Temperatur, um eine Reaktion in Gang zu bringen, wo die Heizwärme genau bekannt sein muß, da sie in Abzug gebracht wird, und homogenes Arbeiten bei hoher Temperatur. Beide Methoden wurden schon früher nebeneinander angewendet<sup>18)</sup>; die letztere, anscheinend kompliziertere, Anordnung scheint mehr Erfolg zu versprechen. Immerhin ist es ein großer Fortschritt, wenn es z. B. gelungen ist, die Azotierungswärme von Calciumcarbid dadurch direkt zu messen<sup>19)</sup>, daß man die Substanz in einer mit Stickstoff gefüllten kalorimetrischen Bombe elektrisch auf etwa  $1000^{\circ}$  erhitzt, so daß die Reaktion schnell und vollständig vor sich geht.

v. Wartenberg und Fitzner haben bei der Neubestimmung der Bildungswärme von Fluorwasserstoff<sup>20)</sup> ohne Schwierigkeiten bei  $20$  und  $32^{\circ}$  kalorimetriert, Roth und Chall konnten in einem homogenen Kalorimeter bei  $50^{\circ}$  auf etwa 1 Promille genau arbeiten<sup>21)</sup>; im Gang befindliche Versuche ergeben, daß die Unsicherheit bei  $100^{\circ}$  knapp 2 Promille beträgt; sie wird mit größerer Erfahrung sicher noch kleiner werden. Im Laboratorium des Berichterstatters ist ferner eine Kalorimetrie bei beliebig hohen Temperaturen in Vorbereitung<sup>22)</sup>, die allerdings methodisch nicht ganz

<sup>9)</sup> Nernst u. Orthmann, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1926, I, 51, 1927, I, 136; Naudé; Ztschr. Elektrochem. 33; 532 [1927]; Lange u. Meßner, Naturwiss. 15, 521 [1927]; Ztschr. Elektrochem. 33, 431 [1927].

<sup>10)</sup> Padoa u. Foresti, Gazz. chim. Ital. 3, 493 [1923]. — Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1339 [1925].

<sup>11)</sup> Klemm u. Bräutigam, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 163, 225 [1927].

<sup>12)</sup> Griffiths, Proceed. physical Soc., London, 26, 1 [1913].

<sup>13)</sup> J. D. Davis, Ind. engin. Chem. 16, 726 [1924].

<sup>14)</sup> Webb, Journ. physical Chem. 29, 827 [1925] (AgBr, AgJ). — Taylor u. Anderson, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 2016 [1921] (AgJ); Webb, Journ. physical Chem. 24, 448 [1923] (Zu J<sub>2</sub>); Taylor u. Perrott, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 492 [1921] (CdJ<sub>2</sub>).

<sup>15)</sup> v. Wartenberg u. Lerner-Steinberg, Ztschr. physikal. Chem. 122, 113 [1926].

<sup>16)</sup> Bérenger-Calvet, Journ. Chim. physique 24, 325 [1927].

<sup>17)</sup> W. A. Roth, Ztschr. Elektrochem. 16, 654 [1910]; vgl. auch den zusammenfassenden Artikel in dieser Ztschr. 40, 732 [1927].

<sup>18)</sup> Franck u. Hochwald, Ztschr. Elektrochem. 31, 586 [1925]. Dasselbst weitere Literatur.

<sup>19)</sup> v. Wartenberg u. Fitzner, Ztschr. anorg. allg. Chem. 151, 313 [1926].

<sup>20)</sup> W. A. Roth u. Chall, Ztschr. Elektrochem. 34, Aprilheft [1928]. Unsicherheit der Messungen bei  $100^{\circ}$  inzwischen auf 1 Promille herabgedrückt. (Anm. bei der Korrektur.)

<sup>21)</sup> Kangro, ebenda.

einfach ist. Vielleicht gelingt es so, bei hohen Temperaturen Wärmetönungen direkt zu messen, die man bisher nur nach dem Heßschen und Kirchhoffschen Satz aus Differenzen und spezifischen Wärmen ableiten konnte. Zur Kalorimetrie bei hohen Temperaturen sind noch mehr Ansätze vorhanden. Es ist kaum daran zu zweifeln, daß im nächsten Sammelbericht gerade aus diesem schwierigen, aber verheißungsvollen Gebiet Neues zu erzählen sein wird.

Im folgenden Teil sollen nun einzelne wichtige Arbeiten der letzten Jahre kurz besprochen werden, meist ohne Anführung der Versuchsergebnisse, die man im 1. Ergänzungsbande des „Landolt-Börnstein“ (Springer 1927) so gut wie vollständig findet.

### Schmelzwärmen, Verdampfungswärmen und Umwandlungswärmen.

In der allerletzten Zeit haben A. Magnus und F. Oppenheimer<sup>15)</sup> Schmelzwärmen bei höherer Temperatur direkt messen können (Blei und Silbernitrat), indem sie die Substanz mit einem elektrisch beheizten Vakuummantel umgaben und bis auf den Schmelzpunkt erhitzen; die zum Schmelzen notwendige Wärme wurde dann mit Hilfe einer zweiten elektrischen Heizung zugeführt und als e. i. t/4,184 gemessen (isotherme Kalorimetrie bei hohen Temperaturen).

Sonst werden die üblichen Methoden (Differenzmessungen und bei tiefen Temperaturen durch Zuführung von elektrischer Energie, meist unter gleichzeitiger Benutzung des Heizdrahtes als Widerstandsthermometer nach Nernst) angewandt. Namentlich bei tiefen Temperaturen wurde viel gearbeitet (kondensierte Gase wie Wasserstoff, Helium, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Ammoniak, Kohlendioxyd usw., die vielfach in mehreren Modifikationen auftreten). Sehr genau scheinen die in allerletzter Zeit veröffentlichten Messungen von W. F. Giaque und R. Wiebe (HCl) zu sein<sup>16)</sup>, da sie mit sehr großen Substanzmengen ausgeführt sind. Bemerkenswert ist die Feststellung, daß die im gasförmigen Zustande so normalen Elemente Wasserstoff und Helium bei einer gewissen Temperatur ein schwaches Maximum der Verdampfungswärme zeigen, eine Anomalie, die beim flüssigen Helium auch in der Ausdehnung ein Analogon hat. Von allgemeinem Interesse ist ferner die Feststellung, daß die festen, gesättigten Fettsäuren mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen von der Nonylsäure an durchweg in zwei Modifikationen auftreten, was wohl die oft diskutierte Oszillation mancher Eigenschaften, z. B. der Verbrennungswärme<sup>17)</sup>, erklärt.

Nach einer eleganten isothermen elektrischen Methode bestimmen Mathews, Ramsdell und Thompson<sup>18)</sup> die Verdampfungswärmen von sehr zahlreichen organischen Verbindungen beim Siedepunkt sehr genau. Auf diese Messungsreihe sei besonders hingewiesen, da sie einen wirklichen Fortschritt bedeutet. Die direkt schwierig zu bestimmende mittlere spezifische Wärme von Dämpfen läßt sich aus den Temperaturkoeffizienten der Verdampfungswärme verhältnismäßig sicher ableiten.

<sup>15)</sup> Magnus u. Oppenheimer, Ztschr. anorg. allg. Chem. 168, 305 [1928].

<sup>16)</sup> Giaque u. Wiebe, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 101 [1928].

<sup>17)</sup> Z. B. Verkade u. Coops, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 903 [1927].

<sup>18)</sup> Mathews, Ramsdell u. Thompson, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 562 [1926].

Die für die gesamte organische Thermochemie wichtigen Allotropieerscheinungen des Kohlenstoffs wurden von dem Berichterstatter mit mehreren Mitarbeitern nochmals untersucht. Als sicheres Ergebnis ist zu berichten, daß die atomare Umwandlungswärme von Diamant in den gewöhnlichen Graphit 0,21 kcal beträgt, daß es aber einen zweiten, um 0,29 kcal energieärmeren Graphit gibt<sup>19a)</sup>, ferner daß Carbonado ein Gemisch von Diamant und amorphem Kohlenstoff ist, daß es den so oft totesagten amorphen Kohlenstoff wirklich zu geben scheint. Denn die bisher als Maximum beobachtete Energiedifferenz zwischen gewöhnlichem Graphit und der energiereichsten Art von schwarzem Kohlenstoff, der Glanzkohle (pro g fast 300 cal Unterschied), ist kaum nur durch die Bildung einer größeren Oberfläche zu erklären. Es sei wegen aller Einzelheiten auf einen in dieser Zeitschrift demnächst erscheinenden zusammenfassenden Artikel des Berichterstatters hingewiesen.

Die Zahl der auch thermochemisch untersuchten Allotropiefälle vermehrt sich in erfreulicher Weise, namentlich durch Arbeiten von E. Cohen und seinen Schülern. Andererseits haben sich manche auf Allotropie oder Polymerisation zurückgeführten Erscheinungen, z. B. starke Abhängigkeit des Energieinhaltes von Zinkoxyd von der Erhitzungstemperatur, nach übereinstimmenden Beobachtungen in Amerika und Deutschland<sup>14)</sup> als nicht reell erwiesen; voraussichtlich sind solche Fälle häufiger, so haben z. B. Lange und Fuoß<sup>19)</sup> nachgewiesen, daß gefälltes und kristallisiertes Silberchlorid identisch sind.

### Anorganische Bildungswärmen.

Sehr wichtig ist die Feststellung von v. Wartenberg und Fitzner<sup>13)</sup>, daß die alte, indirekte Bestimmung der Bildungswärme von Fluorwasserstoff durch Berthelot und Moissan um nicht weniger als 70% zu niedrig ist! Der neue direkt und indirekt gefundene Wert von 64 kcal für gasförmige, 75,6 kcal für gelöste Flußsäure erklärt die Sonderstellung der Flußsäure besser als der alte, zu niedrige. Es ist auffällig, wie lückenhaft unsere Kenntnisse der Thermochemie, speziell von anorganischen Nichtmetallverbindungen sind; selbst über viele, ganz einfache Kohlenstoffverbindungen wissen wir wenig Bescheid. Bodenstein und Günther haben<sup>20)</sup> durch eine recht verwickelte Bestimmung der Zersetzungswärme von Tetrachlorkohlenstoff eine Lücke ausgefüllt, aber es bleiben noch allzu viele. Aus der Thermochemie der Metalle liegen sehr zahlreiche Arbeiten vor, namentlich aus Frankreich und Amerika. Für einige Metalle hat Th. W. Richards neue Präzisionsmessungen angestellt<sup>21, 22)</sup>, die ein sicheres Fundament für weitere Rechnungen geben. Von zahlreichen Ammoniakaten hat W. Biltz mit Schülern (Ztschr. anorgan. allg. Chem.) die Bildungswärmen bestimmt. Über Metallverbindungen sind wir thermochemisch verhältnismäßig gut orientiert, wenn auch das Fundament bei einigen Elementen, z. B. bei Thallium,

<sup>19a)</sup> Temperkohle hat nach unseren letzten Messungen die gleiche Verbrennungswärme und Dichte wie dieser energieärmere  $\alpha$ -Graphit ( $s = 2,26$ ; 7832 cal. pro g;  $\beta$ -Graphit:  $s = 2,22$ ; 7856 cal. pro g).

<sup>19)</sup> Lange u. Fuoß, Ztschr. physikal. Chem. 125, 431 [1927].

<sup>20)</sup> Bodenstein u. Günther, Ztschr. angew. Chem. 39, 875 [1925].

<sup>21)</sup> Richards u. Thorwaldson, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1051 [1922] (Zn).

<sup>22)</sup> Richards u. Tamaru, ebenda 1060 (Cd).

recht schmal ist und die Grundzahlen bei anderen Elementen, wie Beryllium, stark differieren. Für eine Reihe von Elementen, darunter auch seltenen, haben Moose und Parr<sup>23)</sup> die Oxydationswärmen in der kalorimetrischen Bombe bestimmt, deren Verwendung auch in der anorganischen Thermochemie immer mehr aufkommt. Voraussetzung ist sehr genaue Analyse der Reaktionsprodukte und Benutzung eines scharf definierten Initiators, dessen Verbrennung durch Koppelung auch endotherme Reaktionen ermöglicht. In letzterem Punkte ist früher öfters gefehlt worden. Im Laboratorium des Berichterstatters sind zahlreiche Messungen dieser Art im Gang. Auf die hübsche Bestimmung der Azotierungswärme des Calciumcarbids<sup>24)</sup> ist schon beim Absatz Methodik hingewiesen worden. Die leider sehr lakonisch abgefaßte Arbeit von Moose und Parr<sup>25)</sup> hat für einige Elemente die ersten sicheren Zahlen geliefert. In vielen Fällen aber sind wir nur auf indirekte Messungen von Wärmetönungen, z. B. aus Gleichgewichts- und Spannungsmessungen und deren Temperaturabhängigkeit, angewiesen.

#### Lösungs- und Verdünnungswärmen.

Auf diesem Gebiete ist sehr fleißig gearbeitet worden, weil die moderne Atomforschung und die Umgestaltung der Dissoziationstheorie eine Fülle von Problemen aufwirft, die nur durch ganz exakte Messungen, z. T. auf dem Gebiete äußerst verdünnter Lösungen, aufgeklärt werden können. Ehe auf solche Serienmessungen eingegangen wird, sei eine Einzelarbeit behandelt, die sich die kühne Aufgabe stellt, einen Wert für die Oberflächenspannung eines löslichen Stoffes zu finden. Löst man einmal gröbere Teile, einmal äußerst kleine von bekannter Oberfläche, so muß eine die Versuchsfehler übersteigende Differenz der Lösungswärmen dem Produkt aus Oberfläche und Oberflächenspannung entsprechen, ähnlich wie man bisher das Ansteigen der Verbrennungswärme von schwarzem Kohlenstoff über den Graphitwert hinaus einfach durch den größeren Dispersitätsgrad zu erklären versuchte. Durch Abschrecken von Kochsalzdampf und Ausmessen der Teilchen stellten sich Lipsett, Johnson und Maass<sup>26)</sup> NaCl-Kriställchen von etwa 1  $\mu$  Durchmesser her und leiteten aus der Differenz der Lösungswärmen gegenüber gröberen Kristallen (etwa 1,3%) die auffällig hohe Oberflächenenergie von 386 erg pro qcm Natriumchlorid bei 25° ab. Es wäre zu wünschen, daß diese wichtigen Versuche, womöglich mit einem größeren Kalorimeter, auch auf andere lösliche Stoffe ausgedehnt werden.

Sehr zu begrüßen sind die Messungen von E. Lange und seinen Mitarbeitern, die systematisch und sehr genau von verschiedenen einfachen Salzen Lösungs- und Verdünnungswärmen nach einer adiabatischen Methode bestimmen<sup>27)</sup>. Allotropieerscheinungen waren an den Alkalihalogeniden (im Gegensatz zu älteren Beobachtungen und neueren Andeutungen) nicht zu finden. Interessant ist der genaue Nachweis der von der Thermodynamik geforderten Tatsache, daß bei einem Stoff mit einer maximalen Löslichkeit (wie

Gips) die Lösungswärme im Maximalpunkt Null ist, bei tieferen Temperaturen, wo die Löslichkeit mit der Temperatur steigt, Wärme beim Lösen verbraucht, bei höheren Temperaturen, wo die Löslichkeit mit steigender Temperatur sinkt, Wärme entwickelt wird. So exakt ist diese Tatsache noch nie bewiesen worden.

Auf die umfangreichen Messungen der Lösungs- und Verdünnungswärmen von Lange und seinen Mitarbeitern (erste, integrale und letzte Lösungswärmen, Verdünnungswärmen, Berechnungen von Gitterenergien, spezifische Wärmen) kann aus Raumangel im einzelnen nicht eingegangen werden; es muß dieser Hinweis auf die Arbeiten, die an Vollständigkeit und Exaktheit das bisher, namentlich in Frankreich, erreichte Niveau weit übertreffen, genügen.

Die Verdünnungswärmen in sehr verdünnten Elektrolytlösungen sind in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten mit ähnlichen Apparaturen (Differentialkalorimeter mit sehr vielen Thermoelementen und einem sehr empfindlichen, schnell schwingenden Galvanometer; kurze Ablesungsintervalle; häufige elektrische Eichung mit kleinen Joulemengen) erstmalig gemessen worden<sup>28)</sup>. Die Diskussion der Versuchsergebnisse ist noch vollkommen im Fluß, so daß eine ganz kurze Zusammenfassung genügen muß. Eine ausführlichere Darstellung des Sachverhaltes findet man bei Orthmann<sup>29)</sup>. Während Lange und Meßner<sup>30)</sup> die verhältnismäßig gute Übereinstimmung ihrer Resultate mit den Forderungen der Debye-Hückel-Theorie betonen, greifen Nernst und Orthmann auf die klassische Theorie von Arrhenius zurück und fügen zu der von Debye-Hückel geforderten positiven Wärmetönung bei Verdünnen noch ein, meist auch in 0,01-n-Lösung noch nicht zu vernachlässigendes Glied für die echte, alte Dissoziationswärme. Die Größe dieser Dissoziationswärmen können sie aus ganz anders gearteten Messungen in genügender Übereinstimmung mit den aus der Differenz der beobachteten Wärmetönungen gegen die Werte nach Debye-Hückel abgeleiteten Zahlen berechnen.

Im Anschluß an die Lösungswärmen sei kurz darauf aufmerksam gemacht, daß eine Fülle von Arbeiten vorliegt über die Adsorptionswärmen von Gasen und Dämpfen an großoberflächigen Materialien, namentlich an Kohle. Bisher war man fast ausschließlich auf zwei ältere, zufällig im selben Bande der Ztschr. physikal. Chem. (74; 1910) erschienene Arbeiten von Homfray und von Titoff angewiesen, während das recht komplizierte Problem jetzt großzügig mit ganz verschiedenen Adsorbenden und bei recht verschiedenen Temperaturen behandelt wird<sup>31)</sup>.

Die organische Thermochemie beschränkt sich, von verschwindenden Ausnahmefällen abgesehen, auf das brutale Arbeiten mit dem Universalinstrument, der kalorimetrischen Bombe, mit der seit Ausarbeitung von Mikromethoden<sup>32)</sup> auch kostbare Substanzen genügend genau untersucht werden können. Verkade setzt mit

<sup>23)</sup> Orthmann, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 6, 155 [1927].

<sup>27)</sup> Z. B. Lamb u. Coolidge, *Journ. Amer. chem. Soc.* 42, 1146 [1920]; Blench u. Garner, *Journ. chem. Soc. London* 125, 1288 [1924]; Keyes u. Marshall, *Journ. Amer. chem. Soc.* 49, 156 [1927]; Magnus u. Kälberer, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 164, 345, 357 [1927].

<sup>28)</sup> Siehe <sup>4)</sup>, ferner Roth, Ginsberg u. Lassé, *Ztschr. Elektrochem.* 30, 417 [1924]; Roth u. Lassé, ebenda S. 607; Roth u. Naeser, ebenda 31, 461 [1925]; Roth u. Doepke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 60, 530 [1927]; ferner A. Eucken (unveröff.).

<sup>23)</sup> Moose u. Parr, *Journ. Amer. chem. Soc.* 46, 2656 [1924].

<sup>24)</sup> Lipsett, Johnson u. Maass, ebenda 49, 925 u. 1940 [1927].

<sup>25)</sup> Lange, *Ztschr. physikal. Chem.* 116, 337 [1925]; Lange u. Dürr, ebenda 118, 129 [1925]; 121, 361 [1926]; *Ztschr. Elektrochem.* 32, 85 [1926]; Wüst u. Lange, *Ztschr. physikal. Chem.* 116, 161 [1925]; *Ztschr. Elektrochem.* 30, 523 [1924]; Lange u. Eichler, *Ztschr. physikal. Chem.* 129, 285 [1927]; vgl. auch <sup>3)</sup> u. <sup>19)</sup>.

seinen beiden Mitarbeitern Hartman und Coops<sup>29)</sup> seine schönen und äußerst exakten Untersuchungen in homologen Reihen fort (Oszillationen, Einfluß von o-, m- und p-Stellung, Energieunterschiede zwischen optisch aktiven und nichtaktiven Verbindungen). Von Einzelarbeiten sei die (noch unveröffentlichte) Untersuchung einer Verbindung des zweiwertigen Kohlenstoffs, des Kohlenoxydacetals  $C_2H_4-O-C-O-C_2H_4$  von H. Scheibler<sup>30)</sup> durch den Berichterstatter und F. Müller erwähnt. Das Plus an Energieinhalt gegenüber dem isomeren Äthylpropionat oder gegenüber  $CO + (C_2H_5)_2O$  ist ganz überraschend hoch, aber sicher: mehr als 400 kcal pro Mol. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden. — Die systematische Sanierung älterer Daten durch Swietoslawski und Mitarbeiter wurde schon zu Anfang erwähnt<sup>1, 2)</sup>. Auch mehr technische Fragen aus der Kohlechemie werden jetzt vielfach experimentell-kalorimetrisch behandelt. So sei auf die Arbeiten über Selbstoxydation von Kohlen durch J. D. Davis und Mitarbeiter<sup>31)</sup> hingewiesen. Terres und Wolter<sup>32)</sup> bestimmen die Entgasungswärme von verschiedenen Steinkohlen nicht differential wie J. D. Davis<sup>3)</sup>, sondern in neuartiger Weise direkt in einem Kalorimeter mit Wärmestauung, wobei sie in einem zweiten Kalorimeter die Wärmemenge in den flüchtigen Entgasungsprodukten messen.

Es bleiben von experimentellen Arbeiten noch die zahlreichen Messungen von spezifischen Wärmen zu besprechen, über deren Wichtigkeit für Technik und Wissenschaft kein Wort zu verlieren ist. Es handelt sich hauptsächlich um Messungen bei recht hohen Temperaturen (zur Kontrolle technischer, namentlich metallurgischer Prozesse) und bei sehr tiefen Tempe-

raturen (zu theoretischen Zwecken). Um die Meßgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen zu erhöhen, konstruieren F. Simon und M. Ruhemann<sup>33)</sup> eine originelle Apparatur in der Art eines Magazingewehrs, aus der sie abwechselnd Kugeln aus dem zu untersuchenden Stoff und aus einer Eichsubstanz in das Tieftemperaturkalorimeter fallen lassen; die Temperaturänderungen im Kalorimeter leiten sie mit einer kühnen Meßanordnung aus Druckerhöhungen ab. Anomalien der Atomwärmen einfach kristallisierender Elemente (Abweichungen von der Debye-Funktion) erklärt Simon<sup>34)</sup> sehr plausibel durch thermische Quantensprünge. Einige Meßreihen über den Unterschied im Wärmehalt von kristallisierten und glasigen Substanzen<sup>35)</sup> sind von großem theoretischen Interesse. — Zur Messung bei hohen Temperaturen bewährt sich ein vom Berichterstatter früher<sup>36)</sup> angegebenes Pufferkalorimeter: die heiße Substanz fällt in eine mit Salzeutektikum gefüllte Metallhülse, so daß die Temperatur nicht über den eutektischen Punkt steigen kann<sup>37)</sup>. Ein neues, schneller arbeitendes Aneroidkalorimeter (Aluminiumblock mit von unten eintretenden Thermoelementen) wird erprobt.

Man sieht, daß die bis auf zahlreiche Messungen von spezifischen Wärmen lange Zeit etwas vernachlässigte experimentelle Präzisionskalorimetrie überall wieder in Aufnahme kommt, neue Wege zu gehen versucht und in der nächsten Zeit in der Literatur einen breiteren Platz einnehmen wird, daß auch in diesem Gebiet der physikalischen Chemie zum Frommen von Praxis und Theorie alles wieder in Fluß gekommen ist. [A. 29.]

<sup>29)</sup> Simon u. Ruhemann, Ztschr. physikal. Chem. 129, 321 [1927].

<sup>30)</sup> Simon, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1926, I, 477.

<sup>31)</sup> Gibson u. Giauque, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 93 [1923]; Simon, Ann. Physik 68, 241 [1922]; Simon u. Lange, Ztschr. Physik 38, 227 [1926].

<sup>32)</sup> Ztschr. Elektrochem. 31, 456 [1925].

<sup>33)</sup> Roth u. Bertram, Ztschr. physikal. Chem. 1928.

<sup>29)</sup> Z. B. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 983 [1925]; 45, 373, 385 [1926]; 46, 903, [1927]; Koninkl. Akad. Wetensch., Amsterdam, wisk. natk. Afd. 35, 492 [1926].

<sup>30)</sup> Scheibler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 554 [1927].

<sup>31)</sup> J. D. Davis u. Byrne, Journ. Amer. ceram. Soc. 7, 809 [1924]; Ind. engin. Chem. 17, 125 [1925].

<sup>32)</sup> Terres u. Wolter, Gas- u. Wasserfach 1927, 1.

## Über katalytische Wirkungen von Mineralwässern.

Von Dr. F. C. GAISSNER.

Württembergisches Statistisches Landesamt, Stuttgart.

(Eingeg. 17. März 1928.)

Nach R. Glénard<sup>1)</sup> sollen gewisse natürliche Mineralwässer im frischen Zustande den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd beschleunigen, und diese katalytische Wirkung soll bei mehr oder weniger langem Stehen der Wässer verschwinden. Diese Katalase schreibt er einem Gehalt des frisch geschöpften Wassers an kolloidalem Eisenoxyd zu. L. Grünhut und R. Fresenius<sup>2)</sup> haben analoge Versuche an einigen Kissinger Quellen vorgenommen. Zur Ergänzung wurde von anderer Seite noch das Verhalten der Mineralquellen gegen reduzierte Phenolphthaleinlösungen zum Nachweis einer direkten Oxydase (Rotfärbung ohne Wasserstoffsuperoxydzusatz) bzw. einer Peroxydase (mit Wasserstoffsuperoxydzusatz). Glénard war es auch, welcher feststellen konnte, daß Benzidin und Wasserstoffsuperoxyd mit frischem Mineralwasser eine tiefblaue Farbe erzeugen, während dieselben Reagenzien mit gealter-

tem Wasser diese Reaktion nicht mehr geben sollen, und er glaubte, damit ein Mittel in der Hand zu haben, die „Aktivität“ der frischen Mineralwässer nachweisen zu können. K. Zörgendörfer konnte das gleiche in Franzensbad, und L. Fresenius und K. Lederer<sup>3)</sup> beim Kochbrunnen in Wiesbaden feststellen. Diese zuerst von O. und R. Adler<sup>4)</sup> angegebene Benzidinreaktion beruht darauf, daß in Lösungen, welche Benzidin neben Wasserstoffsuperoxyd enthalten, bei Gegenwart eines geeigneten Sauerstoffüberträgers eine teilweise Oxydation des Benzidins zu einer merichinoiden blauen Verbindung erfolgt. Das Eintreten der Reaktion ist durch Auftreten einer grünblauen oder blauen Färbung der Lösung bzw. Ausfallen eines blauen Niederschlags erkennbar. Eingehender untersucht und zu quantitativen Messungen verwendbar gemacht wurde die Benzidinreaktion von W. Madelung<sup>5)</sup>. Als Sauerstoffüberträger können kolloidale oder fein verteilte Körper, wie

<sup>1)</sup> R. Glénard, Sur les propriétés physico-chimiques des eaux de Vichy, Paris 1911.

<sup>2)</sup> R. Fresenius u. L. Grünhut, Chemische und physikochemische Untersuchungen des Luitpoldsprudels zu Bad Kissingen, Wiesbaden 1913.

<sup>3)</sup> L. Fresenius u. U. Lederer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166, 99.

<sup>4)</sup> O. u. R. Adler, Ztschr. physiol. Chem. 41, 59.

<sup>5)</sup> W. Madelung, ebenda 71, 204.