

### Beiträge zur Theorie technischer Processe.

#### I. Die Bildung des Natriumbicarbonats.

Von G. Bodlaender und P. Breull.

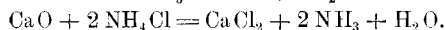
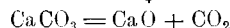
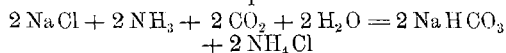
(Mittheilung aus dem elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

1. Es ist bekannt, in wie grossem Umfange die Lehren der physikalischen Chemie befruchtend auf die reine Chemie, insbesondere auf ihren anorganischen Theil, gewirkt haben. Von den Gebieten der angewandten Chemie ist bisher namentlich die Analyse durch die Ergebnisse der physikalischen Chemie beeinflusst worden. Ostwald<sup>1)</sup> hat gezeigt, wie die analytischen Processe zum grossen Theil erst vom Boden der physikalischen Chemie aus verständlich werden, wie das, was früher bloss Empirie war, zu einer rationellen Wissenschaft gestaltet werden kann, und wie dadurch auch wieder grosse Fortschritte in dem technischen Theil gezeitigt werden. Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden<sup>2)</sup>, dass auch in der technischen Chemie die Anwendung der physikalisch-chemischen Methode sowohl für das Verständniss als auch für den Fortschritt von grösster Wichtigkeit werden kann. Es soll in den folgenden Abhandlungen versucht werden, auf experimenteller Grundlage einige technisch wichtige Reactionen von neueren Gesichtspunkten aus zu besprechen. Eine praktische Aufgabe, auf die wir später zurückkommen werden, veranlasste uns, zunächst die Bildung des Natriumbicarbonats zu behandeln.

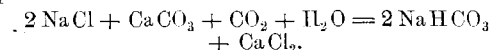
Nach zwei Richtungen hin hat die physikalische Chemie, besonders umgestaltend gewirkt. Die Theorie der Lösungen hat gezeigt, dass in wässriger Lösung die Salze, Säuren und Basen nicht nur in Form der ungespaltenen Moleküle, sondern zu mehr oder minder grossem Theil in Form der Ionen, d. h. der positiv oder negativ elektrisch geladenen Atome oder Atomgruppen vorhanden sind. Es hat sich gezeigt, dass die meisten Reactionen in wässriger Lösung zunächst nicht zwischen den Molekülen, sondern zwischen den Ionen erfolgen, und dass

die Geschwindigkeit und die Richtung der Reactionen abhängt von der Anzahl und der Beschaffenheit der Ionen und von dem Verhältniss, in dem sie zu den undissociirten Molekülen stehen, durch deren Zerfall sie gebildet sind und die sie, wenn sie zusammen treten, ihrerseits aufbauen. Nicht minder gross sind die Fortschritte, welche die Entwicklung der Verwandtschaftslehre gebracht hat. Deren Aufgabe ist es vornehmlich, festzustellen, unter welchen Umständen eine Reaction erfolgt, wie die äusseren, mehr physikalischen Bedingungen, der Druck, die Temperatur, die elektrischen Kräfte, die Richtung der chemischen Reactionen und ihre Grenzen bedingen, und welchen Einfluss die Mengenverhältnisse der reagirenden Stoffe auf die Reactionen haben. Diese Aufgaben werden zum Theil auch schon allein vom Boden der Ionentheorie aus in Angriff genommen und gelöst. Es ist auch eine Grenze zwischen beiden Gebieten schwer zu ziehen, weil die Ionentheorie selbst auf der Verwandtschaftslehre beruht. Es sind aber die Ergebnisse der Verwandtschaftslehre deshalb von grösserer Bedeutung, weil sie, ohne irgendwie mit den Ergebnissen der Ionentheorie in Widerspruch zu treten, doch von dieser wie von jeder hypothetischen Anschauungsweise ganz unabhängig sind und auch ein grösseres Anwendungsgebiet besitzen.

Betrachten wir die Reactionen, auf denen der Ammoniaksodaprocess beruht:



Addiren wir die linken und rechten Seiten der Gleichungen und scheiden diejenigen Glieder aus, welche wie  $\text{NH}_3$  und  $\text{CaO}$  auf beiden Seiten in gleichen Mengen vorkommen, so ergibt sich als zusammenfassende Gleichung für den Ammoniaksodaprocess:



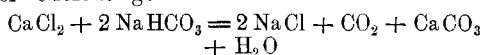
Wenn wir aber Natriumbicarbonat mit Chlorealcium in wässriger Lösung übergiessen, so erfolgt genau die umgekehrte Reaction; es wird Chlornatrium und Calciumcarbonat gebildet, während Kohlensäure entweicht. Die Richtung der chemischen

<sup>1)</sup> Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie, 3. Aufl., Leipzig 1901.

<sup>2)</sup> Vgl. Körner, Die Bedeutung der physikalischen Chemie für die chemische Technik. Diese Zeitschr. 1900 779.

Verwandtschaft ist also entgegengesetzt derjenigen, welche der Sodaprocess nimmt. Es wird durch letzteren chemische Verwandtschaft überwunden, es wird chemische Energie erzeugt. Die hierbei entstandene chemische Energie tritt wieder ins Spiel, wenn die Producte der Fabrikation, Chlorcalcium und Bicarbonat, auf einander wirken. Damit die chemische Energie erzeugt werden kann, müssen nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie irgend welche andere Formen der Energie verschwinden. Es ist von Wichtigkeit festzustellen, wieviel chemische Energie durch den Process neu entsteht, und an welchen Stellen, und in welchem Betrage die Umwandlung anderer Energien erfolgt. Die Lösung dieser Frage hat zunächst ein grosses theoretisches Interesse; es kann aber nicht fehlen, dass hier wie überall die richtige Erkenntniss der theoretischen Grundlagen auch zu praktischen Erfolgen führt. Die Kenntniss der aufzuwendenden Energie ist besonders dann von Wichtigkeit, wenn die Reaction auf elektrochemischem Wege durchgeführt werden kann. Hier ist die Grösse dieses Energieverbrauchs für die praktische Ausführbarkeit von grösster Wichtigkeit. Es wird sich bei dem Kampf zwischen elektrochemischen und rein chemischen technischen Processen häufig darum handeln, ob die Gewinnung chemischer Energie aus Elektrizität oder einer anderen Energieform, namentlich der Wärme, vortheilhafter ist.

Es könnte scheinen, als sei die Frage nach der Gewinnung oder dem Verbrauch an Energie bei einer chemischen Reaction längst gelöst. Alle Arten der Energie, also auch die chemische, lassen sich in die Energie der Wärme überführen, und durch Messung der Wärmeentwicklung und des Wärmeverbrauchs lässt sich die Entwicklung oder der Verbrauch von chemischer Energie messen. Die Anschauung, welche Berthelot in seinem Princip der grössten Arbeit ausgedrückt hat, dass nämlich nur solche Reactionen von selbst erfolgen, bei denen Wärme frei wird, ist noch weit verbreitet, obwohl sie schon lange als falsch erkannt und auch von Berthelot selbst nicht mehr streng aufrecht erhalten wird. Gerade unser Beispiel beweist, dass die entwickelte Wärme nicht die Entscheidung geben kann, ob eine Reaction von selbst in einer bestimmten Richtung verläuft. Wenn wir die Wärmebilanz der Gleichung:



ziehen, so ergiebt sich:

Verbrauchte Wärme	Entwickelte Wärme
$\text{CaCl}_2$ gelöst 187 200 cal.	$2 \text{NaCl}$ fest 195 200 cal.
$2 \text{NaHCO}_3$ fest 459 800 -	$\text{CO}_2$ Gas 97 000 -
	$\text{CaCO}_3$ fest 270 400 -
	$\text{H}_2\text{O}$ flüssig 68 400 -

Summe 647 000 cal. 631 000 cal.

Es werden also  $647\,000 - 631\,000 = 16\,000$  cal. bei der Reaction, die doch von selbst schnell erfolgt, verbraucht, während die technische umgekehrte Reaction, die nur unter Zufuhr fremder Energie möglich ist,  $16\,000$  cal. entwickelt. Weder das Vorzeichen noch die Grösse der Wärmeentwicklung geben einen Aufschluss über die Richtung, welche die Reaction unter bestimmten Bedingungen einschlägt. Es steht die Wärmetönung zu dem Verlauf des chemischen Processes nur insofern in einer festen Beziehung, als genau dieselbe Wärmemenge, welche bei der Einwirkung von Bicarbonat auf Chlorcalcium gebunden wird, in den verschiedenen Stadien der Ammoniaksodafabrikation, wenn wir deren Bilanz ziehen, wieder frei wird; ausserdem gilt noch in sehr vielen Fällen das Princip von Berthelot als Regel, aber als Regel, deren Anwendung sehr unsicher ist. Man bezeichnet vielfach die Wärmeentwicklung oder Wärmebindung als die Gesamtenergie der chemischen Reaction, und man unterscheidet von ihr als freie Energie diejenige Grösse, welche wirklich sowohl die Richtung als auch die Tendenz einer chemischen Reaction bestimmt. Es kann also wie in unserem Falle bei der Einwirkung von Chlorcalciumlösung auf Bicarbonat die Gesamtenergie negativ sein, während die freie Energie positiv sein muss, da ja, wenn das nicht der Fall wäre, die Reaction gar nicht zu Stande käme. Man darf also nicht, wozu das Wort Gesamtenergie verleiten könnte, annehmen, dass die freie Energie zu ihr im Verhältniss vom Theil zum Ganzen stehe; sie kann kleiner sein als sie, ihr gleich oder grösser, und sie kann sogar ein verschiedenes Vorzeichen besitzen.

Ein ähnliches Verhältniss zwischen der freien Energie und der Gesamtenergie wie in unserem Beispiel besteht auch bei den comprimierten Gasen. Wenn ein comprimirtes Gas sich ausdehnt und dabei einen Kolben vor sich her treibt, so kühlt es sich ab; die Wärmetönung des Processes ist also negativ. Trotzdem erfolgt die Ausdehnung des Gases, wenn der Druck des Kolbens kleiner ist als der Druck des Gases. Die Tendenz zur Ausdehnung ist nur gegeben durch den Druck, die Spannung des comprimierten Gases. Man könnte in ähnlicher Weise die Tendenz des Systems Chlorcalcium + Bicarbonat, in Reaction zu treten als seine chemische Span-

nung bezeichnen, welche ausgelöst wird, wenn die Reaction zu Stande kommt. Es würde durch diese Bezeichnung auch zugleich das Verhältniss zu der elektrischen Spannung zum Ausdruck gebracht werden, in welche die chemische Spannung sehr vieler Reactionen in den galvanischen Elementen leicht verwandelt werden kann. Die freie Energie, die bei der Ausdehnung des Gases ins Spiel tritt, ist abhängig von der Druckverminderung und von der Menge des Gases, die diese Druckverminderung erleidet. Ähnlich ist die freie Energie der Elektrizität das Produkt aus der Spannung und der Strommenge. Die freie chemische Energie ist das Product aus der chemischen Spannung und der Menge der Stoffe, die dabei in Umsetzung treten. Wenn wir immer nur die freien Energien berücksichtigen und vergleichen, die ins Spiel treten, wenn sich je ein Grammmolecul oder eine äquivalente Menge umsetzt, so können wir direct die chemische Spannung als das Maass der freien chemischen Energie ansehen<sup>1)</sup>.

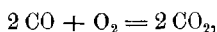
Die Wärmeentwicklung oder Wärmebindung kann deshalb kein Maass für die freie Energie einer chemischen Reaction sein, weil sie nicht in umkehrbarer Weise damit verbunden ist. Immer wenn Chlorcalciumlösung auf Bicarbonat einwirkt, wird eine bestimmte Wärmemenge gebunden, und genau die gleiche Wärmemenge muss frei werden, wenn die äquivalenten Mengen Calciumcarbonat, Kochsalz, Kohlensäure und Wasser unter Bildung von Chlorcalcium und Natriumbicarbonat zusammentreten. Aber es genügt nicht, dass man einem Gemisch dieser vier Stoffe Wärme entzieht, damit sie mit einander reagieren. Der Wärmeaustritt ist ein nothwendiger Begleiter der technischen Darstellung des Bicarbonats. Aber er ist nicht die alleinige Bedingung, die für diese Reaction nothwendig ist. Ebenso ist zur Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff die Zufuhr von ebenso viel Wärme nöthig, wie bei der Bildung des Wassers frei geworden war. Aber die Zufuhr der Wärme genügt nicht, um das Wasser zu zerlegen. Es ist eben die Wärme keine frei verwandelbare Energie; es kann die chemische Energie immer in Wärme — entwickelte oder gebundene — verwandelt werden, aber die Wärme kann nicht unter allen Umständen chemische Energie erzeugen. Sie kann deshalb auch nicht als ein strenges Maass für sie angesehen werden.

Frei verwandelbar wie die chemische sind aber andere Formen der Energie, namentlich die Elektrizität. Schon rein technisch können

wir in der Dynamomaschine mechanische Arbeit in Elektrizität, und mit relativ kleinen Verlusten die letztere im Elektromotor in mechanische Arbeit verwandeln. Wir können die Elektrizität in einem Widerstand ihrem ganzen Betrage nach in Wärme verwandeln. Wenn wir umgekehrt die Wärme nicht immer ihrem ganzen Betrage nach in Elektrizität überführen können, so liegt das daran, dass eben die Wärme nicht frei verwandelbar ist. Dagegen stehen meist die elektrische Energie und die chemische Energie in dem Verhältniss der vollständigen Umkehrbarkeit. Das zeigt sich am besten am Accumulator, für dessen Ladung bei sehr geringen Stromstärken nicht viel mehr elektrische Energie aufzuwenden ist, als der Accumulator bei der Entladung wieder hergibt. Dasselbe gilt für die zahlreichen anderen chemischen Reactionen, die unter Leistung von Elektrizität erfolgen und unter Aufwand von Elektrizität wieder rückgängig gemacht werden können. Ihre chemische Energie können wir daher an der Elektrizitätsentwicklung messen; für die chemische Spannung ist die elektrische Spannung ein brauchbares Maass. Ebenso wie mechanische Energie umkehrbar in elektrische Energie verwandelt werden kann, kann sie auch auf dem Umwege über die Elektrizität oder ohne diesen umkehrbar in chemische Energie verwandelt werden. Auch die mechanische Energie, z. B. die Arbeit, welche aufzuwenden ist, wenn man ein bestimmtes Gewicht auf eine bestimmte Höhe hebt, ist deshalb ein brauchbares Maass der chemischen Energie oder der chemischen Spannung.

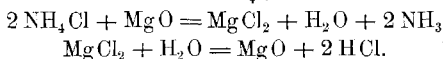
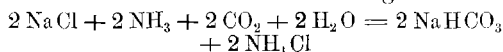
Keine Reaction kann erfolgen, wenn die chemische Spannung nicht einen gewissen positiven Werth besitzt, wenn sich nicht freie chemische Energie dabei bethätigt, d. h. in eine andere Form der Energie, mechanische, elektrische oder thermische übergeht. Dabei ist die chemische Spannung in demselben System nicht unter allen Bedingungen dieselbe. Ein Gemisch aus Kohlenoxyd und Sauerstoff besitzt eine gewisse Spannung, die zur Entbindung von Energie bei der Vereinigung zu Kohlensäure führt. Aber nicht unter allen Bedingungen besitzt das Gemisch chemische Spannung oder freie chemische Energie. Bei sehr hoher Temperatur zerfällt die Kohlensäure von selbst in Kohlenoxyd und Sauerstoff. Dabei wird also Energie frei, weil sonst die Reaction nicht erfolgen könnte. Die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff könnte hier nur unter einem äusseren Zwange, also unter Verbrauch von anderer verwandelbarer Energie erfolgen. Die chemische Spannung der Reaction:

<sup>1)</sup> Vgl. Ostwald, Das Chemometer Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 399, (1894).

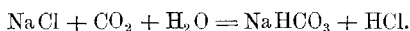
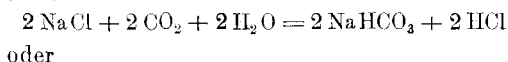


die bei gewöhnlicher Temperatur einen grossen positiven Werth besitzt, hat bei sehr hoher Temperatur einen negativen Werth. Dazwischen liegen Mittelwerthe. Je höher die Temperatur steigt, um so geringer wird die positive Spannung, bis sie, ehe sie negativ wird, Null wird. Dann ist also die Tendenz, durch die sich Kohlensäure bildet, ebenso gross wie die, durch die sie zerfällt, d. h. in Wahrheit sind beide Null und es besteht ein Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlendioxyd. Ein solches Gleichgewicht besteht aber nicht nur bei einer Temperatur, sondern bei sehr verschiedenen, theoretisch genommen bei allen. Nur sind bei verschiedenen Temperaturen auch die sonstigen Bedingungen, das Mischungsverhältniss der drei Gase und ihr Druck, verschieden. Die Kenntniss solcher Gleichgewichte ist deshalb von grosser Wichtigkeit, weil dabei die freie Energie Null ist. Man kann nun unter gewissen Umständen unter Gewinn einer bestimmten messbaren mechanischen Arbeit ein System aus dem Zustande, in dem es freie chemische Energie enthält, in den Zustand des Gleichgewichts versetzen; dann ist die dabei gewonnene mechanische Energie ein Maass der chemischen Energie. Es war zunächst unser Ziel, eine Messung der freien chemischen Energie auf dem einen oder anderen Wege bei den unter Bildung oder Verbrauch von Bicarbonat erfolgenden Reactionen vorzunehmen.

2. Wir wollen zunächst statt der Reactionen des Ammoniaksodaprozesses in seiner gewöhnlichen Ausführung die Bilanzreaction untersuchen, die eintritt, wenn der Process in seiner idealen Ausgestaltung, d. h. unter Gewinnung freier Salzsäure durchgeführt wird. Dann würde statt des Kalks Magnesia zur Zersetzung des Chlorammoniums dienen, und das Chlormagnesium würde durch Wasserdampf in Magnesia und Salzsäure zerfallen. Die Einzelreactionen sind die folgenden:



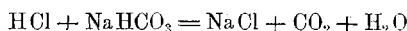
Als Summe der rechten und linken Seiten unter Elimination der auf beiden Seiten in gleichen Mengen auftretenden Stoffe ergibt sich:



In Wahrheit reagirt aber umgekehrt Salzsäure mit Bicarbonat unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und Kochsalz. Das Gefälle der chemischen Energie verläuft also

in umgekehrter Richtung als die Summe der technischen Reactionen. Wenn durch diese Bicarbonat und Salzsäure gebildet werden, so wird in ihnen chemische Energie aufgespeichert, die ihren Ursprung haben muss in anderen Energieformen, die dabei umgewandelt werden. Die bisher unbekannte freie chemische Energie des Systems Salzsäure + Bicarbonat ist von uns gemessen worden.

Auch in diesem Falle wäre die Messung der Wärmetönung irreführend. Die Wärmebilanz für die Reaction:



ist die folgende:

Wärme verbraucht	Wärme entbunden
HCl (gelöst) 39300 cal.	NaCl (fest) 97600 cal.
NaHCO <sub>3</sub> (fest) 229900 -	CO <sub>2</sub> (Gas) 97000 -
	H <sub>2</sub> O (flüssig) 68400 -
Summe 269200 cal.	Summe 263000 cal.

Es werden also bei der von selbst verlaufenden Reaction 269200 — 263000 = 6200 cal. gebunden. Würde das Princip der grössten Arbeit gelten, so müssten Kochsalz mit Kohlensäure und Wasser von selbst Bicarbonat und Salzsäure bilden, da dieser Process von einer Wärmeentwicklung von 6200 cal. begleitet wäre.

Da die negative Wärmetönung der Reaction bisher nicht direct bestimmt worden ist, sondern sich aus der Differenz zahlreicher anderer Messungen ergibt und mit deren Fehlern behaftet ist, erschien es zweckmässig, die directe Bestimmung vorzunehmen. Als Calorimeter diente ein einfacher Apparat, der aus zwei ineinandergeschobenen Bechergläsern von verschiedener Grösse aufgebaut ist, zwischen denen sich ein Luftmantel befindet. In dem inneren Gefäss befindet sich die zu untersuchende Substanz nebst Rührer und Thermometer<sup>3)</sup>. Die Messung erfolgte, indem in das innere Glas eine gewogene Menge einer mit Chlornatrium und Kohlensäure gesättigten Lösung von Salzsäure und ausserdem noch eine gewogene Menge festen Kochsalzes gebracht wurde. Nach Ablesung des Thermometers wurde eine gewogene Menge festen Bicarbonats in die Lösung gebracht und zwar mindestens so viel, dass nicht nur die Salzsäure neutralisirt, sondern auch die neutralisirte Lösung mit Bicarbonat gesättigt wurde. Die Temperatur fiel dabei sofort sehr erheblich, wodurch allein schon bewiesen ist, dass die Reaction endotherm ist. Die unter den üblichen Cautelen und Correctionen vorgenommenen Temperaturablesungen ergaben nicht nur den Wärmeverbrauch bei der Neutralisation der Salzsäure, sondern auch bei der Sättigung der Kochsalzlösung mit dem

<sup>3)</sup> Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 3. Aufl., Seite 551.

Bicarbonat. Es wurde daher der letztere Wärmeverbrauch besonders bestimmt, indem eine mit Kochsalz gesättigte Lösung mit Bicarbonat gesättigt wurde. Auch hier ergab sich eine Temperaturenniedrigung.

Es wurden 485,5 g gesättigter Chlornatriumlösung mit 11 g Chlornatrium und 19,7 g festem Natriumbicarbonat versetzt und bis zur Sättigung gerührt. Die Temperaturenniedrigung betrug 0,370° (corr.). Die spezifische Wärme der gesättigten Kochsalzlösung ist nach graphischer Interpolation aus den Versuchen von Winkelmann 0,778. Von dem Bicarbonat wurden zur Sättigung etwa 3,7 g verbraucht, so dass an festem Salz 16 g übrig blieben. Als spezifische Wärme des Bicarbonats wurde der für das Carbonat ermittelte Werth 0,246 angenommen. Die des Chlornatriums ist 0,213. Der Wasserwerth des Apparates beträgt 32 Cal. Daraus ergibt sich als Wärmebindung 153,9 Cal. oder für die Sättigung von je 1 g der Kochsalzlösung mit dem Bicarbonat 0,317 Cal. Es ist in dieser Zahl auch die Wärmetönung enthalten, welche durch Ausfällung einer kleinen Menge Kochsalz durch das Bicarbonat eingeführt wird.

Zur Bestimmung der Reactionswärme wurden 550 g einer mit Kochsalz und Kohlensäure gesättigten Lösung, die 0,1034 g Moleküle HCl enthielt, also etwa 0,224 normal war, mit überschüssigem Bicarbonat versetzt. Die corr. Temperaturenniedrigung betrug 1,247°, während nach Schluss der Neutralisation und Sättigung noch 20 g Chlornatrium und 14 g Bicarbonat am Boden lagen. Daraus ergibt sich ein Wärmeverbrauch von 583,3 Cal., wovon aber 174,3 Cal. für die Sättigung der neutralisirten Lösung mit Bicarbonat abgehen. Es wurden also bei der Neutralisation der 0,1034 g Salzsäure 409 Cal. verbraucht. Für 1 g Molekül also 3955 Cal.

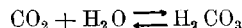
Zu einem zweiten Versuch wurden 586 g Kochsalzlösung verwendet, die im cem 0,113 mg Mol., im Ganzen also bei einem spec. Gew. von 1,195 einen Gehalt von 0,0555 g Atome HCl enthielten. Es blieben nach Neutralisation und Sättigung übrig 20 g Chlornatrium und 19 g Bicarbonat. Die Temperaturenniedrigung beträgt 0,847°, woraus sich ein Wärmeverbrauch von 412,4 Cal. ergibt. Für die Sättigung der neutralisirten Lösung werden verbraucht 185,7 Cal., woraus für die reine Neutralisation der 0,0555 g Mol. HCl ein Verbrauch von 226,7 Cal. sich ergibt. Für 1 g Molekül also 4085 Cal.

Als Mittelwerth aus beiden Bestimmungen ergibt sich für die Reaction von 1 g Molekül Salzsäure mit 1 g Molekül Bicarbonat in gesättigter Kochsalzlösung die Zahl 4020 Cal. Es sind darin enthalten die Wärmetönungen für die Auflösung des Bicarbonats und die Ausfällung des entstandenen Kochsalzes, für die Sättigung des bei der Reaction entstehenden Gramm-Moleküls Wasser mit Kochsalz und Bicarbonat und für die Arbeitsleistung der Überwindung des Atmosphärendruckes seitens der gebildeten Kohlensäure. Die Correctionen für alle die Um-

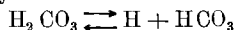
stände wurden nicht in Anrechnung gebracht, weil bei den weiter unten zu beschreibenden Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der Reaction dieselben Nebeneinflüsse eine Rolle spielten, sodass für den Vergleich die uncorrectirten Zahlen geeigneter sind. Die Nichtberücksichtigung dieser Correctionen und die zahlreichen Fehlerquellen bei der indirecten Bestimmung der Wärmetönung erklären die Abweichung von dem aus den indirecten Bestimmungen berechneten Werthe von 6200 Cal.

3. Der Wärmebindung bei der Zersetzung des Bicarbonats durch Salzsäure entspricht eine gleich grosse Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Chlornatrium und Wasser, wobei Bicarbonat und Salzsäure frei werden. Wenn das Gesetz der grössten Arbeit auch hier Geltung hätte, müsste man die Zerlegung des Kochsalzes durch Kohlensäure und Wasser durch blosses Einleiten des Gases in die Chlornatriumlösung durchführen können. Es lässt sich in der That zeigen, dass bis zu einem gewissen Grade eine Bildung von Natriumbicarbonat bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Kochsalzlösung erfolgt. Natriumbicarbonat bildet sich immer, wenn Natriumionen und  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen zusammenkommen. Es hängt von den Mengenverhältnissen beider ab, wie viele von diesen freien Ionen zu undissociirtem Natriumbicarbonat zusammentreten. Sind sehr wenig Natrium- und sehr wenig  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen vorhanden, ist z. B. die Lösung für beide  $\frac{1}{10}$ -normal, so bleiben über 80 Proc. von den Ionen frei, während nur der Rest in Form von Molekülen  $\text{NaHCO}_3$  vorhanden ist. Wenn aber beide Ionenarten oder eine von ihnen in grosser Menge vorhanden sind, ist der Dissociationsgrad kleiner, die relative Menge des undissociirten Salzes grösser.

Die Ionen  $\text{HCO}_3^-$  bilden sich, wenn man in Wasser oder eine wässrige Lösung Kohlensäure leitet. Es erfolgt zunächst die Reaction:

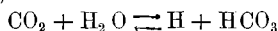


Das Molekül  $\text{H}_2\text{CO}_3$  unterliegt dann weiter der elektrolytischen Dissociation:



Während die elektrolytische Dissociation starker Säuren eine sehr weitgehende ist, so dass z. B. in einer  $\frac{1}{10}$ -normalen Lösung die Moleküle der Salzsäure zu 90 Proc. in H- und Cl-Ionen zerfallen sind, ist die Dissociation der Kohlensäure sehr schwach. Es hört bei dieser wie bei allen Dissociationen die Reaction auf, wenn das Product der Concentrationen der Stoffe auf der rechten Seite der Gleichung, dividirt durch das Product der Concentrationen auf der linken

Seite, einen bestimmten Werth erreicht hat. Fassen wir die beiden obigen Gleichungen zusammen, so erhalten wir:



Diese Reaction kommt zum Stillstand, wenn das Product der Concentration der Wasserstoffionen  $C_{\text{H}}$  und der Concentration der  $\text{HCO}_3$ -Ionen  $C_{\text{HCO}_3}$ , dividirt durch das Product der Concentrationen der Kohlensäure-Moleküle  $C_{\text{CO}_2}$  und der Wasser-Moleküle  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  einen bestimmten Werth  $k_1$  erreicht hat:

$$\frac{C_{\text{H}} \cdot C_{\text{HCO}_3}}{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}} = k_1$$

So lange die Dissociation noch nicht beendet, so lange  $C_{\text{H}} \cdot C_{\text{HCO}_3}$  noch zu klein ist, bilden sich neue Ionen aus den Molekülen. Wenn das Product  $C_{\text{H}} \cdot C_{\text{HCO}_3}$  zu gross geworden ist, verschwindet ein Theil der Ionen, indem sie zu Molekülen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zusammentreten. Erhöht man den Kohlensäuredruck und damit die Menge  $C_{\text{CO}_2}$  der gelösten Moleküle  $\text{CO}_2$ , so muss, da der Nenner grösser wird, auch der Zähler grösser werden, d. h. es muss die Menge der Ionen  $C_{\text{H}}$  und  $\text{HCO}_3$  ebenfalls zunehmen.

Wenn wir Kohlensäure in reinem Wasser auflösen, ist  $C_{\text{H}} = C_{\text{HCO}_3}$ , da das Wasser selbst nur sehr wenig dissociirt ist, also nur sehr wenig H-Ionen liefert und jedes Molekül Kohlensäure für jedes H-Ion ein Ion  $\text{HCO}_3$  bildet. Aber die Gleichung gilt auch und  $k_1$  behält denselben Werth, wenn wir Kohlensäure in wässriger Salzsäure lösen. Hier sind sehr viel H-Ionen vorhanden, die aus dem Chlorwasserstoff stammen;  $C_{\text{H}}$  ist also sehr gross und es muss, damit  $k_1$  denselben Werth behält,  $C_{\text{HCO}_3}$  sehr klein werden.

Der Werth von  $k_1$  ist natürlich abhängig von den Einheiten, in denen wir  $C_{\text{H}}$ ,  $C_{\text{HCO}_3}$ ,  $C_{\text{CO}_2}$  und  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  messen.  $C_{\text{H}}$  und  $C_{\text{HCO}_3}$  messen wir am besten in Normalitäten, d. h. in den Zahlen, die ausdrücken, wieviel Gramm-Ionen H oder  $\text{HCO}_3$  in einem Liter enthalten sind. Für eine Lösung, die im Liter 1 g Wasserstoffionen oder 61 g  $\text{HCO}_3$ -Ionen enthält, wäre also  $C_{\text{H}}$  oder  $C_{\text{HCO}_3} = 1$ . Die Concentration des Wassers ist in wässrigen nicht allzu concentrirten Lösungen immer gleich gross und wir können sie  $= 1$  setzen. Die Menge der undissociirten Moleküle Kohlensäure  $C_{\text{CO}_2}$  ist nach dem Henry-Dalton'schen Gesetz proportional dem Druck, unter dem die Kohlensäure steht. Wir können  $C_{\text{CO}_2}$  deshalb in Atmosphären Kohlensäuredruckes messen, so dass  $C_{\text{CO}_2} = 1$  wird, wenn die Lösung mit Kohlensäure unter Atmosphärendruck gesättigt ist.

Nun lässt sich aus der elektrolytischen

Leitfähigkeit berechnen, wie viel H- und  $\text{HCO}_3$ -Ionen die wässrige Lösung der Kohlensäure enthält<sup>4)</sup>. Die Menge ist sehr klein. Es ist die Gesamteconcentration der Kohlensäure in der bei 16° und Atmosphärendruck gesättigten, wässrigen Lösung 0,9753 Liter Gas im Liter Wasser. Die Lösung enthält also im Liter 0,04354 Grammmoleküle. Davon sind aber nur 0,000115 Grammmoleküle, also nur 0,264 Proc. elektrolytisch dissociirt. Es ist also  $C_{\text{H}} = C_{\text{HCO}_3} = 0,000115$  und  $k_1$  wird

$$\frac{0,000115 \cdot 0,000115}{1 \cdot 1} =$$

$$0,00000001324 = 1,324 \cdot 10^{-8}$$

Bei 20° löst 1 Liter Wasser nur 0,9014 Liter  $\text{CO}_2$  und es ist deshalb bei 20°

$$k_1 = 1,222 \cdot 10^{-8}.$$

Die saure Natur einer Lösung wird durch die Menge ihrer Wasserstoffionen bedingt. Da diese in Kohlensäurelösungen sehr klein ist, erklärt es sich, dass die Lösungen wenig sauer schmecken und Methylorange nicht roth färben. Die Concentration der Wasserstoffionen wird aber grösser, wenn wir Kohlensäure unter Druck in Wasser lösen. Es ist bei 16°

$$C_{\text{H}} \cdot C_{\text{HCO}_3} = 1,324 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{CO}_2}$$

Ist  $C_{\text{H}} = C_{\text{HCO}_3}$ , so ist

$$C_{\text{H}}^2 = 1,324 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{CO}_2}$$

$$C_{\text{H}} = 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{C_{\text{CO}_2}}$$

Wenn der Kohlensäuredruck  $C_{\text{CO}_2} = 4$  Atmosphären ist, steigt die Concentration der Wasserstoffionen auf das Doppelte; ist  $C_{\text{CO}_2} = 9$  Atmosphären, so steigt sie auf das Dreifache. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man Wasser, das mit Methylorange schwach gefärbt ist, bei 5 bis 6 Atm. mit Kohlensäure sättigt. Die Färbung schlägt deutlich nach roth um, wenn sie auch bei geringeren Drucken nicht ganz den Ton einer mit Salzsäure versetzten Lösung annimmt.

Aber auch dadurch kann die Menge der Wasserstoffionen gesteigert werden, dass die Menge der  $\text{HCO}_3$ -Ionen verringert wird. Auch wenn in der Gleichung:

$$C_{\text{H}} \cdot C_{\text{HCO}_3} = 1,324 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{CO}_2}$$

$C_{\text{CO}_2}$  einen kleinen Werth behält, kann  $C_{\text{H}}$  d. h. die saure Reaction der Lösung steigen, wenn  $C_{\text{HCO}_3}$  verringert wird. Leiten wir Kohlensäure in eine Kochsalzlösung, so bilden sich zunächst gleichviel H- und  $\text{HCO}_3$ -Ionen, aber von den letzteren verschwindet

<sup>4)</sup> Vgl. Bodländer, Über die Löslichkeit der Erdalkalicarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser. Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 23 (1900).

ein Theil, indem sie mit den Natriumionen des Kochsalzes undissociirtes Natriumbicarbonat bilden. Von den Wasserstoffionen verschwinden auch einige, indem sie mit den Cl-Ionen des Kochsalzes Chlorwasserstoff geben. Da aber die Dissociation der Salzsäure eine stärkere ist als die des Bicarbonats, so nimmt die Menge der Wasserstoffionen weniger ab, als die der Bicarbonationen, die Lösung wird also saurer als bei Abwesenheit von Kochsalz.

Eine Normal-Kochsalzlösung ist, wenn wir nach ihrer Leitfähigkeit urtheilen, zu 67 Proc. dissociirt, d. h. sie ist 0,67 normal für Natrium- und für Chlorionen. Etwa ebenso stark ist das Bicarbonat dissociirt, welches in derselben Lösung sich befindet. Wenn wir Kohlensäure in die Kochsalzlösung leiten, entsteht zunächst für jedes Wasserstoffion ein Ion  $\text{HCO}_3$ , aber von diesen wird ein Theil unter Bildung von undissociirtem Bicarbonat verbraucht, während die Wasserstoffionen fast völlig frei bleiben. Es ist also die Concentration der Wasserstoffionen gleich der Concentration der  $\text{HCO}_3$ -Ionen, vermehrt um die Concentration der undissociirten Moleküle  $\text{NaHCO}_3$ :

$$C_H = C_{\text{HCO}_3} + C_{\text{NaHCO}_3}.$$

Ferner ist das Verhältniss der  $\text{HCO}_3$ -Ionen zu den undissociirten Molekülen  $\text{NaHCO}_3$ , wie 67:33, also:

$$\frac{33}{67} C_{\text{HCO}_3} = C_{\text{NaHCO}_3}$$

Mithin ist:

$$C_H = C_{\text{HCO}_3} + \frac{33}{67} C_{\text{HCO}_3};$$

$$C_{\text{HCO}_3} = 0,67 C_H.$$

Andererseits ist, wie oben gezeigt wurde, bei  $16^\circ$  in jeder Lösung von Kohlensäure

$$C_H \cdot C_{\text{HCO}_3} = 1,324 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{CO}_2}.$$

Mithin ist:

$$0,67 \cdot (C_H)^2 = 1,324 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{CO}_2}$$

$$C_H = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{C_{\text{CO}_2}}.$$

Während bei Atmosphärendruck der Kohlensäure und bei Abwesenheit von Kochsalz die Concentration der Wasserstoffionen  $= 1,15 \cdot 10^{-4}$  ist, ist sie in normaler Kochsalzlösung  $= 1,4 \cdot 10^{-4}$ . Die Zunahme der Wasserstoffionen wird noch stärker sein, wenn die Kochsalzmenge steigt, weil dann einerseits die Menge der Natriumionen zunimmt, die die  $\text{HCO}_3$ -Ionen wegfangen können, und andererseits das Verhältniss von undissociirtem Bicarbonat zu den  $\text{HCO}_3$ -Ionen immer grösser wird, je höher die Gesammtconcentration ist. Es kommt noch ein dritter Umstand hinzu, der in derselben Richtung wirkt. In concentrirten Lösungen sind

die für verdünnte Lösungen streng gültigen Dissociationsgesetze nicht mehr quantitativ anwendbar. Es treten dabei Abweichungen auf, die einen ähnlichen Grund haben, wie die Abweichungen comprimirter Gase von den für verdünnte Gase gültigen, einfachen Gesetzen. Diese Abweichungen haben, wie Arrhenius<sup>5)</sup> gezeigt hat, den Einfluss, dass Säuren stärker wirken als ihrem Dissociationsgrade entspricht. Es wird gleichsam die Menge der Wasserstoffionen oder vielmehr ihre Wirksamkeit vermehrt. Alle drei Umstände wirken in der gleichen Richtung dahin, dass in concentrirten Salzlösungen Kohlensäure sich wie eine ziemlich starke Säure verhält. Man kann dies erkennen, wenn man Kohlensäure bei Atmosphärendruck in eine mit etwas Methylorange versetzte Kochsalzlösung leitet. Die Lösung nimmt dabei denselben rothen Farbenton an, wie wenn die Lösung freie Salzsäure enthielte. Thatsächlich kann ja eine solche Lösung als eine Salzsäurelösung aufgefasst werden, da sie deren wesentliche Merkmale, Gegenwart von Chlorionen und von einer nicht zu kleinen Menge Wasserstoffionen, aufweist. Man kann also sagen, dass sich durch Einwirkung von Kohlensäure auf Kochsalz eine gewisse Menge Salzsäure nach der Gleichung:



bildet. Natürlich ist diese Bildung von Salzsäure weit davon entfernt, quantitativ dieser Gleichung zu entsprechen, da die Menge der H-Ionen ein gewisses, auch bei starker Kochsalzconcentration sehr kleines Maass nicht überschreitet.

Es ist schon lange bekannt, dass Kohlensäure in Kochsalzlösungen eine stärker saure Reaction ausübt, als in reinem Wasser. Es beruht darauf die von Hugo Müller<sup>6)</sup> beobachtete Zersetzung von Ultramarin bei Behandlung mit Kohlensäure und Kochsalzlösung. Ganz analog ist der Farbenumschlag, den Hugo Schulz<sup>7)</sup> beobachtete, als er Kohlensäure in Jodkaliumlösung leitete.

Wenn man beide Wege zur Vermehrung der Wasserstoffionen, die Verstärkung des Kohlensäuredruckes und den Zusatz von Kochsalz gleichzeitig einschlägt, so wird man die Concentration der Wasserstoffionen oder die Zersetzung des Kochsalzes durch die Kohlensäure noch weiter treiben können. Die Vermehrung des Kochsalzzusatzes hat ihre Grenze bei erreichter Sättigung. Die Vermehrung des Kohlensäuredruckes kann we-

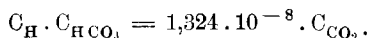
<sup>5)</sup> Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz. Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 10 (1899/1900).

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. G. 3, 40.

<sup>7)</sup> Archiv f. d. g. Physiologie 27, 474 (1882).

nigstens theoretisch beliebig weit getrieben werden. Sowie aber der Kohlensäuredruck nachlässt, geht auch die saure Reaction zurück. Eine bleibende Zersetzung des Kochsalzes könnte man aber dann erreichen, wenn man von den Producten der Reaction das eine oder das andere, noch während der hohe Kohlensäuredruck herrscht, entfernt. Es wäre denkbar, dass man den Kohlensäuredruck so weit vermehrt, dass sich so viel Bicarbonat bildet, dass es als festes Salz sich ausscheidet. Man könnte dann die Lösung, welche die Salzsäure enthält, von dem festen Salz abpressen und so den Rückgang der Reaction verringern.

In der That hat Karl Funk<sup>8)</sup> vorgeschlagen, bei 0° und 66 Atm. Druck Kohlensäure in gesättigte Kochsalzlösung einzuleiten, und die Lösung vom ausgeschiedenen Bicarbonat abzufiltriren. Dass dieser Vorschlag absolut undurchführbar ist, leuchtet auch ohne nähere Berechnung ein. Immerhin ist eine Berechnung des für eine solche Reaction erforderlichen Kohlensäuredruckes von Interesse, weil sie uns die Möglichkeit bietet, die freie Energie zu berechnen, welche aufzuwenden ist, wenn wir Kochsalz mit Kohlensäure unter Bildung von Bicarbonat und Salzsäure in Reaction bringen wollen. Die Grundlage der Berechnung bietet die Gleichung:



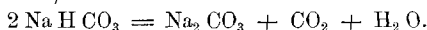
Damit der Druck möglichst klein ist, müssen  $C_H$  und  $C_{HCO_3}$  so klein als möglich gemacht werden. Gleichzeitig muss aber die Lösung für Natriumbicarbonat gesättigt sein.

Nun ist die Löslichkeit des Natriumbicarbonats in Wasser nicht besonders gross, und sie wird noch erniedrigt, wenn die Lösung daneben noch ein anderes Natriumsalz, nämlich Kochsalz, enthält. In der reinen Lösung von Natriumbicarbonat befinden sich Natriumionen,  $HCO_3$ -Ionen und -Bicarbonat. So lange die Temperatur unverändert ist, besteht zwischen ihnen nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung:



wo  $k$  eine für das Bicarbonat charakteristische Constante ist. Die Menge der undissociirten Molecüle kann nicht über einen bestimmten Werth steigen; wird das Product  $C_H \cdot C_{HCO_3}$  grösser, so dass auch  $C_{NaHCO_3}$  grösser werden müsste, so scheidet sich festes Bicarbonat aus, indem sich solches aus den Ionen bildet. Es kann daher in einer mit Bicarbonat gesättigten Lösung das Product  $C_H \cdot C_{HCO_3}$  nicht

über einen bestimmten Werth steigen. Vermehren wir die Menge der Natriumionen, indem wir irgend ein anderes Natriumsalz, z. B. Kochsalz, in die Lösung bringen, so muss die Menge der  $HCO_3$ -Ionen entsprechend sinken. Wenn wir durch die Analyse den Gehalt einer Lösung an Natriumbicarbonat bestimmen, so bestimmen wir die Summe der undissociirten Molecüle und der Ionen  $HCO_3$ . Die Menge der ersteren bleibt, wenn festes Bicarbonat am Boden liegt, auch wenn die Lösung Kochsalz enthält, unverändert, dagegen nimmt die Menge der  $HCO_3$ -Ionen um so mehr ab, je mehr Kochsalz zugegen ist. Es sinkt also die Gesamtlöslichkeit des Bicarbonats bei Gegenwart von Kochsalz. Diese Thatsache und ihre Bedeutung für den Ammoniakodaprocess ist schon lange bekannt<sup>9)</sup>, auch liegen Bestimmungen der Löslichkeit von Bicarbonat in Kochsalzlösungen verschiedener Concentrationen von Reich<sup>10)</sup> vor. Wir haben gleichfalls die Löslichkeit von Bicarbonat in verschiedenen Kochsalzlösungen bei 20° bestimmt. Wie Bodländer<sup>11)</sup> gezeigt hat, ist die Löslichkeit von Natriumbicarbonat nur dann eine wohldefinierte Grösse, wenn bekannt ist, bei welchem Kohlensäuredruck die Lösung mit freier Kohlensäure gesättigt ist. Das Natriumbicarbonat zerfällt nämlich zum wenn auch geringen Theil in der Lösung in Natriumbicarbonat, Kohlensäure und Wasser:



Der Zerfall würde ein fast vollständiger sein, wenn man alle Kohlensäure aus der Lösung entfernen würde. Wenn aber die Kohlensäureconcentration eine bestimmte Grösse hat, so schreitet auch der Zerfall des Bicarbonats nur bis zu einer bestimmten durch das Massenwirkungsgesetz gegebenen Grenze fort. Ist die Lösung bei Atmosphärendruck mit Kohlensäure gesättigt, so ist die Menge des gebildeten Natriumbicarbonats äusserst klein, so dass sie praktisch vernachlässigt werden kann. Wir haben deshalb die Sättigung des Bicarbonats von Wasser- und Kochsalzlösungen mit Bicarbonat durch mehrstündiges Schütteln der mit Kohlensäure gesättigten Lösungen mit dem Salz bewirkt und den Gehalt der Lösungen an Bicarbonat durch Titration mit Salzsäure und Methylorange festgestellt.

Wenn auf die untersuchten z. Th. recht concentrirten Lösungen die für verdünnte Lösungen entwickelten Theorien anwendbar

<sup>9)</sup> Lunge, Sodaindustrie, Bd. II, 49 (1894).

<sup>10)</sup> Über die Löslichkeit von Natriumbicarbonat und -Bicarbonat in Kochsalzlösungen. Monatshefte f. Chemie **12**, 464 (1891).

<sup>11)</sup> l. c.

<sup>8)</sup> Chemiker-Ztg. 1879, S. 660.



wären, müsste in allen Lösungen das Product aus der Concentration der Natriumionen in die Concentration der  $\text{HCO}_3$ -Ionen ebenso gross sein, wie in chlornatriumfreier Bicarbonatlösung. Zur Prüfung dieser Forderung müssten wir die Dissociation des Chlornatriums und des Bicarbonats kennen. Es ist von Arrhenius gezeigt worden, dass in einer Lösung von zwei Salzen, die ein Ion gemeinsam haben, die Dissociation jedes Salzes gleich derjenigen ist, welche es hätte, wenn seine Concentration der Gesamtconcentration gleich wäre. In einer Lösung also, die für Chlornatrium 2 normal, für Bicarbonat  $\frac{1}{2}$  normal ist, ist die Dissociation jedes Salzes ebenso gross, wie die des Kochsalzes in einer  $2\frac{1}{2}$  normalen Lösung. Diese Regel ist zwar nicht streng gültig, sie könnte aber zur sehr angenäherten Berechnung der Dissociation benutzt werden. Die Dissociation der Chlornatriumlösungen wird aus ihren von Kohlrausch bestimmten Leitfähigkeiten berechnet, wobei angenommen wird, dass auch das reine Bicarbonat ebenso stark dissociirt ist, wie Kochsalz in gleichconcentrirter Lösung. Auch diese Annahme ist nicht ganz genau. Eine dritte Unsicherheit kommt dadurch in die Rechnung, dass nach Jahn<sup>12)</sup> die Leitfähigkeit kein ganz zuverlässiges Maass für die Dissociation bildet. Doch wird durch diese Ungenauigkeiten keine sehr erhebliche Unsicherheit in die Rechnung gebracht, so lange die Gesamtconcentrationen von einander nicht zu verschieden sind.

Tabelle I.

Löslichkeit von Natriumbicarbonat bei 20° in Gegenwart von Chlornatrium und Kohlensäure von 1 Atm. Druck.

	Spec. Gew.	1 l Lösung enthält $\text{NaHCO}_3$ g-Mol.	auf 1000 g Wasser kommen			
			Na Cl		Na H CO <sub>3</sub>	
			g	g-Mol.	g	g-Mol.
1	1,0582	1,092	0	0	94,92	1,130
2	1,0584	1,045	5,859	0,1000	90,98	1,083
3	1,0604	0,99	11,73	0,2008	86,10	1,025
4	1,0646	0,850	29,49	0,5045	74,30	0,8845
5	1,0731	0,672	59,54	0,019	58,83	0,7003
6	1,0969	0,428	122,75	2,082	38,04	0,4528
7	1,1548	0,1905	254,8	4,360	17,63	0,2099
8	1,1948	0,1210	358,6	6,180	10,76	0,1280

Die Dissociation des Bicarbonats in der gesättigten rein wässerigen Lösung beträgt 66 Proc. Es ist also die Concentration der Natrium- und der  $\text{HCO}_3$ -Ionen  $1,13 \times 0,66 = 0,747$  g-Mol. in 1000 g Wasser. Das Product aus beiden Concentrationen ist also:

0,5562. Denselben Werth muss auch das Product aus Natrium- und  $\text{HCO}_3$ -Ionen in anderen Lösungen haben. Ist die Gesamtconcentration des Bicarbonats in diesen Lösungen, Na Cl die Gesamtconcentration des Kochsalzes,  $\alpha$  der Dissociationsgrad beider Salze, so ist:

$$\text{Na Cl} \cdot x \cdot \alpha^2 = 0,5562.$$

In Tabelle II sind unter Na Cl die Concentrationen des Kochsalzes in g-Mol., unter  $\alpha$  die aus der Leitfähigkeit berechneten Dissociationsgrade, unter „Na H CO<sub>3</sub> berechnet“ die nach dieser Gleichung bestimmten Werthe von x, unter „Na H CO<sub>3</sub> gefunden“ die beobachteten Werthe angegeben; unter Na H CO<sub>3</sub> undissociirt ist die Concentration der undissociirten Moleküle des Bicarbonats angeführt, die man erhält, wenn man die gefundenen Werthe Na H CO<sub>3</sub> mit  $(1 - \alpha)$  multiplicirt. Es sollte die Menge des undissociirten Salzes in allen gesättigten Lösungen dieselbe sein.

Tabelle II.

	Na Cl	$\alpha$	Na H CO <sub>3</sub> berechnet	Na H CO <sub>3</sub> gefunden	Na H CO <sub>3</sub> undissociirt
1	0	0,66		1,130	0,3842
2	0,1000	0,658	1,084	1,083	0,3704
3	0,2008	0,655	1,043	1,025	0,3536
4	0,5045	0,64	0,940	0,8845	0,3184
5	1,019	0,613	0,809	0,7003	0,2710
6	2,082	0,548	0,672	0,4528	0,2047
7	4,360	0,410	0,659	0,2099	0,1220
8	6,180	0,310	0,831	0,1280	0,0883

Man erkennt, dass die gefundene Löslichkeit des Bicarbonats immer kleiner ist als die berechnete. Bei geringen Mengen von Kochsalz ist der Unterschied nicht sehr erheblich, so dass sich hier eine Bestätigung der Theorie ergibt; der Unterschied wird aber sehr gross, wenn die Menge des Kochsalzes in der Lösung die des Bicarbonats übertrifft. Die Abweichungen werden erklärlich, wenn man bedenkt, dass die Gesetze nur für ganz verdünnte Lösungen abgeleitet sind. Die Ableitung erfolgt auf Grund der Analogie zwischen Lösungen und Gasen, zwischen osmotischem Druck und Gasdruck. Nun herrscht aber schon in einer normalen Lösung von Kochsalz ein osmotischer Druck von über 30 Atm. In der concentrtesten der hier untersuchten Lösungen ist der osmotische Druck ca. 170 Atm. Wie nun für stark comprimirt Gase die einfachen Gasgesetze nicht mehr gelten, gelten auch nicht mehr die Lösungsgesetze für so concentrirte Lösungen.

Es sollte die Menge des undissociirten Bicarbonats constant sein. Die in Wirklichkeit gefundene, sehr erhebliche Abnahme bei grossen Kochsalzzusätzen beruht auf der-

<sup>12)</sup> Zur Frage über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociirter Elektrolyte. Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 545, 35, 1 (1900).

selben Ursache, wie die Verringerung der Löslichkeit von Gasen in Salzlösungen. Wie durch Zusatz von Salz zu Wasser, dessen Fähigkeit ein beliebiges Gas oder eine Flüssigkeit, z. B. Phenol aufzulösen, verringert wird, wird auch seine Fähigkeit, das undissoziierte Bicarbonat aufzulösen, verringert. Für den quantitativen Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Beschaffenheit und der Concentration der gelösten Stoffe sind bisher theoretische Gesetze noch nicht ermittelt worden.

[Schluss folgt.]

### Zur Handhabung des Le Chatelier'schen Pyrometers.

Von Otto Pfeiffer, Magdeburg.

Von den Instrumenten zur Messung hoher Temperaturen hat sich keines mit gleichem Erfolg in Wissenschaft und Technik eingeführt, wie das thermoelektrische Pyrometer von Le Chatelier, und es verdient diese Bevorzugung in vollem Maasse wegen der Zuverlässigkeit der Angaben und Einfachheit seiner Bedienung. In letzterer Hinsicht scheint es ja erreicht zu sein von dem erst kürzlich in dieser Zeitschrift (S. 237) beschriebenen Spektralpyrometer von Hempel, das noch den nicht zu unterschätzenden Vorzug bietet, mit anderen Vorkehrungen nicht mehr erreichbare Punkte, sofern sie nur dem Auge sichtbar sind, in den Bereich der Temperaturbeobachtung ziehen zu können. Ob sich aber mit Hilfe dieses Instrumentes Temperaturwerthe feststellen lassen, welche an Genauigkeit wetteifern können mit den Angaben des Le Chatelier'schen Pyrometers, muss zunächst dahingestellt bleiben. Hempel hat dieses Ziel mit seinem Apparat auch gar nicht im Auge; er will nur die relative Veränderung der Temperaturen nach der einen oder anderen Richtung verfolgen können.

Die Handhabung des thermoelektrischen Elements lässt allerdings grosse Mängel nicht in Abrede stellen, wenn man sich auf die Ausführungsform beschränkt, in welcher das Instrument in den Verkehr gebracht wird. Die zur Isolirung des Elementenpaares (Platin- und Platinrhodiumdraht) und als Schutz gegen die Flammgase vorgesehenen Porzellanröhren — eine weitere, am vorderen Ende geschlossene, und eine in ersterer steckende engere, beiderseitig offene — sind dem Zerbrechen, namentlich in industriellen Betrieben, ungemein leicht ausgesetzt. Es ist kaum möglich, solche Röhren in einen 1000° heissen Ofen zu schieben, ohne dass sie springen, was bei dem hohen Preis der Röhren (40 M.) der öfteren Anwendung im Wege ist. Auch

Hempel beklagt in der citirten Abhandlung diesen Missstand, indem er schliesst: „So angenehm es sich mit dem Le Chatelier'schen Pyrometer in den kleinen Versuchsofen der chemischen Laboratorien arbeitet, so schwierig wird die Handhabung, wenn man in die grossen Werkstätten der Industrie tritt.“ — Mir will es nun aber scheinen, dass man gerade in der Industrie ziemlich allgemein der gerügten Kinderkrankheit des Instrumentes Herr geworden ist. Umfassenden Aufschluss geben in dieser Hinsicht die Beantwortungen eines Fragebogens, welchen die Fabrikanten des Pyrometers (Heraeus, Hanau, und Keiser & Schmidt, Berlin) vor einigen Jahren unter den sich des Apparates bedienenden Industrien in Umlauf gesetzt hatten. Meist führte hiernach schon die Ummantelung des dicken Porzellanrohres mit einem Stahl- oder Nickelrohr zu einem befriedigenden Ergebniss. Verf. nahm beim Gebrauch des Pyrometers zur Messung an Gas-Retortenöfen ganz Abstand von der Anwendung des weiten Porzellanrohres, welches trotz der bezw. gerade durch die Armirung in der Ofenglut bald zerbricht, weil sich das umhüllende Metallrohr in der Regel nach einer Seite stark krummzieht; auch wird die Röhre durch die Ummantelung so dick, dass sie oft nicht mehr in die Schaulöcher des Ofens eingeführt werden kann. Es kommt m. E. überhaupt doch nur darauf an, die beiden Drähte des Elementes elektrisch zu isoliren. Seit mehr als Jahresfrist bediene ich mich dementsprechend der folgenden Anordnung, die sich, nach mehreren tastenden Versuchen in anderer Richtung<sup>1)</sup> aufs Beste bewährt hat. Zur Aufnahme der Drähte dienen zwei dünnwandige Porzellanröhren von 1,2 m Länge, 4 mm äusserem und 2 mm innerem Durchmesser (Form No. 0,2016 der Porzellan-Manufactur, Berlin; Preis pro Stück 6 M.). Das Röhrenpaar wird in ein nur wenig kürzeres, 1 cm weites Gasrohr geschoben, so dass die sog. Löthstelle des Elementes aus dem einen Ende frei herausragt (s. Fig. 1). Dann werden die Hohlräume an diesem Ende mit Faserasbest fest ausgestopft, damit sich beim Gebrauch kein abkühlender Luftstrom durch die Röhren nach der Löthstelle bewegen kann. — Was letztere betrifft, so braucht man nicht allzu ängstlich zu sein wegen der Einwirkung der Flammgase oder auch wegen mechanischer



Fig. 1.

<sup>1)</sup> Vergl. Lunge, Untersuchungsmethoden. IV. Aufl., Bd. 2, S. 536.