

Neuere Ergebnisse thermochemischer Meßmethoden.

Von W. A. ROTH, Braunschweig.

Vorgetragen in der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 11. Juli 1932.

(Eingeg. 31. August 1932.)

Die Thermochemie hatte ihre große klassische Zeit in den 70er und 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts, wo hauptsächlich J. Thomsen in Kopenhagen und M. Berthelot in Paris mit seinen zahlreichen Schülern durch systematische Forschungen ein großes, anscheinend lückenloses, festgefügtes Gebäude errichteten. Dann trat die Thermochemie gegenüber der Elektrochemie und auch der Kolloidchemie mehr in den Hintergrund. Die klassische Thermodynamik kam mit den vorliegenden Daten meist aus. Gelegentlich wurden Lücken ausgefüllt, Fehler verbessert, aber eine systematische Weiterforschung war eigentlich nur in mäßigem Umfange auf dem Gebiete der organischen Thermochemie zu verzeichnen.

Das hat sich in den letzten zwei Jahrhunderten geändert. Die Fortschritte der Experimentalphysik gaben uns bessere Meßmethoden in die Hand, die Aufstellung des Nernstschen Satzes, die ständig wachsende Wichtigkeit der Gleichgewichte bei höheren Temperaturen, die neue Fassung der Dissoziationstheorie gaben der Thermochemie neuen Stoff und neue Anregungen. Es zeigte sich, daß die klassische Thermochemie durchaus nicht immer so zuverlässig gearbeitet hatte, wie man annahm; oft genügte auch die früher durchschnittlich erreichte Genauigkeit nicht mehr, um die verfeinerten Probleme zu lösen. Eine Fülle von neuen Verbindungsgruppen, neuen Isomeriefällen in der organischen Chemie, zahlreiche neue Verbindungen und Elemente in der anorganischen Chemie waren bekannt und zugänglich geworden und harren der Untersuchung. Es wuchsen der Mut, die Erfahrung und die Genauigkeit. Man lernte immer mehr, auch mit kleinen Substanzmengen und auch bei anderen Temperaturen als „Zimmertemperatur“ genau zu messen. So ist in Amerika und Deutschland, aber auch in Polen und Frankreich eine neue Thermochemie entstanden mit abgeänderten Methoden und meist größerer Genauigkeit, als man in der klassischen Zeit kannte, und darüber möchte ich kurz berichten.

Wie notwendig es ist, genaue Angaben von Wärmetönungen zu besitzen, brauche ich kaum auszuführen. Gewiß ist es oft wichtiger, die „Affinität“ oder „maximale Arbeit“ oder „Nutzenergie“, nicht die Wärmetönung einer Umsetzung zu kennen, denn die Wärmetönung ist nicht, wenn auch oft angenähert, gleich der treibenden Kraft der Umsetzung, aber die beiden Größen A und Q hängen auf das engste zusammen und müssen zur Kontrolle beide bekannt sein. Immer wieder liest man in den oft ausgezeichneten Arbeiten der Lewis-Randall-Schule, daß die Genauigkeit ihrer Berechnungen auf Grund des entropisch abgewandelten Nernstschen Satzes mit der Kenntnis wirklich sicherer Wärmetönungen steht und fällt.

Welches sind nun die Gründe, daß die klassische Thermochemie des öfteren versagt hat?

Wir haben jetzt bessere Thermometer, vielfach reinere Präparate, z. T. auch bessere Calorimeter. Ich erinnere an das ausgezeichnete, kritische Buch von W. P. White, The modern calorimeter.

Die von Thomsen und Berthelot benutzten Quecksilberthermometer erlaubten kaum, genauer als auf 0,002° zu messen, während ein gutes, pfleglich behandeltes Beckmann-Thermometer einer zuverlässigen Firma viermal so genau, auf 0,0005° arbeitet. Durch Kombination von 2000 Thermoelementen hat man die Ablesegenauigkeit bis auf 10^{-7} ° getrieben.

Die Bestimmung des Wasserwertes, die früher fast durchweg additiv vorgenommen wurde, ist bei Thomsen und namentlich bei Berthelot nicht immer sicher, selbst wenn bei den Versuchen ein einfaches, großes Calorimeter benutzt wurde. Uns steht in der fast beliebig genau ausführbaren elektrischen Eichung ein Hilfsmittel zur Verfügung, das Thomsen und Berthelot noch nicht kannten und das daneben prinzipielle Vorteile hat. Wenn nämlich Eichung und Versuch nach ähnlichen Methoden vorgenommen werden, heben sich die Fehler der Methode weitgehend heraus. Berechnet man aber den Wasserwert noch so sicher additiv, so gehen alle methodischen Fehler einseitig in den Versuch ein.

In früheren Zeiten behandelte man die Lösungs- und Verdünnungswärmen zu summarisch. Man beachtete zu wenig, daß sich beide Größen mit Temperatur, Konzentration und Lösungsgenossen oft ganz erheblich ändern. Die Dissoziationstheorie setzte sich eben erst nach Thomsen und Berthelot durch. Am fühlbarsten ändern sich Lösungs- und Verdünnungswärmen bei mittelstarken, mehrbasischen Säuren, wenn beide Dissoziationswärmen das gleiche Vorzeichen haben. So steigt z. B. die Lösungswärme von (SO_2) von + 6,7 auf + 9,7 kcal, wenn man die Konzentration auf das Zweihundertfache verkleinert. Würde man die Konzentration noch weiter verringern, so würde der Anstieg durch die zweite, ebenfalls positive Dissoziationswärme ($\text{HSO}_3' \rightarrow \text{H}' + \text{SO}_3''$) noch um etwa 3 kcal größer werden, die Lösungswärme sich also verdoppeln. In dem Gebiet von $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{128}$ n läßt sich die Lösungswärme auf 0,01 kcal genau durch den Ausdruck $(6,70 + \alpha \cdot 4,34)$ kcal darstellen, wo α den Dissoziationsgrad in $\text{H}' + \text{HSO}_3'$ bedeutet. Thomsen maß nur in etwa 0,2 n Lösung und erhielt nach verschiedenen Methoden etwas differierende Werte. Es ist, wie dieses Beispiel zeigt, unangängig, einer für eine mäßig verdünnte Lösung erhaltenen Wert für beliebig verdünnte Lösungen zu benutzen. Als Thomsen sehr verdünnte SO_2 -Lösungen mit (Cl_2) zu H_2SO_4 oxydierte, setzte er als Verdünnungswärme der Schwefelsäure den mit Wasser erhaltenen Wert ein, während die molare Verdünnungswärme mit der entstehenden verdünnten Salzsäure um nicht weniger als 0,8 kcal anders ist als mit Wasser. Dadurch ist die so oft in die Rechnungen eingehende Bildungswärme von H_2SO_4 bei Thomsen mit einem merklichen Fehler behaftet.

Wie stark die durch elektrische Eichung erzielten Fortschritte sind, möge ein wichtiges Beispiel zeigen: Als Eichsubstanz für calorimetrische Bomben benutzt man jetzt allgemein Benzoesäure. Drei moderne Versuchsreihen im Bureau of Standards in Washington,

in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg und in meinem Laboratorium, bei denen die Calorimeter nach etwas verschiedenen Methoden elektrisch geeicht waren, ergaben in den Mittelwerten nur eine Differenz von $\frac{1}{6000}$, während die Werte der besten früheren Beobachter um $\frac{1}{200}$ schwankten! Dabei ist die verwendete calorimetrische Bombe im Prinzip seit Berthelot ungeändert geblieben, nur verbilligt worden.

Ein fernerer Fortschritt liegt darin, daß man jetzt bessere Hilfssubstanzen zur Verbrennung schwieriger Körper oder zur Erzeugung höherer Temperaturen hat. Ist ein Körper schwer verbrennlich, so benötigt man einen Initialzündler, von dem man je nach den Umständen mehr oder weniger anwenden muß. Diese Hilfssubstanz darf nicht flüchtig, nicht hygroskopisch, nicht oxydabel, womöglich nicht fest sein, weil mit festen Körpern eine Vermischung schlecht möglich ist und beim Auskristallisieren aus der Schmelze Verluste eintreten können. Der Körper muß thermisch scharf definiert sein, chemisch braucht er es nicht zu sein. Früher verwendete man Benzoesäure, Campher, Naphthalin, „Kohle“ und „Papier“. Alle diese Stoffe sind nach dem Gesagten nicht ganz einwandfrei. Als ich vor 20 Jahren an das von Berthelot zuerst genauer, aber mit falschem Ergebnis untersuchte Graphit-Diamant-Problem herantrat, erprobte ich bei diesen außerordentlich schwer verbrennlichen Stoffen die verschiedensten Hilfssubstanzen und kam schließlich auf das Paraffinöl ab, mit dessen Verwendung wir seitdem auf den verschiedensten Gebieten die besten Erfahrungen gemacht haben¹⁾, obwohl das Öl eine sehr hohe Verbrennungswärme besitzt und chemisch gänzlich undefiniert ist; aber es entspricht allen anderen Anforderungen. Von einer Probe, die gereinigt und gut durchgemischt war, bestimmten drei meiner Mitarbeiter mit verschiedenen Thermometern und Bomben unabhängig voneinander die Verbrennungswärme, und das Mittel aus je 3–4 Bestimmungen differierte nur um $\frac{1}{5000}$! Ich schlug daher vor, das Paraffinöl, das als Hilfssubstanz bei der Untersuchung von Koks, schwefelhaltigen oder sonstwie schwierigen Stoffen unentbehrlich ist, in technischen Untersuchungslaboratorien zugleich als sekundäre Eichsubstanz zu benutzen.

Die calorimetrische Bombe ist in den letzten Jahrzehnten in steigendem Maße auch zur thermischen Verfolgung anorganischer Reaktionen verwendet worden, und da kann die Benutzung des Paraffinöls dazu dienen, nicht nur Oxydationen, sondern scheinbar auch Reduktionen auszuführen. Da das Paraffinöl sehr rasch verbrennt, steigt die Temperatur rapide an, und es kann trotz des hohen Sauerstoffdruckes eine thermische Dissoziation in Sauerstoff und niederes Oxyd eintreten. So konnten wir Fe_2O_3 fast quantitativ in Fe_3O_4 verwandeln. Da Fe fast quantitativ zu Fe_3O_4 verbrennt, ergab sich damit ein sicherer und fast direkter Weg, die Bildungswärme von Fe_2O_3 zu bestimmen. Die einzelnen Werte stimmten gut, obwohl nur 3–4% der gesamten Wärmetönung auf das gewünschte Resultat kamen.

Ähnlich lag es bei der Bildungswärme von CrO_3 , wo wir metallisches Chrom in der Bombe zu Cr_2O_3 oxydierten und CrO_3 in derselben Bombe zu Cr_2O_3 dissoziierten. In beiden Fällen wich das Resultat etwas von den früher indirekter gefundenen ab, war aber sicherer. Es ist auch möglich, mit Hilfe von Paraffinöl Umwand-

lungswärmen von instabilen Modifikationen in die bei hohen Temperaturen stabilen zu messen (z. B. von Al_2O_3 und SiO_2).

Entstehen bei den hohen Temperaturen mehrere Oxydstufen nebeneinander, so wird sorgfältigste Analyse ebenso wichtig wie sauberstes thermisches Arbeiten. Man muß von Fall zu Fall den besten Weg herausprobieren. Die Bombe ist dann nicht mehr das fast automatisch und im Grund langweilig arbeitende Universalinstrument wie fast immer in der organischen Thermochemie.

Oxydationen in der Bombe haben uns in der letzten Zeit ein reichhaltiges Material an Bildungswärmen von Oxyden aller Art geliefert, so daß wir mit homogenen und sicheren Werten das alte Problem, wie hängen Bildungswärmen vergleichbarer Verbindungen derselben Gruppe mit der Ordnungszahl zusammen, ausführlicher behandeln konnten. Da in die Bildungswärme sehr viele Größen eingehen, ist ein formelmäßiger Zusammenhang nicht aufzustellen, doch ergeben sich regelmäßige Kurvenzüge, die erlauben, unbekannte Werte zu extra- und zu interpolieren und Literaturwerte auf ihre Glaubwürdigkeit zu prüfen. Dabei zeigte es sich mitunter, daß die Literaturwerte um 30–50% falsch waren; wir konnten sie vielfach durch genauere ersetzen. Wo deutliche Abweichungen von den einfachen Kurven auftraten, ließ sich meist der Grund angeben; z. B. wenn die Atomradien der Elemente fast gleich sind wie bei Zr und Hf.

Zweifelhaft war es öfters, an welcher Stelle man die Kurve für die Nebengruppe in die der Hauptgruppe einmünden lassen soll. In der vierten Gruppe, wo Monoxyde nur vom Kohlenstoff, Germanium, Zinn und Blei bekannt sind, war es klar, daß die Kurve für die Nebengruppe beim ersten Gliede der Hauptgruppe, dem Kohlenstoff, anzusetzen ist, alsdann ergab sich eine glatte Kurve mit einem Maximum beim Germanium. In der dritten Gruppe hingegen ist die Reihenfolge Al-Ga-In-Tl wahrscheinlicher als B-Ga-In-Tl; dann ergibt sich aber eine beinahe sinusförmig geschwungene Kurve.

Die Materialsammlung wird fortgesetzt, da uns von vielen Seiten wertvolle und seltene Elemente in reinem Zustand zur Verfügung gestellt sind.

In neuerer Zeit hat man auch Azotierungen in der Bombe vorgenommen, sowohl von CaC_2 wie auch von manchen Metallen. Allerdings muß man dazu die Substanzen elektrisch auf recht hohe Temperaturen erhitzen, damit der Stickstoff anpackt. Die gesuchte Wärmetönung ist also wieder nur ein Teil der gesamten Wärmeentwicklung, und der Widerstand des Öfchens ändert sich bei den hohen, in Betracht kommenden Temperaturen erheblich, so daß die Heizenergie (e. i. t.) meist nicht sehr sicher zu bestimmen ist, jedenfalls nicht so sicher wie die Verbrennungswärme des Paraffinöls bei Sauerstoff-füllung der Bombe.

Zu den erwähnten methodischen Fortschritten kommt ein weiterer, der sehr wichtig ist. In der klassischen Zeit kannte man nur eine Art von Calorimetrie, die man jetzt (nicht ganz geschickt) die „isotherme“ nennt: man maß unter Konstanzhaltung der Temperatur der Umgebung. Die „Umgebung“ ist stets ein möglichst großer Wassermantel. Das bringt immer eine mehr oder minder große Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Umgebung mit sich. In Amerika hat man, namentlich unter Führung des viel zu früh verstorbenen Th. W. Richards, die „adiabatische Calorimetrie“ ausgebildet, wo die Temperatur der Umgebung möglichst die gleichen zeitlichen Veränderungen durchmacht, wie sie im Calorimeter auftreten. Als dann fällt jede Korrektur

¹⁾ P. E. Verkade in Rotterdam, der beste holländische Thermochemiker, hat die Verwendung des von mir eingeführten Paraffinöls dann für schwierigere organische Verbrennungen noch etwas weiter ausgebaut.

für den Wärmeaustausch fort, vorausgesetzt, daß die Adiabasie vollkommen ist, was allerdings schwer zu erreichen ist. Man hat hübsche automatische Steuerungen erdacht, die aber z. T. recht kompliziert sind.

Ich persönlich gebe einer dritten Methode entschieden den Vorzug, der „Kompensationsmethode“: die Temperaturänderung durch die zu messende Reaktion wird möglichst vollständig durch eine gleiche mit entgegengesetztem Vorzeichen kompensiert, die genau und leicht zu messen ist. Die Temperatur des Calorimeters bleibt also fast konstant und gleich der Temperatur der Umgebung: die Korrektur für den Wärmeaustausch wird klein, und man braucht den Wasserwert nicht sehr genau zu kennen. Bei endothermen Reaktionen wird man wohl immer durch elektrische Heizung kompensieren, bei exothermen durch Verdampfen von Flüssigkeit oder durch Verdünnung einer konzentrierten Lösung, etwa von gesättigter Ammonitratlösung.

Bei der isothermen Arbeitsweise kann man die Konstanz der Temperatur der Umgebung durch einen einfachen Kniff weitgehend sicherstellen: man preßt durch den Luftmantel zwischen Calorimeter und Wassermantel einen Luftstrom, der im Wassermantel temperiert ist, so daß ein plötzlicher Temperaturabfall von Calorimeter zur „Umgebung“ eintritt. Auf die Weise konnten wir endotherme Reaktionen ganz genau messen, während die elektrische Eichung ja stets exotherm ist, wir fanden dieselben Werte wie beim adiabatischen oder kompensatorischen Arbeiten; wir konnten weiter auch mit kleinen Calorimetern sicher arbeiten. So maßen wir z. B. mit wenig Substanz und nur 0,25° Temperaturerhöhung die Fällungswärme von PbCrO_4 , commune und de uranio und fanden sie, wie die Theorie verlangt, pro Mol absolut identisch, pro g verschieden. Vor allem aber hilft der temperierte Luftstrom, wenn man bei einer Temperatur arbeiten muß, die weit über der Zimmertemperatur liegt.

Und diese Erweiterung des Meßtemperaturbereiches möchte ich als weiteres Charakteristikum der modernen Thermochemie besonders betonen.

Wer hätte noch vor wenigen Jahrzehnten gewagt, bei 100° genau zu calorimetrieren? Jetzt macht es prinzipiell keine Schwierigkeiten mehr, namentlich wenn man mit einem konstanten Luftstrom arbeitet. Allerdings hat das Arbeiten große Nachteile, wenn bei der Reaktion Gase frei werden, was zu starker Verdampfung der Calorimeterflüssigkeit führt; und diese Korrektur ist oft unbequem und groß und nicht immer mit genügender Sicherheit meßbar. Sie kann die exotherme Lösungswärme von Metallen und Carbonaten erheblich überkompensieren.

Für die Hochtemperaturcalorimetrie einige möglichst verschiedene Beispiele. Der Unbequemlichkeit, bei erhöhter Temperatur zu arbeiten, wird man sich nur unterziehen, wenn die Reaktion bei Zimmertemperatur zu langsam oder nicht eindeutig verläuft.

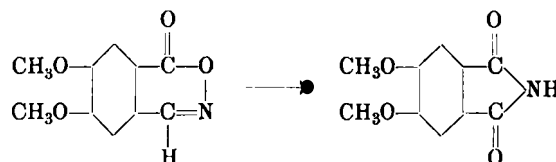
Letzteres ist z. B. bei der Bildung von (HF) der Fall wegen der starken, von Druck und Temperatur abhängigen und mit einer nicht sehr genau bekannten Wärmetönung verknüpften Polymerisation zu $(\text{HF})_2$ oder sogar $(\text{HF})_6$. Berthelot und Moissan hatten die sehr wichtige Bildungswärme von (HF) indirekt unter Benutzung wässriger Lösungen zu + 36 kcal gemessen. Dabei waren sicherlich Nebenreaktionen wie Ozonbildung aufgetreten. Der Wert ist auffällig klein, wenn man die große Affinität von Fluor zu Wasserstoff bedenkt, denn bei Temperaturen, wo sonst schon fast der Wärmetod eintritt, wo selbst Natriummetall und Chlor-

wasserstoff schon lange nicht mehr miteinander reagieren, setzen sich selbst festes Fluor und flüssiger Wasserstoff noch unter Explosion um! Die niedrige Bildungswärme von 36 kcal war zwar sehr indirekt auf elektrochemischem Wege bestätigt worden, aber sie war doch zweifelhaft.

v. Wartenberg und später Ruff fanden durch direkte Synthese + 63–64 kcal, v. Wartenberg auf indirektem Wege + 65 kcal. Die Abweichung war etwas zu groß, sie wurde etwas kleiner, als wir in unserem Institut einige der in die indirekte Berechnung eingehenden Zahlen, die v. Wartenberg aus der älteren Literatur entnommen hatte, nachprüften.

v. Wartenberg maß mit Schütz in der allerletzten Zeit nochmals direkt bei 100°, wo (HF) sicher monomolekular ist, und fand im Mittel aus 16 Versuchen + 64,46 ± 0,04 kcal, während der indirekte Weg mit unseren Hilfszahlen + 64,83 ergab²⁾. Die Differenz von 0,37 kcal kann von der Lösungswärme von (HF) herühren, die bei 32° gemessen wurde, oder aber von der Bildungswärme von HCl , aq, die zur Zeit an drei Stellen nachgeprüft wird, weil ich vermute, daß Thomsen und Berthelot infolge eines geringen Sauerstoffgehaltes im Chlor etwas zu hohe (aber identische) Zahlen gefunden haben. Das ist verdächtig, da Berthelots Wasserwerte meist zu hoch, Thomsons meist fast genau richtig sind!³⁾

Organische Umsetzungen pflegen, da es keine Ionenreaktionen sind, langsam und nicht eindeutig zu verlaufen. Bis etwa 100° kennen wir eigentlich nur eine einzige Umlagerung, die fast quantitativ vor sich geht und mit einer überraschend großen Wärmetönung verknüpft ist: Opianoximsäureanhydrid setzt sich unter Erhaltung des Benzolkernes und zweier OCH_3 -Gruppen, aber unter Ausgleich der Unsymmetrie in der anderen Nebengruppe unter 52 kcal Wärmeentwicklung in Hemipinimid um. 52 kcal sind für die Reaktion



wirklich überraschend hoch, wenn man bedenkt, daß explosiv, ja brisant verlaufende Bildungen und Zersetzungen (Knallgas, Fluorwasserstoff, Stickstoffwasserstoff) nur 60–70 kcal entwickeln und hier nur $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$ die Plätze wechseln! Die Umlagerungswärme war früher nur aus den Verbrennungswärmen als eine Differenz von 4–5% bestimmt worden. Ich verdiente meine thermochemischen Sporen mit ihr, indem ich sie mit jugendlicher Unbekümmertheit direkt bei 70–96° maß und auch durch Einbau eines elektrischen Öfchens in ein Calorimeter bei Zimmertemperatur. Als mein Mitarbeiter Kangro ein adiabatisch gesteuertes Ganzmetallhochtemperaturcalorimeter konstruierte, das jetzt

²⁾ $[\text{NaCl}] + \frac{1}{2}(\text{F}_2) = [\text{NaF}] + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) + 39,30$; $[\text{NaCl}] + \text{aq} = \text{NaCl, aq} - 1,15$; $[\text{NaF}] + \text{aq} = \text{NaF, aq} - 0,46$; $\text{NaOH, aq} + \text{HF, aq} = \text{NaF, aq} + \text{H}_2\text{O} + 16,86$; $\text{NaOH, aq} + \text{HCl, aq} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + 13,74$; $\frac{1}{2}(\text{H}_2) + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) + \text{aq} = \text{HCl, aq} + 39,52$; $(\text{HF}) + \text{aq} = \text{HF, aq} + 11,56$ (32°); $\frac{1}{2}(\text{H}_2) + \frac{1}{2}(\text{F}_2) = (\text{HF}) + x$; $x = 64,83$. — Rechnet man die Lösungswärme von (HF) nach Kirchhoff unter Einsetzung des Wertes für (HCl) auf 19° um, so erhält man + 10,90, und das Resultat wird + 65,49, die Diskrepanz also 1,0 kcal und größer als nach v. Wartenbergs Rechnung.

³⁾ Anmerkung bei der Korrektur: v. Wartenberg und K. Hanisch finden ganz neuerdings (Ztschr. physikal. Chem. A 161, 463 [1932]) für $\frac{1}{2}(\text{H}_2) + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) = (\text{HCl}) + 21,89 \pm 0,01$ kcal, fast genau, wie ich vorausgesagt hatte.

leider brach liegt, wurde als erste Etappe bei etwa 100° gearbeitet und jene Umlagerungswärme gemessen mit fast gleichem Resultat wie früher. Der Mittelwert aller zuverlässigen Messungen, + 51,9 kcal, entspricht genau der Differenz der besten Verbrennungswärme, so daß der erste Hauptsatz wieder einmal gerettet ist!

Das größte Anwendungsgebiet der Hochtemperaturcalorimetrie ist aber die anorganische Chemie, speziell die Metallurgie. Denn wenn man die Wärmetönung metallurgischer Prozesse bestimmen will, muß man mit Erzen arbeiten, nicht mit den entsprechenden, durch Fällung aus wässriger Lösung erhaltenen Verbindungen, die oft kolloid, wasserhaltig oder sonstwie undefiniert sind. Und Erze lösen sich so langsam, daß man mit konzentrierten Säuren bei hoher Temperatur arbeiten muß; da gibt es natürlich ein praktisches Optimum, wo die Lösungsgeschwindigkeit schon genügend groß und die Temperatur noch nicht unbequem hoch ist. Außerdem hat man als Variable die Zusammensetzung des Lösungsmittels.

Diese Methode wird in meinem Institut viel gebraucht, z. B. um die mit der Bombe erhaltenen Werte auf ganz anderem Wege nachzuprüfen. In der Bombe läßt sich z. B. die Bildungswärme von FeO nur so bestimmen, daß man Fe und FeO zu Fe_3O_4 oxydiert, im Lösungs calorimeter kann man Fe und FeO in Salzsäure lösen. Die Bildungswärmen von FeCO_3 und MnCO_3 aus den Oxyden lassen sich in der Bombe nur messen, wenn man die Carbonate und die Monoxyde zu Fe_3O_4 bzw. Mn_3O_4 verbrennt. Dabei entsteht aber stets ein Gemisch von verschiedenen Oxydstufen, das sich analytisch kaum identifizieren läßt, wenn der Eisenspat Manganspat enthält, was stets der Fall ist, während Manganspat in ganz reiner Form zugänglich, wenn auch eine Seltenheit ist. Also ist beim FeCO_3 das Löse calorimeter prinzipiell besser, die Korrektur für den MnCO_3 -Gehalt ist leicht anzubringen. Aber die Kohlensäure-Entwicklung aus der 20%igen Salzsäure bei fast 100° bringt eine sehr große und schwer zu bestimmende Korrektur mit sich, so daß beide Werte mit einer Unsicherheit behaftet sind, wenn sie auch annähernd übereinstimmen.

Nach Le Chatelier und Matignons empirischer Regel soll bei der Zersetzung von Carbonaten und dergl. die Wärmetönung, dividiert durch die absolute Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck 1 at beträgt, etwa 38 sein, was Nernst theoretisch durch seine bekannte Näherungsformel erklären konnte. Setzt man die neuesten Dissoziationswärmen ein und die (oft allerdings weniger genau bekannten) Temperaturen, wo der CO_2 -Druck 1 at ist, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Carbonat	Q beobachtet in kcal	T_1 beobachtet in °	Q/ T_1	4,57 (1,75 · log T_1 + 3,20)	T_1 nach Nernst aus Q berechn. in °	Q aus beob. T_1 nach Nernst kcal
BaCO_3	63	1628	38,7	40,3	1568	65,6
SrCO_3	57	1428	39,9	39,9	1430	56,9
CaCO_3	42,6	1163	36,6	39,1	1094	45,4
MnCO_3	etwa 32,0	680,5	47,0	37,3	842	25,4
MgCO_3	27,3	723	37,8	37,5	728	27,1
CdCO_3	25	617	40,5	37,0	671	22,8
PbCO_3	23,5	543	43,3	36,5	633	19,8
Ag_2CO_3	19,4	490	39,6	36,2	532	17,7
FeCO_3	etwa 19,0	etwa 523	36,3	36,4	522	19,0

In einzelnen Fällen ist Q sicher ungenau, in anderen Fällen T_1 unsicher bestimmt, mitunter aber verläuft die Zersetzung des Carbonates in Zwischenstufen, nicht ein-

fach in Oxyd und (CO_2), so beim Barium, Blei und wohl auch beim Magnesium.

Bei der Bildungswärme von FeO führten beide Methoden (die Oxydation in der Bombe und das Lösen in Salzsäure) zu fast identischen Resultaten, 64,2 und 64,3 kcal. Nur ist die Unsicherheit größer als diese kleine Differenz, weil reines FeO nicht darzustellen ist und jene beiden Zahlen mit demselben Präparat erhalten wurden.

Die Bildungswärme von Silicaten versuchten Le Chatelier und andere dadurch zu bestimmen, daß sie Metalloxyd und Kieselsäure durch (wenig geeignete) Hilfssubstanzen in der Bombe hoch erhitzten. Ein Löse calorimeter arbeitet sicherer. Nur muß man bei Gegenwart von CaO ein geeignetes Gemisch von 20%iger Salz- und Flußsäure suchen, das alle Kieselsäure löst, ohne einen Niederschlag von CaF_2 zu geben. Und diesem Gemisch widerstehen bei 70° nur Gold, Platin und Bernstein, kurze Zeit Kautschuk. Wir sind eben damit beschäftigt, die technisch wichtigen und bisher nicht bekannten Abbindungswärmen von verschiedenen Zementarten zu messen. Es scheint, daß die Abbindungswärme hauptsächlich durch die Hydratationswärme des Calciumaluminates geliefert wird, die mit 50–70 kcal außerordentlich groß ist. Daneben sollen die metallurgisch wichtigen Bildungswärmen von Hochofenschlacken, Ferriten, Aluminaten und dergl. untersucht werden.

Ein weiteres Charakteristikum für die moderne Thermochemie ist die Verwendung von Mikroapparaturen, ähnlich wie in der analytischen Chemie. Mit meiner Mikrobombe läßt sich fast ebenso genau arbeiten, wie mit der sechsmal soviel Substanz verbrauchenden Makrobombe. Allerdings ist eine gewisse Erfahrung mit der größeren Apparatur notwendig. Wenn uns auch jetzt Zirkonium, Thorium, Germanium, Gallium, Indium, Rhenium, Titan, Niob, Tantal in solchen Mengen zur Verfügung stehen, daß man mit der Makrobombe arbeiten kann, so ist doch für Stoffe wie Hafnium oder Diamant die Mikroapparatur das Gegebene.

Wo wir mit beiden Typen gearbeitet haben oder Sieverts-Jena mit der Mikro-, wir mit der Makrobombe, waren die Resultate fast identisch. Sehr hübsche Mikrocalorimeter hat zu verschiedenen Zwecken Swietoslawski in Warschau konstruiert, auch in Frankreich und Amerika hat man mit Erfolg nach ganz verschiedenen Methoden (adiabatisch, kompensatorisch, vielfach mit Verwendung von Thermoelementen) mit Mikroapparaturen gemessen.

In einem Fall gelang es in Amerika, den Einfluß der Korngröße auf die Lösungswärme und damit einen exakten Wert für die Oberflächenspannung eines Kristalls (Kochsalz) festzustellen, eine Größe, die vielleicht in der noch merkwürdig unklaren Thermochemie des Kohlenstoffs eine ausschlaggebende Rolle spielt, da der schwer verdampfende Kohlenstoff sicher auch eine sehr hohe Oberflächenspannung besitzt.

Das Bureau of Standards in Washington ist seit einigen Jahren in die Reihe der thermochemisch mit letzter Präzision arbeitenden Institute eingetreten. Speziell die Arbeiten von F. D. Rossini gehören zu dem Besten, was in der allerletzten Zeit veröffentlicht worden ist. Die Verbrennungswärme von Schwefel zu (SO_2), von Knallgas, von Kohlenoxyd, von Methanol, von Äthanol, lauter wichtige Zahlen, hat Rossini neu bestimmt und wohl endgültige Werte gefunden. Dabei stellte es sich fast stets heraus, daß J. Thomsons Zahlen von den älteren die zuverlässigsten sind, während diejenigen von Berthelot meist zu hoch ausgefallen sind.

Ich bin einigermaßen stolz darauf, daß wir in unserem kleinen und nicht schönen Institut nach primitiveren Methoden in zwei Fällen genau das gleiche gefunden haben wie das vorbildlich eingerichtete Bureau of Standards, in drei Fällen nur um 1 bis 3 Promille anders.

Ein Kapitel für sich ist die Thermochemie verdünnter Lösungen von starken Elektrolyten, wo spezifische Wärmen, Lösungs- und Verdünnungs- und Neutralisationswärmen an verschiedenen Stellen in Amerika und Deutschland mit äußerster Genauigkeit gemessen worden sind, meist unter Verwendung von Adiabasie und sehr vielen (bis 2000) Thermoelementen. Man ist bis zu Verdünnungen vorgedrungen, die man früher fälschlich als X, aq bezeichnete, d. h. als so verdünnte Lösungen, daß die Verdünnungswärme als Null angenommen werden konnte. Das ist eine Fiktion. Wenn man auf Milliontel Grade mißt, ergeben sich stets noch Verdünnungswärmen und zwar ganz individueller Art. Nur sind sie theoretisch noch nicht einwandfrei zu deuten. Ich erinnere daran, daß die klassische Thermochemie bei den Neutralisationswärmen und den Ausnahmen vom Gesetz der Thermoneutralität der verdünnten Lösungen vor einem Rätsel stand, das die Elektrochemie lösen konnte, daß die Elektrochemie aus Verdünnungs-, Neutralisations- und Verdrängungswärmen vielfach ziemlich die gleichen Dissoziationswärmen mittelstarker und schwacher Säuren und Basen ableiten konnte wie aus dem Temperaturgang der Dissoziationskonstanten. Thermochemie und Elektrochemie hängen auf das engste zusammen und haben sich gegenseitig geholfen. Aber es geht überall so: mit der Verfeinerung der Methoden tritt nicht Klärung ein, sondern neue Probleme tauchen auf, das Bild entwirrt sich nicht, sondern kompliziert sich.

Und so ist es speziell bei der thermochemischen Behandlung der modernen Theorie der starken Elektrolyte.

Es bleiben noch genug Probleme zu lösen, auch wenn die Thermochemie, die mit der präparativen anorganischen und organischen Chemie nicht Schritt gehalten hatte, im letzten Jahrzehnt stark aufgeholt hat. Aber es muß betont werden, daß nur wirklich exakte Werte von Nutzen sind, denn meist handelt es sich um kleine Differenzen großer Zahlen, wo jeder Fehler lawinenartig anschwellen kann. Thermometerklopfen und Rühren allein tut's freilich nicht, jede Apparatur muß in der anorganischen Thermochemie ad hoc konstruiert und durchdacht werden. Es gibt kein allgemein brauchbares Calorimeter, so wenig wie es einen „Normalanzug“ gibt, der jedem paßt. Vor allem sei man kritisch bei der Benutzung älterer Literaturwerte. Zahlen, die wie ein rocher de bronze feststehen, kann man an den zehn Fingern abzählen. Kritik gegenüber den vorhandenen Werten ist ebenso nötig — und ebenso selten wie gegen die eigenen Messungen. Daneben muß in der anorganischen Thermochemie die Röntgen-Untersuchung stets das entstandene Produkt identifizieren; denn es entstehen oft unerwartete Modifikationen, z. B. beim Abbrennen von Silicium mit Paraffinöl nicht Quarz, sondern α -Cristobalit, und die Umwandlungswärme der einen Modifikation in eine andere ist oft beträchtlich, aber nicht immer genau bekannt.

Wirklich exakte Thermochemie ist nicht Handwerk, sondern mindestens Kunsthandwerk, wobei Apparatekenntnis, physikalische Exaktheit, in der anorganischen Chemie analytische Erfahrung, in der organischen beste Präparierkunst erforderlich sind, wenn man wirklich brauchbare Daten schaffen will. Und da ist noch viel zu tun.
[A. 90.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Eine neue katalytische Bestimmung des Wasserstoffs mit Hilfe von Kontaktkerzen.

Von Prof. Dr. E. BIESALSKI und H. GIEHMANN,

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 3. September 1932.)

Die wichtige und ungemein häufige Bestimmung des Wasserstoffs, wie sie z. B. am Ende einer normalen Gasanalyse meist zusammen mit der Bestimmung von Stickstoff, Methan oder Äthan vorgenommen werden muß, hat zur Ausarbeitung folgender Apparate und Verfahren geführt, welche wir in Kürze vorweg erwähnen, um unsere neue Methode abzugrenzen und zu bewerten:

1. Explosionspipette, 2. Drehschmidtsche oder Winckler-Dennissche Kapillare, 3. Verbrennung am Kupferoxyd, 4. Absorption durch kolloides Palladium, 5. Bestimmung nach Bosshard und Fischli mit Nickelmetall und Natriumoleatlösung, 6. Paalsche Bestimmung mit kolloidem Palladium und Natriumpikrat, 7. Chloratpipette von K. A. Hofmann, 8. Bestimmung nach Hein und Daniel mit Silberpermanganat, 9. Feinschaummethode.

Bei 1 und 2 muß Sauerstoff zugefügt werden, bei 3 tut man dies meist, wodurch unerwünschte Gasverdünnung und Fehler eintreten können.

Hier schneidet die Explosionspipette am schlechtesten ab, da je nach der Zusammensetzung des Gasgemisches und der dadurch bedingten Explosionstemperatur mehr oder weniger Stickstoff mitreagieren kann¹⁾, insbesondere muß bei wenig Wasserstoff eine Anreicherung desselben vorgenommen werden,

um ein explodierendes Gemisch zu erreichen²⁾. Methan und Äthan neben Wasserstoff zu bestimmen, ist auf diesem Wege unmöglich.

Auch die Benutzung der Drehschmidtschen oder Winckler-Dennisschen Platin-Palladium-Capillare gestattet, wie schon von anderer Seite früher einmal geurteilt wurde, nur sehr gut eingearbeiteten Analytikern eine einwandfreie Trennung des Wasserstoffs vom Methan, da infolge der bei der Knallgasreaktion frei werdenden Reaktionswärme die Temperatur des Platinkontaktes zu hoch wird und dann auch die Kohlenwasserstoffe mitverbrennen.

Die Verbrennung am Kupferoxyd³⁾ führt wohl bis zur Genauigkeit von Molekulargewichtsbestimmungen, ist aber für die normale Bestimmung des Wasserstoffs in der Technik zu umständlich.

In vielem günstiger erschien die direkte Bindung des Wasserstoffs, wie Paal und Mitarbeiter⁴⁾ zeigen konnten, die kolloides Palladium benutzten, von dem 1 g 100 bis 200 cm³ Wasserstoff bis zur völligen Sättigung absorbieren soll. Dem entsprechen aber nicht die praktischen Resultate, auch muß häufiger mit Sauerstoff aufgefrischt werden, so daß eine Einbürgerung dieses Verfahrens nicht stattfand; erst recht nicht bei der Methode von Bosshard und Fischli⁵⁾, die mit

²⁾ Winckler-Brunck, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, Leipzig 1924, S. 164.

³⁾ W. A. Noyes u. a., s. a. Gmelin-Kraut 2, 66 [1927].

⁴⁾ Paal u. Gerrum, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 805 [1908].

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 28, 365 [1915].

¹⁾ Armand Gautier, Chem.-Ztg. 1900, 586.