

## 202. H. Gehlen und M. Gehlen-Keller: Zur Kenntnis der Thermodynamik des Tellurdioxyds und seiner Umsetzung mit Schwefel.

(Aus Halle, Saale, eingegangen am 25. September 1940.)

Für die elektromotorische Kraft der Zelle  $\text{Te}, \text{TeO}_2, \text{HClO}_4\text{-Lösung}, \text{H}_2$  entsprechend der Reaktion  $\text{Te(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} = \text{TeO}_2\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{(g)}^{1)}$  fand R. Schuhmann<sup>2)</sup> bei 25° und 45° die Werte 0.5286 bzw. 0.5213 Volt und berechnete hieraus die Änderung der freien Energie und des Wärmeinhalts beim Ablauf der genannten Reaktion. Aus diesen Daten läßt sich nun leicht auch die Entropieänderung bei der Reaktion berechnen und daraus die Entropie und Molwärme des Tellurdioxyds ermitteln. Die so erhaltenen Zahlen gestatten weiterhin, die Änderung der freien Energie, der Entropie und des Wärmeinhalts ebenso wie den Temperaturkoeffizienten der Änderung der freien Energie für eine Reihe interessanter Umsetzungen des Tellurdioxyds zu bestimmen. Derartige Berechnungen werden im folgenden durchgeführt, gleichzeitig mit einer Neuberechnung der Änderung der freien Energie und der Wärmetönung der Reaktion  $\text{Te(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} = \text{TeO}_2\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{(g)}$  unter Verwendung der neuesten Werte der hierfür notwendigen Daten. Diese Neuberechnung erscheint um so wünschenswerter, als in der Arbeit von Schuhmann die Änderung der freien Energie der Reaktion bei 25° durch einen Druckfehler um etwa 800 cal. zu klein angegeben ist. Ebenso sind die aus diesen Daten zu ermittelnde freie Bildungsenergie des Tellurdioxyds und dessen Bildungswärme neu berechnet worden.

Die nachstehend verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung:

- $\mathfrak{A}$  = Änderung der freien Energie oder des thermodynamischen Potentials beim Reaktionsablauf<sup>3)</sup>, Reaktionsarbeit.
- $\mathfrak{H}$  = Änderung des Wärmeinhalts beim Reaktionsablauf, Reaktionswärme oder Wärmetönung.
- $\mathfrak{Q}$  = Änderung des Wärmeinhalts beim reversiblen Ablauf der Reaktion, reversible Wärmetönung.
- $\mathfrak{S}$  = Entropieänderung beim Reaktionsablauf, Reaktionsentropie.
- $\mathfrak{A}_i, \mathfrak{H}_i$  = Reaktionsarbeit bzw. Reaktionswärme bei der Bildung des Stoffes i aus den Elementen im Normalzustand (25°, 1 Atm.), Bildungsarbeit bzw. Bildungswärme.
- $S_i$  = Entropie des Stoffes i.
- $c_{pi}$  = Molwärme des Stoffes i bei konstantem Druck.
- $\sum \nu_i c_{pi}$  = Summe über die Molwärmen der Stoffe i, wobei  $\nu_i$  die Molzahlen der einzelnen Reaktionspartner bedeuten, die negativ (positiv) zu nehmen sind, wenn die betreffenden Stoffe bei der Reaktion verschwinden (entstehen).
- $Cl$  = Clausius, cal./grad, im folgenden stets auf 1 Mol bezogen.
- $T$  = absolute Temperatur.
- $^{\circ}K$  = Grad Kelvin.

Die vom System aufgenommenen Arbeits- und Wärmemengen werden positiv, die abgegebenen Mengen negativ gerechnet.

Die Reaktion  $\text{Te(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} = \text{TeO}_2\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{(g)}$ .

Aus den von Schuhmann<sup>2)</sup> bei 25° und 45° gemessenen elektromotorischen Kräften erhält man für die mit der Reaktion verbundene Änderung der freien Energie mittels der Gleichung  $\mathfrak{A} = zFE$  ( $z$  = Zahl der umgesetzten Äqui-

<sup>1)</sup> s = fest, l = flüssig, g = gasförmig.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 356 (1925).

<sup>3)</sup> Bezieht sich stets ebenso wie die folgenden Größen auf konstanten Druck.

valente = 4,  $F = 23066$  cal.,  $E$  = die gemessene EMK):  $\mathcal{U}_{298}^{(4)} = 48772$  cal. und  $\mathcal{U}_{318} = 48098$  cal.  $\mathcal{U}_{308}^{(5)}$  ist demnach  $48435$  cal., und die Wärmetönung der Reaktion beträgt, mit dem unten für die reversible Reaktionswärme  $\mathcal{Q}_{308}$  erhaltenen Wert berechnet:  $58813$  cal. Aus dem Wert für  $\mathcal{U}_{298}$  und der freien Bildungsenergie des flüssigen Wassers bei  $25^\circ$  <sup>6)</sup> folgt für die freie Bildungsenergie des Tellurdioxyds bei  $25^\circ$ :  $-64668$  cal. und entsprechend für die Bildungswärme von  $\text{TeO}_2$  zwischen  $25^\circ$  und  $45^\circ$ :  $-77807$  cal.

### Die Entropie und Molwärme des Tellurdioxyds zwischen $25^\circ$ und $45^\circ$ .

Die reversible Wärmetönung  $\mathcal{Q}$  der Reaktion  $\text{Te(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} = \text{TeO}_2\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{(g)}$  ist gegeben durch die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung:  $\mathcal{Q} = -zFT(dE/dT)$ . Für den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft  $\Delta E/\Delta T$  ergibt sich aus den EMK-Messungen von Schuhmann <sup>2)</sup> zwischen  $25^\circ$  und  $45^\circ$  der Wert  $-0.000365$ . Somit wird  $\mathcal{Q}_{308} = 10378$  cal., und für die Reaktionsentropie  $\mathcal{S}_{303}$  ergibt sich mit  $\mathcal{S} = \mathcal{Q}/T$  der Wert  $33.68$  Cl, der also einen Mittelwert zwischen  $25^\circ$  und  $45^\circ$  darstellt, im folgenden aber auch als für  $25^\circ$  gültig eingesetzt wird. Da mit Ausnahme von Tellurdioxyd die Entropien der Reaktionspartner bekannt sind, erhält man aus der Gleichung  $\mathcal{S} = \sum \nu_i S_i$  für die Entropie des Tellurdioxyds bei  $25^\circ$  den Wert:  $17.57$  cal./Grad/Mol<sup>7)</sup>. Setzt man diesen Wert in die Entropiegleichung von E. D. Eastman <sup>8)</sup>

$$S_{298} = \frac{3}{2} R \ln A - R \ln V - \frac{3}{2} R \ln T_g - C \quad (1)$$

ein, in der  $R$  die Gaskonstante,  $A$  das mittlere Atomgewicht,  $V$  das mittlere Atomvolumen,  $T_g$  den Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung,  $C$  eine Konstante und  $S$  die Entropie pro Grammatom bedeuten, so ergibt sich für  $C$  der Wert  $10.28$  in befriedigender Übereinstimmung mit dem bisher hierfür ermittelten Wert  $12.5 \pm 2^9)$ .

Nun gibt K. K. Kelley <sup>10)</sup> für die Entropie fester Oxyde die empirische Formel

$$S_{298} = \frac{3}{2} R x \ln A_{Me} + \frac{3}{2} R y \frac{c_{p298} - 6x}{6y} \ln 16 + (x + y) s_0 \quad (2)$$

in der  $x$  und  $y$  die Atomzahlen des Oxyds  $\text{Me}_x\text{O}_y$ ,  $A_{Me}$  das Atomgewicht des Metalls oder Metalloids,  $c_{p298}$  die Molwärme des Oxyds bei  $25^\circ$  und  $s_0$  eine Konstante bedeuten.  $s_0$  hat für die Formel  $\text{MeO}_2$  den Wert  $-3.5$ . Setzt man in diese Formel für  $S$  die Entropie des Tellurdioxyds ein, so erhält man für dessen Molwärme bei  $25^\circ$ :  $15.89$  cal.

Die Kenntnis der freien Bildungsenergie, der Entropie und der Molwärme des Tellurdioxyds ermöglicht die Berechnung der Änderung der freien Energie und ihrer Temperaturabhängigkeit für eine Reihe von Re-

<sup>4)</sup> Indexzahlen sind stets absol. Temperaturen, wobei anstatt  $298.15^\circ$  der Kürze wegen  $298$  geschrieben wird.

<sup>5)</sup> Mittelwert zwischen  $25^\circ$  und  $45^\circ$ .

<sup>6)</sup>  $-56720$  cal., W. F. Ciaque u. M. F. Ashley, Physic. Rev. **43**, 81 [1933].

<sup>7)</sup> W. M. Latimer, The Oxydation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, New York 1938, S. 79, schätzt die Entropie des  $\text{TeO}_2$  bei  $25^\circ$  auf  $16$  Cl.

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 80 [1923].

<sup>9)</sup> Siehe H. Ulich, Chemische Thermodynamik, Dresden und Leipzig 1930, S. 228.

<sup>10)</sup> Bureau of Mines, Bull. **350**, 46 [1932].

aktionen des Tellurdioxyds mit anderen Stoffen, von denen im folgenden die Umsetzung mit Schwefel in seinen drei Aggregatzuständen behandelt werden soll. Diese Reaktion, die unter Bildung von Tellur und Schwefeldioxyd verläuft, ist gelegentlich zu Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs herangezogen worden. Für die Temperatur, bei der die Reaktion einsetzt, liegen in der Literatur widersprechende Angaben vor. Von H. B. Baker und A. H. Bennett<sup>11)</sup> und H. B. Baker und G. H. J. Adlam<sup>12)</sup> wird 130°, von W. Marckwald und A. Foizik<sup>13)</sup> 200° angegeben.

Die Methode der Berechnung ist folgende: Aus den freien Bildungsenergien der Reaktionspartner bei 25° und 1 Atm. Druck ergibt sich mittels der Gleichung

$$\mathfrak{A} = \sum \nu_i \mathfrak{A}_i \quad (3)$$

die Änderung der freien Energie bei Ablauf der Reaktion pro Formelumsatz und in analoger Weise aus  $\mathfrak{S} = \sum \nu_i S_i$  die Reaktionsentropie. Hieraus läßt sich dann mit der Gleichung

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{A} / T \quad (4)$$

die Wärmetönung der Reaktion berechnen, deren Wert durch Anwendung der Gleichung  $\mathfrak{S} = \sum \nu_i S_i$  kontrolliert werden kann. Die so erhaltenen Werte gelten für 25° und 1 Atm. Setzt man nun in erster Näherung die Reaktionsentropie als temperaturkonstant an, so gilt für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsarbeit die Gleichung

$$\mathfrak{A}_T = \mathfrak{A}_{298} - T \mathfrak{S}_{298} \quad (5)$$

die in vielen Fällen mehr leistet als die Nernstsche Näherungsgleichung. Bei Berücksichtigung der spezifischen Wärmen der Reaktionspartner, für die man die Werte bei Zimmertemperatur oder einen geeigneten Mittelwert einsetzt, erhält man dann als 2. Näherung

$$\mathfrak{A}_T = \mathfrak{A}_{298} - T \mathfrak{S}_{298} - T \sum \nu_i c_{pi} (0.0007 T - 0.20), \quad (6)^{14)}$$

die in eine dritte Näherung übergeht, wenn man die Temperaturabhängigkeit von  $\sum \nu_i c_{pi}$  durch Wahl geeigneter, für verschiedene Temperaturbereiche verschiedener Mittelwerte berücksichtigt.

Gleichung (6) ist erstmals von H. Ulich<sup>15)</sup> angegeben worden. Auch das Verfahren der 3. Näherung stammt von H. Ulich<sup>16)</sup>, der an verschiedenen Beispielen die ausgezeichnete Übereinstimmung der auf exaktem Wege berechneten Gleichgewichtskonstanten mit den nach der 3. Näherung erhaltenen Werten zeigte.

Für die bei den folgenden Rechnungen verwendeten Bildungsarbeiten, Bildungswärmen, Entropien und Molwärmen von Schwefel, Tellur und Schwefeldioxyd wurden folgende Werte benutzt: Rhombischer Schwefel:

<sup>11)</sup> Journ. chem. Soc. London **91**, 1851 [1907].

<sup>12)</sup> Journ. chem. Soc. London **99**, 508 [1911], Fußnote.

<sup>13)</sup> B. **43**, 1720 [1910].

<sup>14)</sup> Etwas genauere Werte werden erhalten, wenn an Stelle des Klammerausdrucks  $\sum \nu_i c_{pi} (0.0007 T - 0.20)$  gesetzt wird:  $(\ln \frac{T}{298} - 1)$ , doch beträgt der Unterschied im Temperaturbereich 300° K bis 1600° K nur wenige Prozente, s. H. Ulich, Chemische Thermodynamik, Dresden und Leipzig 1930, S. 226.

<sup>15)</sup> Chemische Thermodynamik, Dresden und Leipzig 1930, S. 225 usw.

<sup>16)</sup> Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, Dresden und Leipzig 1938, S. 96, 105, 119, 183; Ztschr. Elektrochem. **45**, 521 [1939].

$S_{298} = 7.62$  Cl (E. D. Eastman und W. C. McGavock<sup>17)</sup>);  $c_p = 3.58 + 6.24 \times 10^{-3} T$  (K. K. Kelley<sup>18)</sup>). Flüssiger Schwefel ( $S_l$ ):  $\mathcal{A}_{298} = 72$  cal.;  $\mathcal{H}_{298} = 257$  cal. (K. K. Kelley<sup>19)</sup>);  $S_{298} = 8.25$  Cl (berechnet aus der Bildungsarbeit und der Bildungswärme);  $c_p = 5.4 + 5 \times 10^{-3} T$  (G. N. Lewis und M. Randall<sup>20)</sup>). Gasförmiger Schwefel ( $S_2$ ):  $\mathcal{A}_{298} = 19360$  cal.;  $\mathcal{H}_{298} = 31020$  cal.;  $c_p = 7.75 + 0.888 \times 10^{-3} T$  (K. K. Kelley<sup>21)</sup>);  $S_{298} = 54.42$  Cl (P. C. Cross<sup>22)</sup>). Tellur, fest:  $S_{298} = 12.85$  Cl (C. T. Anderson<sup>23)</sup>);  $c_p = 5.19 + 2.50 \times 10^{-3} T$  (K. K. Kelley<sup>24)</sup>). Schwefeldioxyd, gasförmig:  $\mathcal{A}_{298} = -71760$  cal. (berechnet aus der Bildungswärme von  $SO_2$  (g) und der Bildungs-entropie, die 2.75 Cl beträgt);  $\mathcal{H}_{298} = -70940$  cal. (J. R. Eckmann u. F. D. Rossini<sup>25)</sup>);  $S_{298} = 59.40$  Cl (P. C. Cross<sup>26)</sup>);  $c_p = 11.40 - 1.414 \times 10^{-3} T - 2.045 \times 10^5 T^{-2}$  (K. K. Kelley<sup>27)</sup>).

Die Reaktion  $TeO_2(s) + S_{(rhomb.)} = Te(s) + SO_2(g)$ .

Hier ist nur die freie Bildungsenergie von Tellurdioxyd und Schwefeldioxyd zu berücksichtigen, woraus sich  $\mathcal{A}_{298}$  zu  $-7092$  cal. ergibt. Da  $\mathcal{G}_{298} = 47.06$  Cl ist, folgt für  $\mathcal{H}_{298}$  der Wert 6939 cal. Aus den Bildungswärmen erhält man für  $\mathcal{H}_{298} = 6867$  cal. in guter Übereinstimmung mit dem aus den Entropien berechneten Wert. Es ist also

$$\mathcal{H}_T = 6939 - 47.06 T \quad (7)$$

Berücksichtigt man nun die spezifischen Wärmen, indem man  $\sum v_i c_{pi}$  aus den Molwärmern bei 25° bildet, so erhält man für die 3. Näherung

$$\mathcal{H}_T = 6939 - 47.06 T + 5.87 T \quad (0.0007 T - 0.20) \quad (8)$$

In Tafel 1 sind einige aus den Gleichungen (7) und (8) für verschiedene Temperaturen (Celsius) berechnete Werte von  $\mathcal{H}$  in cal. zusammengestellt.

Tafel 1.

Temperatur °C	1. Näherung	3. Näherung
0	--- 5915	--- 5929
25	--- 7092	--- 7077
50	--- 8269	--- 8219
75	--- 9446	--- 9357
90	---10152	---10076

<sup>17)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 145 [1937].

<sup>18)</sup> Bureau of Mines, Bull. **406**, 3 [1937].

<sup>19)</sup> l. c. S. 4.

<sup>20)</sup> Thermodynamik und die freie Energie der chemischen Substanzen, aus dem Englischen übersetzt und mit Anmerkungen versehen von O. Redlich, Wien 1927, S. 495.

<sup>21)</sup> Bureau of Mines, Bull. **406**, 6 [1937].

<sup>22)</sup> Journ. chem. Physics **3**, 169 [1935].

<sup>23)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1037 [1937].

<sup>24)</sup> Bureau of Mines, Bull. **371**, 49 [1934].

<sup>25)</sup> Bur. Standards Journ. Res. **3**, 597 [1929].

<sup>26)</sup> l. c. S. 825.

<sup>27)</sup> Bureau of Mines, Bull. **406**, 11 [1937].

Die Reaktion  $\text{TeO}_2(\text{s}) + \text{S}(\text{l}) = \text{Te}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$ .

Bei dieser Reaktion gehen in die Berechnung außer den Bildungswärmen und Bildungsarbeiten von Tellurdioxyd und Schwefeldioxyd auch die entsprechenden Daten für den flüssigen Schwefel ( $S_\lambda$ ) ein. Es ist  $\mathfrak{A}_{298} = -7164 \text{ cal.}$  Zur Berechnung von  $\mathfrak{S}_{298}$  ist die Kenntnis der Entropie von  $S_\lambda$  bei  $25^\circ$  notwendig. Diese ergibt sich aus der von K. K. Kelley<sup>28)</sup> für die Reaktion  $\text{S}(\text{rh}) = S_\lambda(\text{l})$  angegebenen Reaktionsarbeit und Wärmetönung bei  $25^\circ$  zu 8.25 Cl. Es folgt also für  $\mathfrak{S}_{298}$  der Wert 46.43 Cl und damit für  $\mathfrak{S}_{298}$  der Wert 6679 cal., der in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus den Bildungswärmen der Reaktionspartner berechneten Wert  $\mathfrak{S}_{298} = 6610 \text{ cal.}$  steht. Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsarbeit erhält man also

$$\mathfrak{A}_T = 6679 - 46.43 T. \quad (9)$$

Unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen ergibt sich für die 3. Näherung (Rechenverfahren  $\gamma$ , s. H. Ulich<sup>29)</sup>)

$$\mathfrak{A}_T = 6679 - 46.43 T - 5.87 T (0.0007 T - 0.20). \quad (10)$$

Eine Übersicht über einige Werte von  $\mathfrak{A}$  in cal. bei verschiedenen Temperaturen (Celsius) gibt Tafel 2.

Tafel 2.

Temperatur °C	1. Näherung	3. Näherung
25	— 7164	— 7149
120	— 11575	— 11401
150	— 12968	— 12729
200	— 15290	— 14863
250	— 17612	— 17014
300	— 19934	— 19025
350	22256	— 21096
400	24578	— 23139
440	26435	24754

Die Reaktion  $2 \text{TeO}_2(\text{s}) - \text{S}_2(\text{g}) = 2 \text{Te}(\text{s}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$ .

In derselben Weise wie früher findet man  $\mathfrak{A}_{298} = -33524 \text{ cal.}$   $\mathfrak{S}_{298} = 54.94 \text{ Cl}$  und hieraus  $\mathfrak{S}_{298} = -17144 \text{ cal.}$  Aus den Bildungswärmen erhält man für  $\mathfrak{S}_{298}$  den Wert  $-17286 \text{ cal.}$  in sehr guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert. Es ist also

$$\mathfrak{A}_T = -17144 - 54.94 T \quad (11)$$

Diese Gleichung gilt nur bis  $453^\circ$ , dem Schmelzpunkt des Tellurs. Für  $450^\circ$  ist  $\mathfrak{A}_{723} = -56874 \text{ cal.}$  Unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen erhält man für  $\mathfrak{A}_{723}$  den Wert  $-54708 \text{ cal.}$ , wobei für die Molwärmen die Werte bei  $600^\circ \text{ K}$  eingesetzt wurden. Oberhalb  $453^\circ$  sind die Schmelzwärme und die

<sup>28)</sup> I. c. S. 4.

<sup>29)</sup> Ztschr. Elektrochem. **45**, 528 [1939], die spezif. molare Wärme von  $\text{TeO}_2$  wurde bei  $450^\circ \text{ K}$  zu 18, bei  $600^\circ \text{ K}$  zu 19 geschätzt. Da im Falle des Tellurdioxyds mit geschätzten Werten gerechnet werden muß, erscheint die Anwendung der 3. Näherung übertrieben, doch ist die hiermit verbundene Rechenmehrarbeit gegenüber der 2. Näherung nur geringfügig. Bei einer Änderung der geschätzten Werte um 2 Einheiten ändert sich  $\mathfrak{A}$  nur um einige hundert Calorien.

Schmelzentropie des Tellurs zu berücksichtigen, für die K. K. Kelley<sup>30)</sup> folgende Werte angibt: Molare Schmelzwärme: 3230 cal., molare Schmelzentropie: 4.45 Cl. Oberhalb des Tellurschmelzpunktes gelten also die Gleichungen:

$$\mathfrak{U}_T = -10684 - 63.84 T \quad (12)$$

und mit dem Wert  $-9.35$  für  $\sum \nu_i c_{pi}$

$$\mathfrak{U}_T = -10684 - 63.84 T + 9.35 T (0.0007 T - 0.20) \quad (13)$$

woraus sich bei verschiedenen Temperaturen (Celsius) für  $\mathfrak{U}$  in cal. folgende Werte der Tafel 3 berechnen.

Tafel 3.

Temperatur °C	1. Näherung	3. Näherung
25	—29718	—29694
500	—60042	—57575
550	—63234	—60339
600	—66426	—63069
650	—69618	—65767
700	—72810	—68432
750	—76002	—71064

#### Diskussion.

Bei 25° ist die Reaktionsarbeit bei der Umsetzung von Tellurdioxyd mit rhombischem oder geschmolzenem Schwefel ( $S_\lambda$ ) mäßig stark negativ, mit gasförmigem Schwefel ( $S_g$ ) stark negativ, d. h. es besteht schon bei Zimmertemperatur in allen betrachteten Fällen die Tendenz des spontanen Ablaufs der Reaktion unter Bildung von Tellur und Schwefeldioxyd.

In den ersten beiden Fällen liegen Beispiele für die nicht sehr häufigen Reaktionen vor, bei denen die Reaktionsarbeit und die Wärmetönung entgegengesetztes Vorzeichen haben. Trotzdem also diese Reaktionen bei 25° spontan ablaufen könnten, wird keine Wärme dabei entwickelt, sondern gebunden. Man sieht also hier ganz besonders deutlich, daß für die Beurteilung des spontanen Ablaufs einer Reaktion nicht die Wärmetönung sondern die Reaktionsarbeit maßgebend ist. Gelänge es, mit Hilfe der Reaktionspartner ein elektrisches Element aufzubauen, in dem bei Stromentnahme sich Tellurdioxyd und Schwefel unter Bildung von Tellur und Schwefeldioxyd umsetzen, so würde die beim reversiblen, isothermen Ablauf der Reaktion aufgenommene Wärme — bei 25° im Betrage von 14031 cal. für die Umsetzung mit rhombischem Schwefel — der Umgebung entzogen werden. Der Grund dafür, daß die Reaktion schon bei Zimmertemperatur spontan ablaufen könnte, ist in dem hohen Wert für die Reaktionsentropie zu suchen.

In allen Fällen besitzt die Reaktion einen negativen Temperaturkoeffizienten, mit steigender Temperatur wächst also die Tendenz zur Umsetzung in dem angegebenen Sinne. Die Temperaturen, bei denen die Reaktionsarbeit das Vorzeichen wechselt, d. h. das Produkt  $T\mathfrak{G}$  der 1. Näherung numerisch gleich der Wärmetönung wird, sind für die Umsetzung mit rhombischem Schwefel: 145.97° K, mit geschmolzenem Schwefel: 142.31° K. Unterhalb dieser Temperaturen werden also die Reaktionen rückläufig.

<sup>30)</sup> Bureau of Mines, Bull. 393, 137 [1936].

Ein Vergleich der Werte für die Reaktionsarbeit, die mit der 1. Näherung erhalten wurden, mit den Werten der 3. Näherung zeigt, daß der Unterschied zwischen beiden bei den niederen Temperaturen der Umsetzung mit rhombischem Schwefel praktisch bedeutungslos ist, bei der Umsetzung mit geschmolzenem Schwefel bei 440° 2000 cal. noch nicht erreicht und erst für die höheren Temperaturen der Umsetzung mit gasförmigem Schwefel  $S_2$  erheblich wird. Bis zu Temperaturen von etwa 800° K erhält man also schon mit der 1. Näherung sehr brauchbare Werte.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Umsetzungen mit geschmolzenem bzw. gasförmigem Schwefel nur idealisierte Fälle sind, da das Gleichgewicht zwischen  $S_\lambda$ -Schwefel und  $S_\alpha$ -Schwefel sowie zwischen den verschiedenen gasförmigen Schwefelmodifikationen nicht berücksichtigt worden ist.

Die Entropie der tellurigen Säure  $H_2TeO_3$  (s).

Für die Reaktion  $TeO_2$  (s) +  $H_2O$  (l) =  $H_2TeO_3$  (s) berechnet J. Kasarnowsky<sup>31)</sup> die Reaktionsarbeit bei etwa Zimmertemperatur zu 5550 cal. Die Bildungswärme von  $H_2TeO_3$  (s) beträgt nach F. R. Bichowsky und F. D. Rossini<sup>32)</sup> bei 18° —145000 cal. Für die Wärmetönung der obigen Reaktion erhält man also mit  $\xi = \sum \nu_i \xi_i$  den Wert 1117 cal. Es ist also  $\xi_{298} = -14.87$  Cl und somit die Entropie der festen tellurigen Säure bei rund 25°: 19.45 Cl.

#### Zusammenfassung.

Aus EMK-Messungen von R. Schuhmann werden die Bildungswärme und die Bildungsarbeit von festem Tellurdioxyd bei 25° neu berechnet und hieraus die Entropie und Molwärme von  $TeO_2$  bei 25° ermittelt.

Mit den so erhaltenen Daten werden nach dem Verfahren von H. Ulich Näherungsgleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsarbeit bei der Umsetzung von Tellurdioxyd mit rhombischem, geschmolzenem und gasförmigem Schwefel, die unter Bildung von Tellur- und Schwefeldioxyd verläuft, aufgestellt. Einzelwerte der Reaktionsarbeit werden tabellarisch zusammengestellt und die mit der ersten und dritten Näherung erhaltenen Zahlen miteinander verglichen.

Für die tellurige Säure wird die Entropie bei 25° berechnet.

### 203. Kurt H. Meyer: Die Endgruppenbestimmung bei den Stärkekomponenten. Bemerkung zu der gleichnamigen Mitteilung von K. Hess und B. Krajnc.

[Aus d. Laboratoire de Chimie inorgan. et organ. d. Université Genf.]  
(Eingegangen am 23. September 1940.)

In einer soeben erschienenen Mitteilung<sup>1)</sup> berichten Hess und Krajnc, daß der Endgruppengehalt der Amylose (eine Endgruppe auf 238 Glucose-reste) um eine Größenordnung geringer ist als der des Amylopektins (eine Endgruppe auf 23 Glucose-reste). Wir bemerken hierzu, daß wir zum gleichen Ergebnis gekommen sind und hierüber vor einigen Monaten berichtet haben<sup>2)</sup>. Wir fanden, daß Amylose aus Mais bei der Endgruppenbestimmung 0.31% Tetramethylglucose gibt, entsprechend einer Endgruppe auf ~ 300

<sup>31)</sup> Ztschr. physik. Chem. **109**, 287 [1924].

<sup>32)</sup> The Thermochemistry of the Chemical Substances, New York 1936, S. 31.

<sup>1)</sup> B. **73**, 976 [1940] (Eingeg. 22. Juli 1940).

<sup>2)</sup> Naturwiss. **28**, 397 [1940] (Heft vom 21. Juni 1940); ausführl. Mitteil. Helv. chim. Acta **23**, 845—897 [1940].