



Abb. 2. Abscisse: Zahl der konjugierten Doppelbindungen (n). Ordinate: Frequenz der langwelligsten Absorptionsbanden in Nitrobenzol ($\nu \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$).

n = 5, $\lambda = 434 \text{ m}\mu$
 n = 6, $\lambda = 458 \text{ m}\mu$
 n = 7, $\lambda = 474 \text{ m}\mu$
 n = 11, $\lambda = 530, 493, 462 \text{ m}\mu$
 n = 15, $\lambda = 570, 532 \text{ m}\mu$

denjenigen der niederen Homologen in der mit K. W. Hausser¹⁰⁾ ermittelten gesetzmäßigen Weise anreicht (Abb. 2).

Die Berechnung von Gleichgewichten in der Gasphase aus thermischen Daten

Von Prof. Dr.-Ing. O. FUCHS und K. RINN

Mitteilung aus dem Chemisch-techn. u. elektrochem. Institut der T. H. Darmstadt

Eingep. 14. Juni 1937

Die thermodynamischen Grundlagen der Gleichgewichtsberechnung bedürfen heute kaum mehr der Erörterung. Doch blieb die praktische Anwendung lange Zeit auf vergleichsweise wenige bekannte Beispiele beschränkt, da ein offenkundiger Mangel an genügend sicheren thermischen Daten vorlag. Durch die Fortschritte der Calorimetrie sowohl wie durch die Möglichkeit, thermische Daten mit teilweise viel größerer Sicherheit aus spektroskopischen Messungen durch Rechnen abzuleiten, statt sie direkt zu messen, hat die Zahl sicherer Daten sehr zugenommen. Auch hat sich eine etwas andere Berechnungsweise als zweckmäßig erwiesen, die bei der Näherungsrechnung nicht mehr von der Gleichung in der Gestalt Gebrauch macht, die ihr *Nernst* gegeben hat. Die Möglichkeit, Gleichgewichte im voraus zu berechnen, bedeutet natürlich einen wesentlichen Fortschritt und kann mühevoller Versuchsarbeit ersparen oder rechtzeitig in die richtigen Bahnen lenken.

Wir haben uns hier die Aufgabe gestellt, die neuen Daten und Berechnungsweisen zur Vorausberechnung von Gleichgewichten in der Gasphase nutzbar zu machen und dabei so weit wie möglich auch in das Gebiet der Kohlenstoffverbindungen vorzudringen. Ein sehr erfolgreicher Versuch dieser Art liegt bereits in dem Buche von *Parks und Huffman* „Free energies of some organic compounds“ (New York 1932) vor, das uns vielfach als Ausgangspunkt gedient hat. Während wir mit der Arbeit beschäftigt waren, erschienen verwandte Arbeiten von *C. Schwarz*¹⁾ und *P. Drobach*²⁾, die sich indessen mehr auf die Berechnung von Gleichgewichten bei hüttenmännischen Prozessen beziehen.

Leider sind wir bei den thermodynamischen Abkürzungen, selbst sogar schon bei der Benennung gewisser Größen, noch weit von einem einheitlichen System entfernt. Auf die wichtigsten Festsetzungen sei hier zunächst eingegangen.

Thermodynamische Funktionen der entstehenden Stoffe und die Wärmemengen, die einem System zugeführt werden, erhalten das positive, Funktionen der verschwindenden Stoffe sowie ab-

gegebene Energiemengen das negative Vorzeichen. Entsprechend stehen in dem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante die Konzentrationen der entstehenden Stoffe im Zähler und die Konzentrationen der verschwindenden Stoffe im Nenner. Damit steht die Vorzeichengebung in Übereinstimmung mit den neueren, hauptsächlich amerikanischen Arbeiten. Schwierig ist die Auswahl der Zeichen für thermodynamische Größen. Wir benutzen hier mit gewissen Vereinfachungen die Buchstaben, die *W. Schottky*, *H. Ulich* und *C. Wagner* in ihrem Lehrbuch „Thermodynamik“ (Berlin 1929)³⁾ verwenden. Es wäre sehr wichtig, mindestens in der deutschen Literatur noch eine weiter gehende Übereinstimmung zu erzielen. Es sind nur wenige Größen, die in unseren Überlegungen und Rechnungen eine Rolle spielen, die Wärmetönung \mathfrak{B} , die Reaktionsarbeit \mathfrak{R} , die Entropie \mathfrak{S} von chemischen Reaktionen, dazu dann häufig noch die spezifische Wärme C_p und die Entropie S der Einzelstoffe. Soweit keine besondere Temperaturangabe bzw. der Zusatz T_0 erfolgt, sollen diese Daten immer für Standardbedingungen gelten.

Der Begriff der Standardbedingungen haben *Lewis und Randall*⁴⁾ eingeführt. Er entspricht einem praktischen Bedürfnis. Als Standardtemperatur wurde von ihnen $T_0 = 298,1^\circ \text{ K}$ (25° C), als Standarddruck für Gase $p_0 = 1 \text{ at}$ gewählt. Die Gase werden zunächst als ideal vorausgesetzt.

Die Reindarstellung des Pentadecaens ist noch nicht gelungen. Die Möglichkeit der Sublimation im Hochvakuum hört in der Reihe der Diphenylpolyene schon bei sehr viel niedrigeren Gliedern auf, und die Löslichkeit nimmt mit steigender Zahl der konjugierten Doppelbindungen äußerst stark ab. Es kommt hinzu, daß bei den höheren Diphenylpolyenen in höher siedenden Lösungsmitteln die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff schon recht merklich wird und daß auch unter reinem Stickstoff in sehr hoch siedenden Lösungsmitteln bereits Veränderungen eintreten. Vom Diphenylpolyen mit $n = 11$ kann man durch intensives Auskochen mit Anisol in einem nach dem *Soxhlet*-Prinzip arbeitenden Apparat im Laufe von 2 Tagen und 2 Nächten noch 1,0 bis 1,5 mg umkristallisieren. Beim Diphenylpolyen mit $n = 15$ gehen im Laufe von 1 Woche nur noch Gammas in Lösung.

Diese Erfahrungen lassen es fraglich erscheinen, ob es — nach weiteren 10 Jahren — mir oder einem anderen vergönnt sein wird, vor Ihnen einen Vortrag über die Synthese und Reindarstellung noch höherer Diphenylpolyene zu halten. Die Natur hat offenbar auch hier wieder dafür gesorgt, daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen. [A. 83.]

gegebenen Energiemengen das negative Vorzeichen. Entsprechend stehen in dem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante die Konzentrationen der entstehenden Stoffe im Zähler und die Konzentrationen der verschwindenden Stoffe im Nenner. Damit steht die Vorzeichengebung in Übereinstimmung mit den neueren, hauptsächlich amerikanischen Arbeiten.

Schwierig ist die Auswahl der Zeichen für thermodynamische Größen. Wir benutzen hier mit gewissen Vereinfachungen die Buchstaben, die *W. Schottky*, *H. Ulich* und *C. Wagner* in ihrem Lehrbuch „Thermodynamik“ (Berlin 1929)³⁾ verwenden. Es wäre sehr wichtig, mindestens in der deutschen Literatur noch eine weiter gehende Übereinstimmung zu erzielen.

Es sind nur wenige Größen, die in unseren Überlegungen und Rechnungen eine Rolle spielen, die Wärmetönung \mathfrak{B} , die Reaktionsarbeit \mathfrak{R} , die Entropie \mathfrak{S} von chemischen Reaktionen, dazu dann häufig noch die spezifische Wärme C_p und die Entropie S der Einzelstoffe. Soweit keine besondere Temperaturangabe bzw. der Zusatz T_0 erfolgt, sollen diese Daten immer für Standardbedingungen gelten.

Der Begriff der Standardbedingungen haben *Lewis und Randall*⁴⁾ eingeführt. Er entspricht einem praktischen Bedürfnis. Als Standardtemperatur wurde von ihnen $T_0 = 298,1^\circ \text{ K}$ (25° C), als Standarddruck für Gase $p_0 = 1 \text{ at}$ gewählt. Die Gase werden zunächst als ideal vorausgesetzt.

Der Zusammenhang von Gleichgewichtskonstante und Reaktionsarbeit eines chemischen Vorganges ist durch die Gleichung

$$\mathfrak{R}(T) = -RT \cdot \ln K_p \quad (1)$$

gegeben. Die Reaktionsarbeit \mathfrak{R} muß aus vorhandenen thermischen Daten bestimmt werden. Die Differentialgleichung des zweiten Hauptsatzes

$$\mathfrak{R} - \mathfrak{B} = T \cdot \frac{d\mathfrak{R}}{dT} = -T \cdot \mathfrak{S} \quad (2)$$

ergibt nach der Integration

$$\frac{\mathfrak{R}}{T} = - \int \frac{\mathfrak{B}}{T^2} dT, \quad (3)$$

gestattet also, die Reaktionsarbeit zu berechnen.

Zur zahlenmäßigen Auswertung braucht man \mathfrak{B} als Temperaturfunktion. Nach dem ersten Hauptsatz ist die

¹⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 9, 389 [1936].

²⁾ Metall u. Erz 88, 173, 515 [1936].

³⁾ S. a. *H. Ulich*: „Chemische Thermodynamik“, Dresden 1930.

⁴⁾ S. „Thermodynamik“, übers. von *O. Redlich*, Wien 1927.

Änderung von \mathfrak{B} gegeben durch die algebraische Summe der spezifischen Wärme der Reaktionsteilnehmer:

$$\frac{d\mathfrak{B}}{dT} = \sum \nu C_p. \quad (4)$$

Zur Durchführung der Rechnung können z. B. C_p -Gleichungen von der allgemeinen Form $C_p = m + nT$ angenommen werden, wie sie in dieser Arbeit von den Verfassern in Tafelform gegeben werden.

Man erhält in diesem Fall schließlich für $\mathfrak{R}(T)$

$$\mathfrak{R}(T) = \mathfrak{B}_0 - mT \cdot \ln T - \frac{n}{2} T^2 - I \cdot T. \quad (5)$$

Die Integrationskonstante \mathfrak{B}_0 berechnet sich aus Gleichung (4) unter Einsatz der Standardwärmetönung und der Standardtemperatur T_0 . Die Integrationskonstante I aus Gleichung (3) wird mit Hilfe der Gleichung

$$\mathfrak{R}(T_0) - \mathfrak{B}(T_0) = -T_0 \cdot \mathfrak{S}(T_0) \quad (6)$$

auf gleiche Weise festgelegt.

Ebenfalls aus dem zweiten Hauptsatz erhält man eine zur Berechnung brauchbare Gleichung für $\frac{\mathfrak{R}}{T}$ in einer etwas anderen Form

$$\frac{\mathfrak{R}(T)}{T} = \frac{\mathfrak{B}(T_0)}{T} - \mathfrak{S}(T_0) - \sum_{T_0}^T \nu \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T C_p \cdot dT. \quad (7)$$

Durch Einsetzen der Standarddaten und durch eine einfache graphische Auflösung des Doppelintegrals aus der durch bekannte C_p -Werte bestimmten Kurve mit anschließender Tabellierung der Werte ergibt sich ein weiteres praktisches Rechenverfahren. Die Ableitung der Gleichung (7) ist bei H. Ulich: „Chemische Thermodynamik“, S. 124, gegeben.

Unter Vernachlässigung der Veränderungen der spezifischen Wärmen mit der Temperatur erhält man aus Gleichung (2) und (7) eine einfache Gleichung, die näherungsweise gilt,

$$\mathfrak{R}(T) \approx \mathfrak{B}(T_0) - T \cdot \mathfrak{S}(T_0), \quad (8)$$

woraus sich wie in allen anderen Fällen in Verbindung mit Gleichung (1) $\log K_p$ -Werte berechnen lassen. Wir empfehlen die Rechnung mit dieser Gleichung an Stelle der bisher in Deutschland vorwiegend noch verwendeten *Nernstschen* Näherungsformel. Diese führt viel leichter zu unzuverlässigen Ergebnissen, was durch die Unsicherheit der konventionellen chemischen Konstanten hervorgerufen wird.

Schultze⁵⁾ konnte mit dieser einfachen Gleichung und den Wärmedaten für Kohlenwasserstoffe von Parks und Huffman die vorher nur durch Erfahrung beherrschten Spalt- und Hydrierreaktionen der Kohlenwasserstoffe thermodynamisch begründen. Droßbach⁶⁾ hat die erfolgreiche Anwendung derselben Gleichung für die verschiedensten Beispiele gezeigt.

Die Gleichgewichtsberechnung läßt sich dann ganz einfach so durchführen, daß man die $\mathfrak{R}(T)$ -Werte für die Bildungsreaktionen der Reaktionsteilnehmer summiert.

$$\mathfrak{R}(T) = \sum \nu \mathfrak{R}(T) \text{ (Bildungsreaktion)} \quad (9)$$

Man kann statt dessen auch eine Rechengröße benutzen, die nichts anderes bedeutet, als den $\log K_p$ -Wert für die Bildungsreaktion des Stoffes aus den Elementen. Diese Größe soll χ genannt werden:

$$\chi = - \frac{\mathfrak{R}(T) \text{ (Bildungsreaktion)}}{4,574 \cdot T} \quad (10)$$

dann wird sehr einfach

$$\log K_p = \sum \nu \chi \quad (11)$$

⁵⁾ Diese Ztschr. **49**, 268, 284 [1936].

Sind die K - oder χ -Werte vorhanden, so erspart man sich die besondere Berechnung der Reaktionswärme und der Reaktionsentropie.

C. Schwarz¹⁾ hat in ähnlicher Weise die $\log K_p$ -Berechnung durch Angabe von ψ -Werten vereinfacht. Doch sind bei ihm \mathfrak{B} -Werte nicht in ψ mit enthalten. Bei Schwarz ist vielmehr

$$\log K_p = \frac{\mathfrak{B}(T_0)}{4,574 \cdot T} + \sum \nu \psi. \quad (12)$$

(Für berechnet abweichend von uns für die Gleichgewichtskonstante den reziproken Wert und addiert auf der linken Seite).

Zur Berechnung der $\log K_p$ -Werte nach Gleichung (5) und (7) ist die Kenntnis der spezifischen Wärme der Gase notwendig. Wir haben deshalb die neuesten C_p -Angaben gesammelt, die aus spektroskopischen Messungen hergeleitet wurden. In Fällen, wo keine oder nur spärliche Daten vorliegen, wird durch Abschätzung unter Vergleich mit bekannten Daten für ähnliche Stoffe versucht, Gleichungen für die spezifische Wärme zu erhalten.

Teilweise sind die spektroskopisch berechneten C_p -Werte schon in Tabellen zusammengestellt [Justi u. Lüder⁸⁾]. Andererseits haben verschiedene Autoren [Spencer u. Justice⁷⁾, Bryant⁹⁾ und Chipman u. Fontana⁹⁾] die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme gleichungsmäßig festgelegt. Als Gleichung für die spezifische Wärme verwendet man in der Regel eine Potenzreihe von T , die je nach der verlangten Genauigkeit mit der ersten oder zweiten oder dritten Potenz von T abgebrochen wird. Sehr gute Anpassung konnte auch mit negativen und gebrochenen Exponenten erzielt werden (Chipman u. Fontana).

Auf Grund der Ergebnisse bei Gleichgewichtsberechnungen kamen wir zu der Überzeugung, daß in vielen Fällen eine Gleichung von der Form $C_p = a + b \cdot T$ den Ansprüchen genügt, und wir haben in allen Fällen, wo es möglich war, für Gase und Dämpfe eine entsprechende Gleichung angegeben, bzw. neu berechnet.

Tabelle 1.

Gas, Dampf	Gleichung	Bem.	Literatur
Wasserstoff	$6,78 + 0,00042 T$	sp.	Davis u. Johnston ^{10 12)}
Sauerstoff	$6,52 + 0,00186 T$	sp.	Johnston u. Walker ^{11 12)}
Stickstoff	$6,39 + 0,00142 T$	sp.	Johnston u. Davis ¹³⁾
Chlor	$8,18 + 0,00084 T$	sp.	Spencer u. Justice ⁷⁾
Brom	$8,15 + 0,00110 T$	sp.	Gordon u. Barnes ¹⁴⁾
Wasserdampf	$7,08 + 0,00278 T$	sp.	Gordon ¹⁵⁾
Chlorwasserstoff	$6,70 + 0,00083 T$	sp.	Spencer u. Justice ⁷⁾
Bromwasserstoff	$6,41 + 0,00127 T$	sp.	Gordon u. Barnes ¹⁴⁾
Jodwasserstoff	$6,46 + 0,00199 T$	sp.	Bryant ⁹⁾
Ammoniak	$7,30 + 0,00483 T$	sp.	Bryant ⁹⁾
Stickoxyd	$6,52 + 0,00162 T$	sp.	Johnston u. Chapman ¹⁶⁾ ; Witmer ¹⁷⁾
Stickoxydul	$8,74 + 0,00464 T$	sp.	Kassel ¹⁸⁾
Schwefelwasserstoff ..	$6,81 + 0,00406 T$	sp.	Cross ^{18 19)}
Schwefeldioxyd	$8,90 + 0,00421 T$	sp.	Cross ^{18 19)}
Schwefelkohlenstoff ..	$10,68 + 0,00358 T$	sp.	Cross ^{18 19)}
Kohlenoxydsulfid	$8,11 + 0,00613 T$	sp.	Cross ^{18 19)}
Kohlenoxyd	$6,24 + 0,00175 T$	sp.	Johnston u. Davis ¹³⁾
Kohlendiioxyd	$7,30 + 0,00607 T$	sp.	Kassel ¹⁸⁾
Cyanwasserstoff	$7,74 + 0,00430 T$	sp.	Bryant ⁹⁾
Kohlenstoff (fest)	$1,25 + 0,00380 T$	exp.	Schwarz ¹⁾
Methan	$5,00 + 0,0122 T$	sp.	Vold ²⁰⁾ ; Justi u. Lüder ⁸⁾ ; Gordon u. Barnes ¹⁴⁾
Methylchlorid	$4,73 + 0,0159 T$	sp.	Vold ²⁰⁾
Aethan	$5,33 + 0,0244 T$	g.	Fuchs u. Rinn
Propan	$6,65 + 0,0368 T$	g.	Fuchs u. Rinn
Butan	$9,75 + 0,0458 T$	g.	Fuchs u. Rinn
Höhere Paraffine	$4,0 + 1,3n + 0,012n T$		Parks u. Huffman (s. S. 708)
Pentan	$10,5 + 0,060 T$		Parks u. Huffman
Hexan	$11,8 + 0,072 T$		Parks u. Huffman

⁶⁾ Forschg. Ingenieurwes., Ausg. A, **6**, 207 [1935].

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **56**, 2311 [1934].

⁸⁾ Ind. Engng. Chem. **25**, 82 [1933].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 48 [1935].

¹⁰⁾ Ebenda **56**, 1045 [1934].

¹¹⁾ Ebenda **57**, 682 [1935].

¹²⁾ Ebenda **55**, 172 [1933].

¹³⁾ Ebenda **56**, 271 [1934].

¹⁴⁾ J. chem. Physics **1**, 692 [1933].

¹⁵⁾ Ebenda **2**, 65 [1934].

¹⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **55**, 153 [1933].

¹⁷⁾ Ebenda **56**, 2229 [1934].

¹⁸⁾ J. chem. Physics **3**, 168 [1935].

¹⁹⁾ Ebenda **3**, 825 [1935].

²⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 1192 [1935].

²¹⁾ J. physic. Chem. **36**, 2601 [1932].

Tab. 1 (Fortsetzung).

Gas, Dampf	Gleichung	Bem.	Literatur
Aethylen	6,72+0,0156 T	sp.	Justi u. Lüder ²⁾
Propylen	6,68+0,0330 T	g.	Fuchs u. Rinn
Butylen	7,82+0,0461 T	g.	Fuchs u. Rinn
Amylen	6,40+0,0635 T	g.	Fuchs u. Rinn
Hexylen	7,80+0,0750 T	g.	Fuchs u. Rinn
Acetylen	9,80+0,0062 T	sp.	Justi u. Lüder ²⁾
Cyclohexan	7,8+0,072 T		ohne nähere Unterlagen bei Parks u. Huffman angegeben
Benzol	6,5+0,052 T		
Toluol	7,8+0,064 T		Parks u. Huffman (s. S. 708)
m-Xylol	9,1+0,076 T		Parks u. Huffman
Naphthalin	5,7+0,078 T		Parks u. Huffman
Anthracen	5,0+0,100 T		Parks u. Huffman
Methanol	4,08+0,0240 T	g.	Fuchs u. Rinn
Aethylalkohol	3,20+0,0305 T	g.	Fuchs u. Rinn
n-Propylalkohol	4,98+0,0599 T	g.	Fuchs u. Rinn
n-Butylalkohol	7,10+0,032 T	g.	Fuchs u. Rinn
Höhere Alkohole	(1,9+1,3n)+ (0,014+0,012n) T		Parks u. Huffman (s. S. 718)
n-Amylalkohol	8,4+0,074 T	g.	Parks u. Huffman
n-Hexylalkohol	9,7+0,086 T		Parks u. Huffman
Dimethyläther	6,9+0,033 T	g.	Fuchs u. Rinn
Methyläthyläther	14,0+0,036 T	g.	Fuchs u. Rinn
Diäthyläther	13,0+0,053 T	g.	Fuchs u. Rinn
Formaldehyd	siehe Äthylen		
Acetaldehyd	4,40+0,0306 T	g.	Fuchs u. Rinn
Aceton			
C ₂ H ₄ O Ald. u. Ket. ..	4,40+0,0437 T	g.	Fuchs u. Rinn
C ₂ H ₆ O Ald. u. Ket. ..	4,75+0,0585 T	g.	Fuchs u. Rinn
C ₂ H ₁₀ O Ald. u. Ket. ..	4,0+0,075 T	g.	Fuchs u. Rinn
Ameisensäure	5,64+0,028 T	g.	
Dimere Ameisensäure ..	8,5+0,056 T	g.	Aus Betrachtungen abgeleitet, die mit der Konstitution zusammenhängen
Essigsäure	6,5+0,038 T	g.	
Dimere Essigsäure	9,8+0,076 T	g.	

Die Bemerkung in Spalte 3 gibt über das Herkommen der Gleichung Auskunft. Es bedeuten: sp. = aus spekt. Messungen hergeleitet; exp. = experimentell gefunden; g. = durch vergleichende Betrachtungen geschätzt.

Dank den genaueren Ergebnissen bei neuen thermochemischen Messungen von Roth²³⁾ und Rossini²⁵⁾ können wir nun Werte von beträchtlicher Genauigkeit für die Bildungswärmen vieler Stoffe angeben. Ebenfalls lassen sich Entropiewerte aus spektroskopischen Daten sehr genau bestimmen. Die spektroskopisch ermittelten Entropiewerte sind von Eastman²⁴⁾ den calorimetrisch gemessenen gegenübergestellt worden.

Tabelle 2.
Entropietabelle nach Eastman²⁴⁾.

Stoff (gasförmig)	$S_{\text{calor.}} = \int_0^{T_0} \frac{C_p}{T} dT$	$S_{\text{spektr.}}$
Wasserstoff	29,7	31,23
Stickstoff	45,9	45,788
Sauerstoff	49,1	49,03
Deuterium	33,65	34,36
Chlor	52,5	53,31
Brom	59,5	58,667
Jod	63,1	62,29
Chlorwasserstoff	44,5	44,64
Bromwasserstoff	47,6	47,48
Jodwasserstoff	49,5	49,4
Kohlenoxyd	46,2	47,316
Kohlendioxyd	52,4	51,08
Wasserdampf	44,23	45,17
Stickoxyd	43,0	43,75
Stickoxydul	51,44	52,581
Ammoniak	47,2	46,4 s. u.
Methan	44,3	44,35
Ergänzung		
Ammoniak		45,91
Schwefeldioxyd		59,02
Schwefelwasserstoff		49,15
Blausäure		48,23

Obwohl Eastman diese Zahlen 1936 zusammenstellte, sind schon einige, wenn auch nur geringfügige Änderungen anzubringen (siehe Ergänzung). Wir verweisen weiter auf den III. Ergänzungsband, Teil 3, des Landolt-Börnstein, der erst nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien.

Die Tabelle zeigt die gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden ermittelten Werte. Seit 1936 sind einige Werte noch weiter verbessert worden; soweit Veränderungen von Belang eingetreten sind, haben wir die Entropiewerte auf Grund des inzwischen erschienenen Erg.-Bandes III,

²²⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 97 [1932]; **41**, 112 [1935].

²³⁾ J. Res. Nat. Bur. Standards **18**, 21, 189 [1934]; Chem. Reviews **18**, 233 [1936].

²⁴⁾ Ebenda **18**, 257 [1936].

Teil 3, des Landolt-Börnstein in Tabelle 3 noch verbessert. Ferner haben wir Tabelle 2 durch einige neue Messungen für weitere Stoffe ergänzt. In manchen Fällen sind calorimetrisch bestimmte Entropiewerte mit Vorsicht zu verwenden, da durch diese Meßmethode eine unter Umständen vorhandene Nullpunksentropie nicht erfaßt wird, wie Eucken u. Fried²²⁾ bereits vor Jahren zeigen konnten.

Rossini und Mitarb.²⁵⁾ haben die Verbrennungswärmen der gasförmigen Paraffine neu bestimmt und nachgeprüft. Rossini weist darauf hin, daß die Verbrennungswärmen jeder organischen Verbindung, die eine Alkylgruppe mit mehr als 5 C-Atomen enthält, um 157 000 cal zunimmt, wenn die Alkylgruppe um ein CH₂-Glia verlängert wird. Eine Zusammenstellung der Standarddaten für die niederen Glieder der Paraffinreihe, wie sie hier in dieser Arbeit Verwendung finden, ist bei Parks²⁶⁾ angegeben. Erst kürzlich konnten die Bildungswärmen der ersten Glieder der Olefinreihe durch Messung der Hydrierungswärme [Kistiakowsky²⁷⁾] bzw. Berechnung [bei Äthylen durchgeführt von Teller u. Topley²⁸⁾] genauer bestimmt werden. Allerdings unterscheiden sich beim Äthylen, wo aus statistisch berechneten Gleichgewichtsdaten ein \mathfrak{B} -Wert abgeleitet wird, die Hydrierungswärmen aus Messung und Rechnung noch recht erheblich.

Parks²⁶⁾ hat die Standarddaten für die Olefine, soweit sie jetzt einigermaßen sicher sind, zusammengestellt.

Die Verbrennungs- und die Verdampfungswärmen der primären Alkohole sind von Rossini²⁵⁾ neu bestimmt bzw. nachgeprüft worden. Doch liegen für die Entropiewerte noch keine sehr zuverlässigen Messungen vor.

Für andere organische Stoffe muß man nun allerdings auf ältere Messungen (Berthelot, Thomsen) zurückgreifen. In den meisten Fällen sind auch noch keine exakten Entropiewerte vorhanden, und man ist auf Schätzungen angewiesen. Die Berücksichtigung der spezifischen Wärmen in der Rechnung kann bei solchen Daten von vornherein unterbleiben.

Bei den Carboxylverbindungen (Ameisen- und Essigsäure) gelang es uns nicht, aus den vorhandenen Messungen Standarddaten abzuleiten, die in befriedigender Übereinstimmung mit vorhandenen Gleichgewichtsmessungen standen, trotzdem wir berücksichtigten, daß bei diesen Verbindungen im Normalzustand kein einheitlicher Dampf vorliegt, sondern ein Gemisch aus dimeren und monomeren Molekülen. Weiter haben die benutzten thermischen Daten und die zum Vergleich herangezogenen Messungen lange nicht den Grad der Sicherheit wie in früheren Fällen (Paraffine, Alkohole).

Zur Kontrolle der Wärmedaten für Essigsäure und Homologe wurde von uns die Wärmetönung der Verseifung der Säureanhydride und der Methylester zur freien Säure in flüssiger Phase neu bestimmt. Es wurden jedoch keine nennenswerten Abweichungen von älteren Messungen gefunden. Wir bestimmten folgende Verseifungswärmen:

Essigsäureanhydrid	$\mathfrak{B} = -13750 \pm 400$ cal.
Propionsäureanhydrid	$\mathfrak{B} = -13800 \pm 440$ cal.
Methylformiat	$\mathfrak{B} = + 2230 \pm 350$ cal.
Methylacetat	$\mathfrak{B} = + 2440 \pm 200$ cal.

In der Tab. 3 der thermischen Daten sind für alle einfachen Gase und Dämpfe die Daten angegeben, die zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten nötig sind. Eine Erweiterung der Tabelle ist zurzeit noch nicht angebracht, da direkte Gleichgewichtsmessungen von Reaktionen, an denen die entsprechenden Gase und Dämpfe teilnehmen, infolge experimenteller Schwierigkeiten nicht durchgeführt sind; damit entfällt jede Kontrollmöglichkeit.

Die Gleichungen für \mathfrak{K} bzw. χ mit Index (1) wurden gemäß Näherungsgleichung (8) erhalten; die Gleichungen

²⁵⁾ Z. Physik **29**, 36 [1924].

²⁶⁾ Chem. Reviews **18**, 325 [1936].

²⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 65 u. 876 [1935].

²⁸⁾ J. chem. Soc. London **1935**, 876.

Tabelle 3.

Gas, Dampf	Verbr. Wärme	Bildungs-wärme	Einzel-entropie	Bild.-Entropie	$\mathcal{R}_{(1)}$ -Gleichung	$\gamma_{(1)}$ -Gleichung	$\mathcal{R}_{(2)}$ -Gleichung	$\gamma_{(2)}$ -Gleichung
Wasserdampf	—	—57850	45,1	— 10,6	—57850 + 10,6 T	$\frac{12650}{T} - 2,32$	$-57020 + 3,01 T \ln T - 0,00072 T^2 - 9,06 T$	$\frac{12470}{T} - 1,513 \log T + 0,000157 T + 1,99$
Kohlenoxyd	— 67660	—26500	47,3	+ 21,4	—26500 — 21,4 T	$\frac{5794}{T} + 4,680$	$-26920 - 1,88 T \ln T + 0,00159 T^2 - 9,766 T$	$\frac{5887}{T} + 0,945 \log T - 0,000348 T + 2,135$
Kohlendioxid	—	—94200	51,1	+ 0,7	—94200 — 0,7 T	$\frac{20600}{T} + 0,153$	$-94120 + 0,32 T \ln T - 0,00012 T^2 - 2,78 T$	$\frac{20580}{T} - 0,161 \log T + 0,000026 T + 0,607$
Chlorwasserstoff	—	—21900	44,6	+ 2,4	—21900 — 2,4 T	$\frac{4796}{T} + 0,525$	$-21875 + 0,4 T \ln T - 0,00006 T^2 + 5,05 T$	$\frac{4765}{T} - 0,2012 \log T + 0,0000131 T + 1,104$
Ammoniak	—	—11010	45,9	— 23,8	—11010 + 23,8 T	$\frac{2410}{T} - 5,20$	$-9380 + 6,06 T \ln T - 0,0017 T^2 - 13,33 T$	$\frac{2051}{T} - 3,048 \log T + 0,000372 T + 2,92$
Cyanwasserstoff	— 159150	+30800	48,2	+ 7,3	+30800 — 7,3 T	$-\frac{6730}{T} + 1,60$		
Methan	— 212790	—18100	44,5	— 19,4	—18100 + 19,4 T	$\frac{3958}{T} - 4,24$	$-15550 + 9,66 T \ln T - 0,0037 T^2 - 42,92 T$	$\frac{3400}{T} - 4,68 \log T + 0,00081 T + 9,39$
Aethan	— 372810	—20600	55,0	— 41,4	—20600 + 41,4 T	$\frac{4505}{T} - 9,055$		
Propan	— 530570	—25390	64,7	— 64,3	—25390 + 64,3 T	$\frac{5550}{T} - 14,06$		
Butan	— 687940	—30570	74,4	— 87,2	—30570 + 87,2 T	$\frac{6685}{T} - 19,07$		
Pentan	— 845270	—35830	84,4	—109,8	—35830 + 109,8 T	$\frac{7835}{T} - 24,02$		
Hexan	—1002270	—41380	94,4	—132,4	—41380 + 132,4 T	$\frac{9050}{T} - 28,95$		
Heptan	—1159500	—46700	104,4	—155,0	—46700 + 155,0 T	$\frac{10210}{T} - 33,89$		
Oktan	—1316300	—52450	114,4	—177,6	—52450 + 177,6 T	$\frac{11470}{T} - 38,86$		
Aethylen	— 335500	+10410	52,3	— 12,9	+10410 + 12,9 T	$-\frac{2276}{T} - 2,82$	$-12800 + 9,04 T \ln T - 0,0034 T^2 - 45,50 T$	$-\frac{2799}{T} - 4,546 \log T + 0,000734 T + 9,95$
Propylen	— 492130	+ 4475	63,1	— 34,7	+ 4475 — 34,7 T	$-\frac{979}{T} + 7,59$		
Butylen	— 649720	— 480	72,5	— 57,9	— 480 — 57,9 T	$-\frac{105}{T} - 12,66$		
Acetylen	— 311650	+54900	47,6	+ 13,6	+54900 — 13,6 T	$-\frac{12010}{T} + 2,97$		
Methylchlorid	— 164000	—19650	53,5	— 21,5	—19650 + 21,5 T	$\frac{4300}{T} - 4,70$		
Aethylchlorid	— 321930	—25900	64	— 43,4	—25900 + 43,4 T	$\frac{5560}{T} - 9,48$		
Methylalkohol	— 182580	—48300	57,6	— 31,6	—48300 + 31,6 T	$\frac{10560}{T} - 6,91$	$-44983 + 13,84 T \ln T - 0,0091 T^2 + 55,58 T$	$\frac{9835}{T} - 6,962 \log T + 0,0020 T + 12,16$
Aethylalkohol	— 336780	—56670	67,3	— 53,6	—56670 + 53,6 T	$\frac{12370}{T} - 11,72$	$-51240 + 22,6 T \ln T - 0,0147 T^2 - 88,82 T$	$\frac{11205}{T} - 11,37 \log T + 0,0032 T + 19,43$
Formaldehyd	— 134700	—27850	52,3	— 4,8	—27850 + 4,8 T	$\frac{6090}{T} - 1,05$		
Acetaldehyd	— 283000	—42100	62,3	— 27,4	—42100 + 27,4 T	$\frac{9206}{T} - 5,99$		
Dimethyläther	— 349400	—44050	65,5	— 55,3	—44050 + 55,3 T	$\frac{9635}{T} - 12,10$		
Diäthyläther	— 659400	—59200	83,5	—102,6	—59200 + 102,6 T	$\frac{12940}{T} - 22,46$		

für \mathcal{R} und χ mit Index (2) mit linearen C_p -Gleichungen [Gleichung (5)].

Der Wert des Doppelintegrals für Gleichung (7) wurde so ermittelt, daß die spektroskopisch berechneten C_p -Werte aufgetragen und zeichnerisch integriert wurden.

Aus der erhaltenen Integralkurve wurden die Werte je 100° abgelesen und durch T^2 dividiert. Die Ergebnisse wurden wieder aufgetragen und integriert. (Tab. 4.)

Am Beispiel des Wassergasgleichgewichtes, das außerordentlich genau durchgemessen ist,

sollen die verschiedenen Rechenmethoden erläutert werden. Hier werden die Messungen von Neumann u. Köhler²⁹⁾ zum Vergleich herangezogen, die sehr zuverlässig sind. Das Gleichgewicht wurde von Neumann u. Köhler von beiden Seiten erreicht.

Tabelle 4. Tabelle der Doppelintegrale $\int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T C_p \cdot dT$.

Temp.	Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlenstoff (fest)	Wasserdampf	Kohlenoxyd	Kohlendioxid	Methan	Äthylen	Methylalkohol	Äthylalkohol
300	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
400	0,27	0,28	0,10	0,32	0,33	0,36	0,36	0,45	0,45	0,53
500	0,79	0,81	0,30	0,91	0,85	1,05	1,03	1,34	1,37	1,95
600	1,37	1,42	0,56	1,58	1,44	1,91	1,88	2,47	2,45	3,62
700	1,96	2,02	0,84	2,28	2,08	2,78	2,79	3,67	3,86	5,42
800	2,53	2,62	1,12	2,94	2,61	3,64	3,72	4,94	5,16	7,34
900	3,06	3,19	1,41	3,57	3,16	4,49	4,64	6,42	6,55	9,36
1000	3,57	3,76	1,69	4,20	3,69	5,32	5,56	7,48	7,96	11,38

Die zugrunde gelegten C_p -Werte sind dieselben wie in Tabelle 1, in der die entsprechenden Literaturstellen angegeben sind.

²⁹⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 218 [1928].

Für die Reaktionswärme wird aus den Standardbildungswärmen $\mathfrak{B}_{(T_0)} = -9850$ cal ermittelt. Statt die Reaktionswärme durch Summierung der Standardbildungswärmen zu ermitteln, kann auch die Summe der positiv genommenen Verbrennungswärmen gebildet werden.

a) Berechnung unter Berücksichtigung sehr genauer Formeln für die spezifischen Wärmen.

Für die spezifischen Wärmen von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd werden die Gleichungen von *Chipman* u. *Fontana*²⁹⁾ verwandt, für Wasserdampf die Gleichung, die in dieser Arbeit abgeleitet wurde.

$$C_p = 8,316 + 0,00055 T - 121 T^{-1/2} - 3,274 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,1512 \cdot 10^{-9} T^3.$$

$\mathfrak{B}_{(T)}$ und $\mathfrak{H}_{(T)}$ ergeben sich in bekannter Weise (s. Gleichung 3, S. 708).

Aus den Bildungsentropien erhalten wir die Reaktionsentropie $\mathfrak{S}_{(T_0)} = 10,1$. Statt die Reaktionsentropie durch Summierung der Bildungsentropien zu ermitteln, kann auch die Summe der Einzelentropien gebildet werden.

$$\log K_p = \frac{1744}{T} + 6,015 \cdot 10^{-5} T - 1,2 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,21 \cdot 10^{-10} T^3 + 4,207 \log T + 105,89 T^{-1/2} - 17,42. \quad (13)$$

Die Ergebnisse der Berechnung sind später tabellarisch zusammengefaßt.

b) Berechnung aus den χ -Werten.

$$\sum \nu \chi (1) = \log K_p (1) = \frac{2156}{T} - 2,21; \quad (14)$$

$$\sum \nu \chi (2) = \log K_p (2) = \frac{2223}{T} + 0,407 \log T + 0,000216 T - 3,52 \quad (15)$$

c) Aus Gleichung (7) und (1) erhalten wir für $\log K_p$:

$$\log K_p (3) = -\frac{9850}{4,574 \cdot T} - \frac{10,1}{4,574} + \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T C_p dT \quad (16)$$

d) Berechnung nach der *Nernstschen* Näherungsgleichung.

Die chemischen Konstanten sind der Zusammenstellung bei *Pollitzer*³⁰⁾ entnommen.

$$\log K_p = -\frac{9850}{4,574 \cdot T} - 2,3 \quad (17)$$

e) *Kassel*³¹⁾ berechnet aus spektroskopisch hergeleiteten $\frac{\mathfrak{H}}{T}$ -Werten dieses Gleichgewicht.

$\log K_p$ beim Wassergasgleichgewicht.

Temp.	N.-K. (exp.)	K. (ber.)	(13)	Berechnet nach Gleichung (14)	(15)	(16)	(17)
600	1,50	1,49	14,0	1,38	1,45	1,45	1,28
700	1,02	—	—	0,87	0,98	0,96	0,78
800	0,64	0,60	—	0,48	0,62	0,62	0,39
900	0,36	—	0,43	0,18	0,35	0,36	0,09
1000	0,20	0,14	0,26	-0,05	0,21	0,17	-0,14
1100	0,06	—	—	-0,18	-0,01	—	-0,36
1200	-0,10	0,15	—	—	—	—	—
1300	-0,22	—	-0,12	—	—	—	—
1400	—	-0,34	—	—	—	—	—

Die $\log K_p$ -Werte von *Neumann* u. *Köhler* sind aus den Meßpunkten graphisch für die betreffenden Temperaturen interpoliert und in Spalte N.-K. der obigen Tabelle angegeben. In der Spalte K. sind die unter Zuhilfenahme spektroskopisch ermittelter Daten berechneten $\log K_p$ -Werte von *Kassel* zusammengestellt.

Bei der Gegenüberstellung der nach den verschiedenen Methoden ausgerechneten $\log K_p$ -Werte fällt die Berechnung nach der *Nernstschen* Näherungsgleichung durch stärkste Abweichung von den experimentell ermittelten $\log K_p$ -Werten auf. Die Berücksichtigung einer Korrektur für die spezifischen Wärmen würde keine Verbesserung bringen. *O. Fuchs* (unveröffentlicht) konnte am Beispiel der Methanolsynthese zeigen, daß die $\log K_p$ -Werte um zwei Einheiten schlechter wurden, wenn man die spezifischen Wärmen berücksichtigte.

Die Gleichgewichtskonstanten, die nach den genaueren Gleichungen (13), (15), (16) berechnet wurden, kommen den gemessenen Werten am nächsten. Dabei zeigt sich noch bei diesem Beispiel, daß das Rechnen mit sehr genauen C_p -Formeln [s. Gleichung (13)] den Rechenweisen mit linearen C_p -Gleichungen (15) bzw. graphisch ermittelten Doppelintegralen (16) durchaus nicht überlegen ist, besonders dann, wenn man den zeitlichen Mehraufwand für die Ausrechnung bedenkt.

Aus den Zahlen geht weiter hervor, daß die Näherungsgleichung $\mathfrak{H} \approx \mathfrak{B} - T \cdot \mathfrak{S}$, s. Gleichung (14) mehr leistet als die *Nernstsche* Näherungsgleichung (17).

In Spalte (15) sind alle $\log K_p$ -Werte unter Berücksichtigung linearer Formeln für die spezifische Wärme berechnet. Entsprechend dem beschränkten Gültigkeitsbereich der C_p -Gleichungen weichen die Zahlen bei den höheren Temperaturen von den gemessenen Werten immer mehr ab.

Aus den mit Hilfe spektroskopischer Daten berechneten Werten von *Kassel* ergibt sich ein \mathfrak{B} -Wert von -9600 cal, ein wenig abweichend von dem hier benutzten Wert.

Wie schnell die Benutzung der χ -Werte zum Ziele führt, sei am Beispiel der Bildung von Formaldehyd aus Wassergas gezeigt. *Küster*³²⁾ hat sämtliche Arbeiten zusammengefaßt, in denen versucht wurde, aus Wassergas Formaldehyd zu erhalten. Zum großen Teil konnte in den erhaltenen Reaktionsprodukten überhaupt kein Formaldehyd nachgewiesen werden. *Küster* folgerte daraus, daß man auf diese Weise keinen Formaldehyd erhalten kann. Durch einfache Anwendung der χ -Gleichungen wird das obige Ergebnis bestätigt.

$$\sum \nu \chi = \log K_p = \frac{296}{T} - 5,73.$$

Der $\log K_p$ -Wert ändert sich wenig mit der Temperatur und ist stark negativ. Das Gleichgewicht liegt also ganz zugunsten des Wassergases.

Wir wollen mit diesen Rechenbeispielen nicht abschließen, sondern noch kurz auf die Fälle eingehen, in denen unseren Berechnungen ein Erfolg versagt war.

Bei der Bildung von Essigsäure aus Acetaldehyd und Wasserdampf, wo *Goldschmidt* u. *Mitarb.*³³⁾ Gleichgewichtsmessungen durchgeführt haben, erhalten wir im Gegensatz zu *Goldschmidt* einen negativen \mathfrak{B} -Wert. *Goldschmidt* u. *Mitarb.* berechnen aus den bei drei Temperaturen gemessenen Gleichgewichten \mathfrak{B} -Werte zwischen $+15100$ und $+7300$ cal. Da die vorliegenden Standarddaten sehr unsicher sind, kann man durch Rechnung keinen sicheren $\log K_p$ -Wert erwarten. Immerhin dürfte hinlänglich Anlaß sein, die Messungen von *Goldschmidt* anzuzweifeln.

In einer Arbeit von *Mühlhäuser* u. *Trautz*³⁴⁾ wurde das Gleichgewicht bei der thermischen Essigsäureanhydridbildung aus Essigsäure in der Gasphase gemessen. Es gelang den Autoren, von beiden Seiten übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen, und es ergab sich für die Reaktion eine Wärmetönung von etwa 40000 cal bei etwa 700 bis 800° . Es wurde von uns versucht, aus den besten verfügbaren Daten dieses Gleichgewicht zu berechnen, aber es gelang uns nicht einmal, für die Wärmetönung einen einigermaßen übereinstimmenden Wert zu erhalten.

Allerdings waren angesichts recht unsicherer Wärmedaten nicht nur bei der Essigsäure, sondern in weit stärkerem Maße noch bei dem Essigsäureanhydrid, z. B. nur geschätzte Entropiewerte, die Aussichten auf ein brauchbares Ergebnis der Rechnung von vornherein gering.

Bei der Durchführung sowie bei der Abfassung dieser Arbeit war uns Herr Professor Dr. *C. Wagner*, Darmstadt, mit seinen Ratschlägen wiederholt sehr behilflich. Herr Professor Dr. *A. Walther*, Darmstadt, unterstützte uns beim Ermitteln der C_p -Gleichungen und bei der graphischen Auswertung der Doppelintegrale. Herrn Professor Dr. *H. Ulich*, Aachen, verdanken wir wertvolle Hinweise bei der Abfassung der Arbeit. [A. 81.]

²⁹⁾ *Ahrens*: Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge. 1912, S. 17.

³¹⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1838 [1934].

³²⁾ *Brennstoffchem.* **17**, 103 [1936].

³³⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **67**, 202 [1934].

³⁴⁾ *Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband*, 319 [1931].