

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 17.

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.)

(Schluss von S. 390.)

Aus theoretischen Gründen, die sowohl für verdünnte, als auch für concentrirte Lösungen gelten, folgt, dass in jeder gesättigten Lösung eines Salzes das Product aus der wirksamen Masse seiner Ionen constant sein muss. Es ist die wirksame Masse eines Stoffes in verdünnten Lösungen seiner Concentration proportional. In concentrirteren Lösungen braucht das aber keineswegs der Fall zu sein. In reinem Wasser müssen etwa 21 Kohlensäure vorhanden sein, damit der Gasdruck der Kohlensäure über dem Wasser 1 Atmosphäre beträgt. In einer concentrirten Salzlösung genügt aber schon eine weit geringere Menge Kohlensäure, um den gleichen Druck auszuüben. Es wird die wirksame Masse der Kohlensäure durch die Gegenwart der Salze gesteigert, so dass bei der gleichen Concentration der Kohlensäure, die in der wässerigen Lösung nur einem Gasdruck von weniger als $\frac{1}{2}$ Atm. entspricht, sie in der Salzlösung dem Druck von 1 Atm. das Gleichgewicht hält. Bei gleicher wirksamer Masse ist die Concentration in der Salzlösung kleiner als im Wasser.

Gleiches gilt auch für das Verhältniss zwischen wirksamer Masse und Concentration der Ionen. In der wässerigen Lösung können wir beide einander nahezu proportional setzen, wenn die Concentration des Salzes nicht zu gross ist. Wir können deshalb sagen, dass die active Masse der Natrium-Ionen in der gesättigten Bicarbonatlösung und ebenso die Concentration der HCO_3^- -Ionen = $1,130 \times 0,66$ ist. Es ist also das Product aus den activen Massen $(1,130 \times 0,66)^2 = 0,556$. In der mit Kochsalz und dem Bicarbonat gesättigten Lösung ist die Concentration des Kochsalzes 6,130, die Dissociation 0,31, die Concentration der Natrium-Ionen also 1,90. Wenn wir auch hier die Concentration der wirksamen Masse der Natrium-Ionen gleich setzen und mit x die wirksame Masse der HCO_3^- -Ionen bezeichnen, so muss sein:

$$1,90 \times x = 0,556.$$

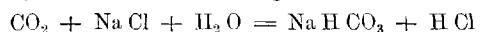
$$x = 0,293.$$

Nun ist aber die Gesammtmenge des Natriumbicarbonats in dieser Lösung nur 0,128. Selbst wenn wir annehmen, dass das Salz vollständig dissociirt wäre, wäre die wirksame Masse der Ionen darnach mehr als doppelt so gross als ihre Concentration. Eine genaue Berechnung der wirksamen Masse ist allerdings nicht möglich, weil auch die wirksame Masse der Natrium-Ionen grösser ist als ihre Concentration.

5. Wenn wir jetzt nach der Formel (S. 386):

$$C_H \cdot C_{\text{HCO}_3} = 1,222 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{CO}_2}$$

den Kohlensäuredruck berechnen, der nötig ist, um in einer mit Kochsalz gesättigten Lösung gerade so viel Bicarbonat zu bilden, dass die Lösung auch damit gesättigt ist, dass also das nächste Molecül, das sich bildet, in fester Form ausfallen muss, so müssten wir für C_{HCO_3} die wirksame Masse des Bicarbonat einsetzen, also 0,293, wenn die obige Annahme richtig wäre, oder einen kleineren Werth, wenn wir auch die Erhöhung der Wirksamkeit der Natrium-Ionen berücksichtigen. Wir setzen, um die Rechnung wenigstens angenähert durchzuführen, $C_{\text{HCO}_3} = 0,2$. Wenn die Lösung eben mit Bicarbonat gesättigt ist, wenn sie also nach Reihe 8 der Tabelle II in 1000 g Wasser 0,128 g-Moleküle Natriumbicarbonat enthält, so enthält sie auch eben so viel Salzsäure, da ja nach der Gleichung:



für jedes Molecül Bicarbonat ein Molecül Salzsäure entsteht. Auch die Salzsäure ist nicht vollständig dissociirt, und die Concentration der Wasserstoff-Ionen wird noch verringert durch die Chlor-Ionen des Kochsalzes. Andererseits wird aber auch die active Masse der Wasserstoff-Ionen vermehrt durch die Gegenwart der Salze in der Lösung aus demselben Grunde, aus dem auch die wirksame Masse der HCO_3^- -Ionen gesteigert wird. Setzen wir auch hier angenähert $C_H = 0,2$, so erhalten wir:

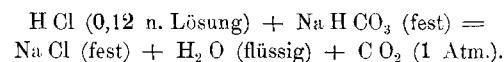
$$0,2 \times 0,2 = 1,222 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{CO}_2}$$

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{0,04}{1,222 \cdot 10^{-8}} = 3,310 \text{ g}.$$

Es müsste also, um in der gesättigten Kochsalzlösung soviel Bicarbonat zu bilden, dass die Lösung damit gesättigt wird, Kohlensäure unter einem Druck von 3,3 Million. Atm. eingeleitet werden. Es ist ohne weiteres klar, dass auch, abgesehen von der Verflüssigung der Kohlensäure, die der Drucksteigerung eine Grenze setzen würde, der Versuch selbst im kleinsten Maassstabe nicht durchführbar wäre.

Trotzdem erscheint eine solche Berechnung nicht überflüssig. Wenn wir einen kleineren Druck anwenden, so verwandeln wir tatsächlich das Kochsalz in Salzsäure und Bicarbonat. Wir verwandeln also die mechanische Arbeit, die wir zur Compression der Kohlensäure anwenden, in freie, chemische Energie; wir können also diese mechanische Arbeit als ein Maass der chemischen Energie betrachten, die in dem System Salzsäure + Bicarbonat enthalten ist, und die frei wird, wenn wir die Salzsäure auf das Bicarbonat wirken lassen. Wenn wir in einem Gefäß wässrige Salzsäure mit Bicarbonat zusammenbringen, so entwickelt sich Kohlensäure so lange, bis der Kohlensäuredruck so weit steigt, dass durch ihn die Reaction umgekehrt wird. Wenn das Gefäß mit einem dicht schliessenden, beweglichen Kolben verschlossen ist, so kann der Kohlensäuredruck den Kolben vor sich hertreiben und dadurch eine ähnliche Arbeit vollbringen, wie der comprimirte Dampf in einer Dampfmaschine. Die so gewonnene, mechanische Arbeit ist, wenn wir von der Reibung absehen und die Temperatur constant halten, ebenso gross, wie die Arbeit, die wir brauchen, um das Kochsalz zu zerlegen. Die Grösse dieser Arbeit wechselt aber ebenso wie der Kohlensäuredruck mit der Concentration des vorhandenen Kochsalzes und der entstandenen Salzsäure und des Bicarbonats. Ist die Lösung ausser für Kochsalz auch für Bicarbonat gesättigt, so bleiben diese Concentrationen wenigstens constant, und nur die Menge der Salzsäure nimmt bei der Ausfällung des Bicarbonats zu. In dem Moment aber, wo die Ausfällung des Bicarbonats beginnt, ist der zur Umwandlung nötige Kohlensäuredruck 3,3 Millionen Atmosphären. Es entsteht, wenn wir ein Grammmolecül Kohlensäure unter diesen Druck bringen, ein Grammolecül Bicarbonat, welches sofort ausfällt, und ein Grammmolecül Salzsäure, die in 0,12 normaler Lösung vorhanden ist. Verbraucht wird das Wasser, das in grossem Überschuss vorhanden ist, und ein Molecül festen Kochsalzes; zunächst reagirt zwar das gelöste Kochsalz, aber an seine Stelle tritt sofort festes Salz, da die Lösung mit diesem

in Berührung ist. Wenn die Kohlensäure, die wir anwenden, unter Atmosphärendruck steht, so wird also so viel Arbeit verbraucht, als zur Compression von einem Grammolecül von 1 Atmosphäre auf 3 300 000 Atmosphären nötig ist. Die dafür gewonnene chemische Energie ergiebt sich aus der Gleichung:



Nun beträgt die Arbeit A , die nötig ist, um ein Grammmolecül irgend eines Gases von a Atm. auf b Atm. zu comprimiren:

$$A = R T \ln \frac{b}{a}$$

Darin hat R bei allen Gasen den gleichen Werth und zwar von 84 700, wenn wir die Arbeit in gem, d. h. in der Anzahl von Grammen ansdrücken, welche durch die Arbeit um 1 Centimeter gehoben werden. T ist die absolute Temperatur, d. h. die um 273° vermehrte Temperatur in Celsiusgraden, also in unserem Falle $273 + 20 = 293$. \ln bedeutet den natürlichen Logarithmus, bezogen auf $e = 2,7183$ als Basis. Um statt der natürlichen Logarithmen die bequemeren mit 10 als Basis benützen zu können, dividirt man durch $\log e = 0,4343$. Man erhält also:

$$A = \frac{84700 \cdot 293}{0,4343} \log \frac{b}{a} = 5,71 \cdot 10^7 \log \frac{b}{a} \text{ gem.}$$

Wenn der Druck von 1 Atm. auf 3,3 Million. gesteigert wird, so ist

$$\frac{b}{a} = 3300000 \log \frac{b}{a} = 6,5185,$$

und

$$A = 5,71 \cdot 6,5185 \cdot 10^7 = 3,72 \cdot 10^8 \text{ gem.}$$

Es würde also eine mechanische Arbeit nötig sein, die 372 Million. g 1 cm hoch heben würde oder 372 kg 10 m hoch heben würde, d. h. 49,6 P.S. sec. Wenn die Kohlensäure von dem Druck von $\frac{1}{2}$ Atm. auf den zur Umsetzung nötigen Druck von 3,3 Million-Atm. gebracht werden soll, so ist

$$\frac{b}{a} = 6,6 \text{ Million.} \log \frac{b}{a} = 6,8195,$$

und

$$A = 5,71 \cdot 6,8195 \cdot 10^7 = 3,894 \cdot 10^8 \text{ gem.}$$

Sie ist also um so grösser, je geringer der Druck ist, von dem aus die Kohlensäure comprimirt werden soll; oder umgekehrt, bei der Zersetzung von Bicarbonat durch Salzsäure kann um so mehr Arbeit gewonnen werden, je verdünnter die Kohlensäure ist, die schliesslich entweicht.

Man kann eine Arbeit, statt in mechanischem Maasse auch in der äquivalenten Wärmemenge ausdrücken, d. h. in der Wärme, die man erhält, wenn man die Arbeit in einer Bremsvorrichtung vernichtet. Man erhält dabei für je 42 750 gcm 1 Calorie. Bei der Einwirkung von 1 g-Mol. Salzsäure auf Bicarbonat, unter den angegebenen Bedingungen, kann also so viel Arbeit gewonnen werden, als $3,722 \cdot 10^8$ bez. $3,894 \cdot 10^8$ gcm entspricht, das sind

$$\frac{3,722 \cdot 10^8}{42750} = 8700 \text{ Calorien bez.}$$

$$\frac{3,894 \cdot 10^8}{42750} = 9110 \text{ Calorien.}$$

Endlich kann man auch die Arbeit in elektrischen Maassen ausdrücken, d. h. in der Anzahl Wattsecunden oder Joule, welche durch die mechanische Arbeit in einer idealen Dynamomaschine erzeugt wird. Es entspricht 1 Wattsecunde einer Arbeit von 0,102 kgm. Die mechanische Arbeit von 3722 bez. 3894 kgm entspricht also 36 480 bez. 38180 Wattsecunden oder Joule.

6. Man kann tatsächlich elektrische Energie aus der Reaction zwischen Salzsäure und Bicarbonat gewinnen. Zwar nicht auf dem Umwege über die mechanische Energie, sondern direct in einem galvanischen Elemente. Durch Messung von dessen elektromotorischer Kraft gelingt es, die freie chemische Energie des Systems Salzsäure + Bicarbonat zu messen.

Wenn man bei einer chemischen Reaction Elektricität gewinnen will, so muss man die Reaction so leiten, dass sie in zwei Einzel-reactionen zerfällt, die an zwei räumlich getrennten Stellen stattfinden. Es müssen ferner bei der Reaction an beiden Stellen neutrale Körper elektrische Ladungen aufnehmen und dadurch in Ionen übergehen, oder es müssen Ionen Ladungen abgeben und in neutrale Stoffe übergehen, oder es müssen stärker geladene Stoffe in schwächer geladene und umgekehrt übergehen. Aus der Reaction zwischen Salzsäure und Bicarbonat kann man elektrische Energie gewinnen, wenn man den Umstand benützt, dass in einer Salzsäurelösung mehr Wasserstoffionen vorhanden sind als in einer Bicarbonatlösung. Taucht man in eine Salzsäurelösung ein Platinblech, so haben die Wasserstoffionen der Lösung eine gewisse Tendenz, dem Platin ihre Ladungen mitzutheilen und selbst als neutrales Gas frei zu werden. Auch eine Bicarbonatlösung enthält wie jede wässrige Lösung Wasserstoffionen, die gleichfalls die Tendenz haben, ein in sie getauchtes Platinblech positiv zu laden und in neutrales Wasserstoffgas überzugehen. Aber letztere Tendenz ist wegen der

geringeren Menge der Wasserstoffionen weit kleiner als in der Salzsäurelösung. Wenn man in die Lösungen Wasserstoffgas einleitet, hat andererseits das Wasserstoffgas die Tendenz in Wasserstoffionen überzugehen. Es muss dabei positive Ladung aufnehmen, wodurch sich das Platin negativ ladet. Die Stärke der beiden entgegengesetzten Tendenzen des Platins, positive und negative Ladungen anzunehmen, hängt von der Menge der Wasserstoffionen in der Lösung ab. In der an Wasserstoffionen reichen Salzsäurelösung überwiegt die Tendenz der Wasserstoffionen, aus der Lösung herauszugehen und das Platin positiv zu laden. In der Bicarbonatlösung überwiegt die entgegengesetzte Tendenz des neutralen Wasserstoffs, in Form von Ionen in die Lösung hineinzugeben und dabei das Platin negativ zu laden. So lange die Lösungen getrennt sind, kann diese Tendenz keinen chemischen Vorgang in messbarer Menge bedingen. Sowie Wasserstoffionen aus der Salzsäurelösung hinausgehen, enthält diese einen Überschuss der negativ geladenen Chlorionen und wird dadurch selbst negativ. In Folge dessen werden die positiven Wasserstoffionen fester in der Lösung zurückgehalten, während das positiv gewordene Platinblech die positiv geladenen Wasserstoffionen zurückstösst. Der Vorgang hört also auf, sowie eine durchaus unwägbare Menge von Wasserstoffionen aus der Lösung hinausgegangen ist. In der Bicarbonatlösung findet aus analogen Gründen die Bildung von Wasserstoffionen aus Wasserstoffgas sehr schnell ein Ende. Verbinden wir aber die beiden Flüssigkeiten durch einen mit einer leitenden Flüssigkeit gefüllten Heber, ein Diaphragma oder dergleichen, so können die negativen Chlorionen, die in der Salzsäurelösung im Überschuss sind, in die Bicarbonatlösung wandern, die einen Überschuss von Wasserstoffionen enthält. Die beiden Lösungen werden also wieder neutral. Verbinden wir ferner die beiden Platinbleche ausserhalb der Flüssigkeiten durch einen Draht, so fliesst die positive Elektricität von dem Platin in der Salzsäure zu dem negativen Platin in der Bicarbonatlösung. Die beiden Platinbleche werden also auch wieder neutral, und es können von Neuem Wasserstoffionen aus der Salzsäure austreten und neue in die Bicarbonatlösung eintreten, indem an dem einen Ort gasförmiger Wasserstoff entwickelt, an dem anderen verbraucht wird. Die Folge ist, dass die Reaction beständig vor sich geht, und dass beständig ein Strom positiver Elektricität in der angegebenen Richtung fliesst. Die Tendenz zum Austritt und Eintritt der Wasserstoffionen wird ge-

messen durch die elektromotorische Kraft des so erhaltenen Elementes. Sie ist um so grösser, je grösser die Concentration der Wasserstoffionen in der Lösung ist, aus der sie austreten, d. h. in der Salzsäure, und je kleiner sie in der Lösung ist, in welche sie eintreten, d. h. in der Bicarbonatlösung.

Bezeichnen wir mit C_{H} die wirksame Masse der Wasserstoffionen in der Salzsäure und mit C'_{H} die in der Bicarbonatlösung, so ist nach der von Nernst aufgestellten Formel die elektromotorische Kraft in Volt:

$$E = 0,058 \log \frac{C_{\text{H}}}{C'_{\text{H}}}.$$

Haben wir in dem einen Gefäss eine solche Lösung von Salzsäure, wie sie entstehen müsste, wenn Kohlensäure auf gesättigte Kochsalzlösung unter starkem Druck so lange einwirkte, bis eben Bicarbonat fällt, so ist, wie wir oben annäherungsweise berechnet haben, $C_{\text{H}} = 0,2$. Wenn im anderen Gefäss sich eine mit Kochsalz und Bicarbonat gesättigte Lösung befindet, so ergiebt sich C'_{H} nach der Gleichung Seite 386

$$C'_{\text{H}} = \frac{1 \cdot 222 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{HCO}_3}}.$$

C_{HCO_3} hatten wir oben Seite 405 in einer solchen Lösung zu 0,2 geschätzt. Es ist also

$$C'_{\text{H}} = 6,11 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{CO}_2}$$

$$E = 0,058 \log \frac{0,2}{6,11 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{CO}_2}} =$$

$$0,058 \cdot \log \frac{0,0327 \cdot 10^8}{C_{\text{CO}_2}} =$$

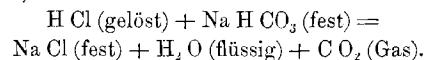
$$0,058 \cdot \log 0,032710^8 - 0,058 \cdot \log C_{\text{CO}_2} = \\ 0,3779 - 0,058 \cdot \log C_{\text{CO}_2}.$$

Es ist also die elektromotorische Kraft des beschriebenen Elementes ausser von der Concentration der Salzsäure, des Bicarbonats und des Kochsalzes, auch noch von dem Kohlensäuredruck abhängig. Es müssen für die Bestimmungen beide Elektroden mit Wasserstoff umspült werden. Sie müssen aber auch, damit die elektromotorische Kraft einen bestimmten Werth hat, mit Kohlensäure umspült werden. Leitet man durch beide Flüssigkeiten ein Gemisch von gleichen Theilen Wasserstoff und Kohlensäure, so ist der Druck der Kohlensäure eine halbe Atmosphäre und die elektromotorische Kraft des Elementes ist:

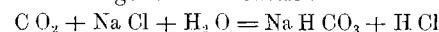
$$E = 0,3779 - 0,058 \log 0,5 = \\ 0,3779 + 0,0174 = 0,3953.$$

Die Reactionen in den beiden Theilen des Elementes sind die folgenden: In die Bicarbonatlösung treten Wasserstoffionen ein; diese vereinigen sich mit den HCO_3 -Ionen zu Wasser

und Kohlensäure. Es bleiben in dieser Zelle Natriumionen im Überschuss. Aus der Salzsäurelösung treten Wasserstoffionen aus, und es ist hier die entsprechende Menge Chlorionen im Überschuss. Durch den verbindenden Heber fliessen die überschüssigen Natriumionen aus der einen Lösung zu den überschüssigen Chlorionen in der anderen Lösung oder umgekehrt, und es bildet sich Chlornatrium in der einen oder in beiden Lösungen. Da beide für Chlornatrium gesättigt sind, muss das neu gebildete Salz in fester Form ausfallen. Verschwunden ist dabei aus der Bicarbonatlösung ein Molekül Bicarbonat. Da aber festes Bicarbonat am Boden liegt, sättigt sich die Lösung wieder, und es verschwindet tatsächlich nur ein Molekül festes Bicarbonat. Wasserstoffgas wird verbraucht in der Bicarbonatlösung, scheidet sich aber in der gleichen Menge in der Salzsäurelösung wieder aus, so dass tatsächlich kein Verbrauch von Wasserstoff eintritt. Kohlensäure und Wasser werden in der Bicarbonatlösung frei, ohne dass sie in der Salzsäurelösung verbraucht werden. Die gesammte Reaction, welche den Strom liefert, ist also:



Man hat früher die elektromotorische Kraft von Elementen nur nach der Thomson'schen Regel berechnet, indem man annahm, dass dieselbe Energie, die bei der Reaction ohne Stromlieferung als Wärme frei wird, im Element als Elektricität auftritt, und dass man diese aus jener berechnen kann. Nach der Thomson'schen Regel ist die elektromotorische Kraft gleich der Wärmetönung der Reaction dividirt durch 23 267. Wir haben aber oben gesehen, dass die angegebene Reaction sogar Wärme bindet, und dass die umgekehrte Reaction



Wärme liefert. Wäre die Thomson'sche Regel richtig, so müsste man in einem Element aus Kohlensäure und Kochsalz Bicarbonat und Salzsäure erzeugen können und sogar noch Elektricität von der Spannung von 0,25 Volt gewinnen können. Dies ist nicht der Fall, es wird, wie die Berechnung und die directe Bestimmung ergiebt, Elektricität nur gewonnen, wenn Salzsäure auf Bicarbonat wirkt. Es wird mithin auch hierdurch gezeigt, dass die Thomson'sche Regel falsch ist¹⁴⁾.

¹⁴⁾ Einen ähnlichen Fall, bei dem die Wärmeströmung negativ, die elektromotorische Kraft aber positiv ist, hat im Laboratorium von Nernst Bügarszky untersucht. Über die Aenderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 145 (1897).

Die Rechnung nach der Formel von Nernst ergiebt eine elektromotorische Kraft von 0,3953 Volt, wenn die entwickelte Kohlensäure mit $\frac{1}{2}$ Atmosphäre Partialdruck austritt. Wenn ein Grammäquivalent eines Stoffes in einem galvanischen Element sich umsetzt, wird eine Elektricitätsmenge von 96 540 Amperesekunden in Bewegung gesetzt. Die elektrische Energie, die bei dem Umsatz von einem Grammäquivalent, also einem Grammolecül Salzsäure mit dem Bicarbonat unter den angegebenen Bedingungen gewonnen wird, beträgt also $0,3953 \cdot 96\,540$ Wattsekunden oder Joule, das sind 38 180 Joule.

Genau denselben Werth hatten wir oben (S. 407) bei Berechnung der durch den Kohlensäuredruck zu gewinnenden Arbeit erhalten. Das spricht aber nur für die Richtigkeit des Ansatzes, da für die Berechnung dieselben, zum Theil ungenau bekannten, Zahlenwerthe für die Concentration der H^- und HCO_3^- -Ionen benutzt wurden. Die Berechnung der freien Energie aus der elektromotorischen Kraft der Kette bietet den Vortheil, dass dabei nicht mit unmöglich hohen Drucken gerechnet zu werden braucht, wenn auch die Abweichungen der Gase von den Gasgesetzen in Bezug auf Löslichkeit und Arbeitsaufwand bei der Compression keinen Fehler in die Rechnung einführen. Vor Allem kann die Berechnung der elektromotorischen Kraft experimentell geprüft werden, was in unserem Falle bei der Berechnung des Druckes nicht möglich war.

6. Es wurde die elektromotorische Kraft der Kette: Platin | Wasserstoff und Kohlensäure | Salzsäure 0,12 norm. in gesättigter Kochsalzlösung | Lösung mit Kochsalz und Natriumbicarbonat gesättigt | Wasserstoff und Kohlensäure | Platin unter Benützung der folgenden Anordnung gemessen. Von den beiden Gefässen der Fig. 1 enthielt

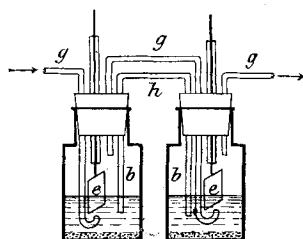


Fig. 1.

die eine Lösung, die durch Sättigung einer 0,12-normalen Salzsäure mit Kochsalz hergestellt worden war und ausserdem festes Kochsalz als Bodenkörper. Das zweite Gefäss enthielt eine mit Kochsalz und Bicarbonat gesättigte Lösung und ausserdem beide Salze als Bodenkörper. Die Salze waren

von Kahlbaum bezogen und chemisch rein. Zur Herstellung eines Gemisches von Wasserstoff und Kohlensäure wurden die Gase wie gewöhnlich entwickelt und gewaschen und dann in einem T-Rohr vereinigt, von wo das Gemisch durch die Röhren g erst durch das eine und dann durch das andere Gefäss hindurchging und gleichzeitig die Elektroden bespülte und durch Aufröhren des Bodensatzes die Lösung gesättigt erhielt. Eine constante Zusammensetzung des Gasgemisches liess sich durch Einführung von Capillaren in passender Grösse hinter jedem Entwickelungsapparat ziemlich genau innehalten. Von Zeit zu Zeit wurden Proben des aus der zweiten Flasche entweichenden Gases analysirt. Für Abweichungen in daer Zusammensetzung wurde an den Resultten die theoretische Correction angebracht.

Immer erwies sich die Elektrode, welche in die Salzsäure tauchte, als positiv. Zur Messung der elektromotorischen Kraft diente das Compensationsverfahren unter Anwendung des Apparates Fig. 2. Der Accumulator A

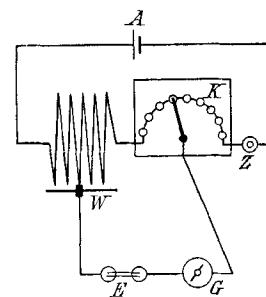


Fig. 2.

wurde durch die Widerstände W , K und Z kurzgeschlossen. W ist eine Kohlrausch'sche Walze von $15,8 \Omega$. Widerstand K besteht aus 9 hintereinander geschalteten Widerständen, deren jeder eben so gross ist wie der Widerstand der Walze. Der Widerstand Z ist 10 mal so gross wie der der Walze. Im Ganzen wird also der Accumulator von grosser Capacität während der Messung durch 316Ω kurzgeschlossen, so dass seine Spannung constant bleibt. Die Zelle wird zwischen dem Contacträddchen und der Kurbel auf K entgegengeschaltet. Als Nullinstrument diente ein sehr empfindliches Spiegelgalvanometer.

Die erwähnte Anordnung ermöglicht es, direct die Spannungen bis auf die fünfte Decimale abzulesen. Wenn die Spannung zwischen der ersten und der letzten Klemme des Apparates genau 2 Volt beträgt, was leicht durch Anwendung eines Accumulators von etwas grösserer Spannung unter Zuhilfenahme eines Vorschaltwiderstandes erreicht werden kann, so beträgt der Spannungsabfall

zwischen der ersten und zweiten Klemme der Walze genau 0,1 Volt, und zwischen dem Rädchen und der zweiten Klemme lässt sich der Spannungsabfall bis auf 0,00001 Volt genau reguliren, da die Walze in 1000 Theilstriche getheilt ist und sich bis $1/1000$ abschätzen lässt. Schaltet man hinter die Walze durch Drehung der Kurbel noch n von den 9 Widerständen auf K gegen die zu messende Zelle, so lassen sich durch blosse Drehung der Kurbel und der Walze alle Spannungen von 0,00001—1 Volt abschalten und direct ablesen. Sind Spannungen von 1—2 Volt zu messen, so wird Z zwischen W und K geschaltet. Will man noch genauer messen, so kann man den Widerstand Z 190- oder 1900 mal so gross machen als der Widerstand der Walze ist, dann ist allerdings der Messbereich, der ohne Umschaltung zur Verfügung steht, auch nur bis 0,1 bez. 0,01 Volt, die Empfindlichkeit aber 10 resp. 100 mal so gross.

Es ergab sich, dass die elektromotorische Kraft der Zelle in ziemlich erheblichem Maasse mit der Temperatur variierte. Bei 20° war, wenn ein Gemisch von gleichen Theilen Wasserstoff und Kohlensäure die Zelle passirte, die Spannung 0,3985 Volt, während oben auf Grund gewisser Annahmen die elektromotorische Kraft zu 0,3953 Volt berechnet worden war. Dabei lag dieser Berechnung nur zu Grunde die Kenntniss der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser, die der Leitfähigkeit der rein wässerigen Lösung von Kohlensäure und die der Löslichkeit der Salze in Wasser. Eine Unsicherheit der Berechnung brachte nur der Mangel an Kenntniss des Dissociationszustandes und der wirksamen Masse der Ionen in concentrirten Lösungen. Die nahe Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen zeigt, dass die Annahmen hierüber richtig waren. Man kann aus den gemessenen Zahlen die wirksamen Massen der H^- und HCO_3^- -Ionen berechnen und erhält, wenn man die Annahme macht, dass die wirksame Menge der H^- -Ionen in der Salzsäurelösung eben so gross ist wie die der HCO_3^- -Ionen in der Bicarbonatlösung, für beide den Werth 0,213. Da die Gesamtconcentration der Salzsäure und des Bicarbonats nur 0,12 ist, so zeigt sich, dass die Gegenwart des Kochsalzes in den damit gesättigten Lösungen die wirksame Masse der Ionen bedeutend grösser gemacht hat, als ihre Concentration. Nur in sehr verdünnten Lösungen ist die wirksame Masse der Concentration gleich, durch die Gegenwart von fremden Salzen kann sie sehr erheblich verstärkt werden. (Vgl. S. 387.)

Eine elektromotorische Kraft von 0,3985 Volt wird gewonnen, wenn aus Salzsäure und Bicarbonat Kochsalz und Bicarbonat entsteht. Man würde auch nur dieselbe Spannung brauchen, wenn man Kochsalz elektrolytisch zersetzt. Es muss aber dabei, ähnlich wie es Hempel¹⁵⁾ vorgeschlagen hat, an die Kathode Kohlensäure geleitet werden, um das primär entstandene Ätznatron in Bicarbonat zu verwandeln. Der Wasserstoff, der daneben an der Kathode frei wird, müsste an die Anode geleitet werden, um das dort primär entstandene Chlor in Chlorwasserstoff zu verwandeln und so depolarisirend zu wirken. Für die praktische Verwendung würde ein solches Verfahren, wiewohl es nur 0,4 Volt Spannung erfordert, gegenüber 2,2 Volt Minimalspannung bei der Bildung von freiem Chlor und freier Natronlauge, kaum in Betracht kommen, da die Depolarisation durch Gase äusserst langsam erfolgt und somit nur kleine Ströme gestattet, wenn man nicht der Kathode eine sehr grosse Oberfläche geben kann. Jedenfalls ist das Verfahren im kleinen Maassstabe durchführbar.

Es müsste zur Umwandlung eines Moleküls Chlornatrium in Salzsäure und Bicarbonat ein Strom von 96 540 Amp.-Sec. aufgewandt werden. Da die Spannung 0,3985 Volt beträgt, so ist die aufzuwendende elektrische Energie: $0,3985 \cdot 96\,540$ Watt-Sec. = 38472 Joule = 52,27 PS.-Sec. Oben (S. 407) hatten wir auf ganz anderem Wege die in Form mechanischer Energie aufzuwendende Arbeit zur Zerlegung eines Grammmoleküls Chlornatriums zu 38180 Joule bez. 51,88 PS-Sec. berechnet. Auch hier ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den auf ganz verschiedenen Grundlagen erlangten Werthen.

7. Obwohl die Kenntniss der Wärmetonung einer Reaction nicht ausreicht, die elektromotorische Kraft, die dabei gewonnen wird, fehlerfrei zu bestimmen, wird ihre Kenntniss zusammen mit der der elektromotorischen Kraft selbst für die Beurtheilung der Abhängigkeit einer Reaction von der Temperatur von Wichtigkeit. Wenn die Reaction zwischen der Salzsäure und dem Bicarbonat ohne Stromlieferung erfolgt, werden, wie wir gesehen haben, für jedes Grammmolekül 4020 cal. aus der Umgebung aufgenommen, bei der Reaction erfolgt also eine entsprechende Abkühlung. Wenn aber die Reaction unter Stromlieferung erfolgt, so wird auch noch für die Bildung der elektrischen Energie

¹⁵⁾ Ueber die directe Gewinnung von krystallisirter Soda und Chlor aus Kochsalz mittels des elektrischen Stromes. Ber. der d. chem. Ges. **22**, 2475 (1889).

Wärme verbraucht; denn den Strom, welchen wir dabei gewinnen, können wir ausserhalb des Elementes, indem wir ihn z. B. durch einen dünnen Draht gehen lassen, in Wärme verwandeln. Diese Wärme muss dem arbeitenden Element entzogen worden sein. Das Element arbeitet also mit noch stärkerem Wärmeverbrauch als die Reaction mit sich bringt. Nun gilt das Gesetz, dass jeder Vorgang, der Wärme verbraucht, um so leichter erfolgt, je höher die Temperatur ist. Ein Analogon bietet die Verdampfung, die ja auch, weil sie unter Wärmeverbrauch stattfindet, bei höherer Temperatur leichter von Statten geht als bei niedriger. Wenn ein Vorgang Elektricität liefert und dabei Wärme verbraucht, so ist die von ihm gelieferte elektrische Energie um so grösser, je höher die Temperatur ist. Das wird ausgedrückt durch die Gleichung von Helmholtz:

$$Q - A = - T \frac{dA}{dT}$$

Darin bedeutet Q die Wärmemenge, welche der Process entwickeln würde, wenn er ohne Stromerzeugung erfolgt, A die der erzeugten Elektricität äquivalente Wärmemenge, T die absolute Temperatur d. i. die Temperatur in Celsiusgraden vermehrt um 273 und $\frac{dA}{dT}$ die Zunahme der Elektricitätsproduktion, wenn die Temperatur um einen Grad steigt. Statt in Wärmemaass können wir diese Beziehung auch in elektrischem Maass, in Spannungen ausdrücken. Bezeichnen wir mit U die Spannung, welche mit 96 540 Coulombs multipliziert die der Wärmemenge Q äquivalente Elektricitätsmenge ergibt, so ist

$$U = \frac{Q}{96\,540 \cdot 0,241} = \frac{Q}{23\,267},$$

wobei vorausgesetzt ist, dass Q die bei dem Umsatz eines Grammäquivalents frei gewordene Wärmemenge ist.

Es ist dann

$$U - E = - T \frac{dE}{dT},$$

wo E die elektromotorische Kraft und $\frac{dE}{dT}$ ihre Zunahme bei der Temperatursteigerung um einen Grad ist. In unserem Falle ist Q wie oben S. 385 bestimmt wurde $- 4020$ cal., also $U = - \frac{4020}{23\,267} = - 0,1728$ Volt. E ist bei 20° , wie wir oben gesehen haben, 0,3985, $T = 273 + 20 = 293$. Mithin ist:

$$-\frac{dE}{dT} = \frac{U - E}{T} = - \frac{0,1728 - 0,3985}{293} = - \frac{0,5713}{293}$$

$$-\frac{dE}{dT} = \frac{0,5713}{293} = 0,00195.$$

Die elektromotorische Kraft der Reaction zwischen Salzsäure und Bicarbonat muss also

bei Zunahme der Temperatur steigen. Da die elektromotorische Kraft ein Maass der Energie der chemischen Reaction ist, auch wenn diese nicht in einem Element, sondern in einem Reagensglas stattfindet, so muss auch die Energie der Einwirkung von Salzsäure auf Bicarbonat bei höherer Temperatur grösser sein als bei niedriger. Das lehrt schon der Augenschein und es sagt uns das auch das chemische Gefühl, dass eine Verbindung wie das Bicarbonat, die sich bei höherer Temperatur von selbst zersetzt, auch unter dem Einfluss von Salzsäure sich bei höherer Temperatur leichter zersetzen wird als bei niedriger. Dass in der That die elektromotorische Kraft mit der Temperatur sehr stark steigt, ergiebt die folgende Tabelle.

Temperatur	Elektrom. Kraft	% Kohlensäure
16,5°	0,38185	66,21
20,4	0,38485	
22,3	0,38725	
25,7	0,4047	
27,3	0,4137	44,75
28,7	0,4155	
29,5	0,41745	
31,0	0,43058	
32,5	0,43375	
35,3	0,4426	

In Übereinstimmung mit der Theorie ergiebt sich also, dass die elektromotorische Kraft mit zunehmender Temperatur steigt. Leider blieb bei diesen Versuchen die Zusammensetzung des Gasgemisches nicht constant. Wir können aus dem ersten und fünften Versuch, bei denen die Zusammensetzung bestimmt wurde, die elektromotorische Kraft des Elementes berechnen, wenn 50 Proc. Kohlensäure in dem Gasgemisch gewesen wäre. Es hätte sich dann die elektromotorische Kraft bei $16,5^\circ$ erhöht auf 0,3889, dagegen hätte sich die elektromotorische Kraft bei $26,3$ erniedrigt auf 0,4110. Die Differenz beider elektromotorischen Kräfte ist also 0,0221 für $10,8^\circ$, d. h. für einen Grad 0,00205, während oben der berechnete Werth 0,001925 ist. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der vielen Fehlerquellen bei der Bestimmung sehr befriedigend.

8. Es ist somit die freie Energie der Reaction zwischen Salzsäure und Bicarbonat im elektrischen Maass zu 0,3985 Volt bestimmt worden. Bei der Bildung von 1 Gramm-molecul festem Chlornatrium aus festem Bicarbonat und Salzsäure in etwa $\frac{1}{10}$ N.-Lösung, während die Kohlensäure mit einem Partialdruck von 380 mm entweicht, werden somit $0,3985 \cdot 96\,540 = 38\,472$ Watt-Sec. frei, das giebt im mechanischen Maass 38 472 . 0,102

= 3924 kg-m. Diese Grössen stellen die freie Energie dar, die das System Salzsäure + Bicarbonat mehr enthält als das System Kochsalz + Kohlensäure + Wasser. Man kann mit der freien Energie ebenso rechnen, wie mit der Wärmetönung. Kennt man die freie Energie der Stoffe, die an einer Reaction theilnehmen, so kann man die freie Energie der ganzen Reaction berechnen. Umgekehrt kann man aus der freien Energie der Reaction die freie Energie einer bestimmten Verbindung berechnen, wenn man die der übrigen Verbindungen kennt, die an der Reaction theilnehmen. Würde man die Energie kennen, die frei wird, wenn sich Chlornatrium, Wasser, Salzsäure, Kohlensäure und Bicarbonat aus den Elementen bilden, so würde man die freie Energie unserer Reaction berechnen können. Nur ist dabei zu berücksichtigen, dass die freie Energie der gelösten und gasförmigen Stoffe in weit stärkerem Maasse von ihrer Verdünnung abhängt als die Wärmetönung.

Die bei der Bildung der chemischen Verbindungen frei werdende Energie ist nur in sehr beschränktem Maasse bekannt, wiewohl die Mittel zu ihrer Bestimmung in vielen Fällen vorhanden sind. Van't Hoff¹⁶⁾ bezeichnet es als eine der wichtigsten Aufgaben, die freien Bildungsenergien der wichtigsten Verbindungen zu bestimmen.

In unserem Falle lassen sich wenigstens angenähert die freien Bildungsenergien ermitteln. Die Bildungsenergie der Salzsäure lässt sich aus der zur Zersetzung einer Salzsäurelösung nötigen Spannung, oder aus der elektromotorischen Kraft einer Chlorknallgas-kette berechnen. Wenn die Lösung für Wasserstoff- und Chlorionen normal ist, ist diese elektromotorische Kraft resp. die Zersetzungsspannung nach den Berechnungen von Wilsmore¹⁷⁾ 1,417 Volt. Wenn aber die Concentration verschieden ist, ändert sich auch die elektromotorische Kraft, sie ist grösser, wenn die Concentration der Ionen kleiner ist als in normaler Lösung. In der mit Kochsalz gesättigten 0,12 normalen Chlorwasserstofflösung ist die Concentration der Chlorionen ungefähr 2 normal. Die active Masse der Wasserstoffionen hatten wir oben S. 405 zu 0,2 normal geschätzt. Es ergiebt sich daraus die Zersetzungsspannung des Chlorwasserstoffs in dieser Lösung zu:

$$1,417 - 0,058 \log 2 - 0,058 \log 0,2 = 1,441 \text{ Volt.}$$

¹⁶⁾ Über die Entwicklung der exacten Naturwissenschaften im 19: Jahrhundert. Vortrag gehalten in der Naturforschervers. zu Aachen 17. 9. 1900. Naturw. Rundsch. **15**, 562 (1900).

¹⁷⁾ Wilsmore, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 317 (1900).

Die freie Energie, welche aufzuwenden ist, um ein Gramm-molekül Chlorwasserstoff in dieser Lösung zu zersetzen, ist sonach $1,441 \cdot 96540 \text{ Volt Coulombs} = 139110 \text{ Watt-Secunden oder Joule}$. Ebenso gross ist die freie Bildungsenergie der Salzsäure unter diesen Bedingungen.

Das Chlornatrium ist unter den gewählten Bedingungen als fester Körper vorhanden. Seine Bildungsenergie ist aus der Zersetzungsspannung einer gesättigten Lösung von Kochsalz zu berechnen. Von Bodländer¹⁸⁾ ist die Spannung, die nötig ist, um Natrium aus einer normalen Lösung von Natriumionen zu 2,80 Volt berechnet worden, während Wilsmore¹⁷⁾ den Werth 2,82 findet. Setzen wir diesen Werth ein, so ergiebt sich als die Zersetzungsspannung der gesättigten Chlornatriumlösung

$$E_{\text{NaCl}} = E_{\text{Na}} + E_{\text{Cl}} - 0,116 \log p.$$

E_{Na} ist 2,82, E_{Cl} nach Wilsmore 1,417, p ist die Menge der in der wässerigen gesättigten Lösung vorhandenen Natriumionen oder Chlorionen, bez. deren wirksame Masse in Normalitäten gemessen. Setzen wir sie angenähert = 2, so erhalten wir als die Zersetzungsspannung des festen Chlornatriums $E_{\text{NaCl}} = 2,82 + 1,417 - 0,116 \log 2 = 4,202 \text{ Volt}$.

Die freie Bildungsenergie von einem Gramm-molekül Chlornatrium ist somit $4,202 \cdot 96540 \text{ Volt-Coulombs} = 405660 \text{ Joule}$.

Die freie Bildungsenergie des Wassers ergiebt sich aus der elektromotorischen Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette. Diese ist nach Wilsmore 1,119 Volt, woraus sich die bei der Bildung eines Moleküls Wasser entbundene freie Energie zu $1,119 \cdot 2 \cdot 96540 \text{ Coulombs} = 216060 \text{ Joule}$ berechnet.

Es ist bisher noch nicht möglich gewesen, genau die freie Energie der Bildung von Kohlendioxyd aus Kohlenstoff und Sauerstoff zu bestimmen. Aus dem Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff, welches Deville bestimmt hat, einerseits, aus dem zwischen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Kohlenstoff, welches Boudouard¹⁹⁾ bestimmt hat, andererseits, berechnet aber Nernst²⁰⁾ mit einiger Annäherung, dass die freie Bildungsenergie des Kohlendioxyds der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd ungefähr gleich sei. Wenn wir die letztere statt in Calorien in Joule messen, erhalten wir für die Bildungsenergie des Kohlendioxyds 406 000 Joule.

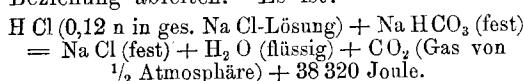
Die freie Bildungsenergie des festen Natriumbicarbonats ist noch nicht bestimmt.

¹⁸⁾ Zeitschr. physikal. Chemie **27**, 61 (1898).

¹⁹⁾ Compt. rend. **128**, 842, 1899.

²⁰⁾ Théoretische Chemie. III. Aufl., S. 639 (1900).

Wir können sie aus der von uns festgestellten Beziehung ableiten. Es ist:



Es werden bei dem Prozess gewonnen die freien Bildungsenergien von

$$\begin{aligned}\text{Na Cl} &= 405\ 660 \\ \text{H}_2\text{O} &= 216\ 060 \\ \text{CO}_2 &= 406\ 000 \\ &1\ 027\ 720 \text{ Joule.}\end{aligned}$$

Da aber im Ganzen nur 38 320 Joule gewonnen werden, so muss die Differenz $1\ 027\ 720 - 38\ 320 = 989\ 400$ Joule nötig sein, um die Salzsäure und das Bicarbonat in die Elemente zu zerlegen. Für den ersten Zweck werden 139 110 Joule erfordert; die zur Zerlegung des Natriumbicarbonats aufzuwendende freie Energie muss demnach sein $989\ 400 - 139\ 110 = 850\ 290$ Joule.

Ein Vergleich der in Joule gemessenen Bildungswärmen mit den freien Bildungsenergien ergibt, dass beide Größen einander wohl nahe stehen, aber sich nicht gleich sind:

	Bildungswärme Joule	Freie Energie Joule
H Cl verdünnt	164 000	139 110
H ₂ O flüssig	286 000	216 060
CO ₂ Gas	406 000	406 000
Na Cl fest	408 000	405 660
Na HCO ₃ fest	962 000	850 290

Die Unterschiede bedingen, dass die Werthe

$\text{Na Cl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} - (\text{Na HCO}_3 + \text{H Cl})$ bei den Bildungswärmen negativ sind, $- 26\ 000$ Joule, dass sie bei den freien Bildungsenergien aber positiv sind, $+ 38\ 320$ Joule.

Würden wir für das Natriumbicarbonat ebenso wie für die übrigen Verbindungen die freie Bildungsenergie gekannt haben, so hätten wir die Möglichkeit der Reaction zwischen unseren Verbindungen und die freie Energie des Prozesses richtig voraussagen können, während die Bildungswärmen auf eine falsche Fährte führen.

Eine Kenntniss der freien Bildungsenergien aller Verbindungen ist deshalb so wichtig, weil sie uns erst gestattet, die Möglichkeit aller Reactionen voraus zu berechnen. Sie ermöglicht uns ferner, die Bedingungen, namentlich der Concentration und des Druckes, aber auch der Temperatur vorauszubestimmen, unter denen eine sonst nicht mögliche Reaction doch erfolgt, oder unter denen sie am besten erfolgt, und sie ermöglicht auch, das Minimum an mechanischer Arbeit zu berechnen, welches man braucht, um solche Reactionen mit Hülfe von äusserem Druck oder von Elektricität herbeizuführen. Es ist

deshalb auch für die chemische Technologie und für die chemische Industrie die Kenntniss dieser Größen und vor Allem die Kenntniss der Kunst mit diesen Größen zu rechnen von grösster Bedeutung.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Es ist die freie Energie der Reaction: $\text{H Cl} + \text{Na HCO}_3 = \text{Na Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ auf zwei verschiedenen Wegen berechnet und elektrometrisch gemessen worden.
2. Auch die Wärmetönung der Reaction ist gemessen worden.
3. Aus der negativen Wärmetönung und der positiven freien Energie ergab sich der Temperaturkoeffizient der letzteren, der mit dem gefundenen gut übereinstimmt.
4. Es ist die Löslichkeit des Natriumbicarbonats in Chlornatriumlösungen bestimmt worden.
5. Aus diesen Messungen und den elektrometrischen Messungen ergab sich übereinstimmend, dass in concentrirten Salzlösungen die Concentration der Ionen kein genaues Maass für ihre relative active Masse ist und dass diese vielmals grösser sein kann als jene.
6. Die freie Bildungsenergie einiger Verbindungen ist berechnet worden.

Die Salpetersäure-Apparate von Guttmann-Rohrmann und Dr. F. Valentiner.

Eine vergleichende Studie.
Von Oscar Guttmann-London.

Es ist bekannt, dass gegenwärtig zwei Systeme für die Erzeugung von Salpetersäure in den Vordergrund getreten sind: das von Guttmann-Rohrmann und das von Dr. F. Valentiner. Gewisse Beschreibungen des Valentiner'schen Apparates, sowie der Bericht über öffentliche Versuche in Plagwitz unter der Leitung des Erfinders, welche in Fachblättern veröffentlicht wurden, scheinen nicht gebührend gewürdigt worden zu sein.

Es wird daher ein sorgfältiger Vergleich der beiden Apparate, ausschliesslich auf Grund von wohl festgestellten Daten, gewiss willkommen sein.

Für diejenigen, welche nicht gerne durch Zahlen und Beschreibungen zu den Schlussfolgerungen kommen wollen, sei hiermit das Resultat der Arbeit zuerst angeführt, statt wie sonst am Schlusse.

1. Die Arbeitszeit ist bei beiden Apparaten innerhalb praktischer Grenzen die gleiche. Sie kann bei beiden ohne Nachtheil nicht unter eine gewisse Grenze bemessen werden.