

## 142. Julius Thomsen: Ueber die Wärmeentwicklung bei der Schwefelsäure in Wasser.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Obgleich die Untersuchung über die Reaction der Schwefelsäure auf Wasser einem Abschnitt meiner thermochemischen Untersuchungen angehört, dessen Publication erst nach einiger Zeit stattfinden kann, glaube ich doch die Resultate dieser speciellen Untersuchung mittheilen zu müssen, um anderen Forschern, die sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigen, die Mühe dieser Untersuchung zu ersparen.

Ueber die Wärmeentwicklung bei der Reaction von Schwefelsäure auf Wasser sind schon mehrfach Versuche angestellt, wie von Hess, Abria, Favre und Silbermann und selbst habe ich im Jahre 1853 (Pogg. Annal. Bd. 90) einige Versuche über diesen Gegenstand veröffentlicht. Die Mehrzahl dieser Untersuchungen besitzen aber nicht die Genauigkeit, welche auf dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft wünschenswerth ist. Da diese Reaction aber für mathematische Untersuchungen über die chemischen Wirkungen nach unbestimmten Proportionen ein geeignetes Feld darbieten, habe ich nicht die Mühe gespart, durch eine Reihe von sorgfältig ausgeführten Versuchen das Material für eine solche Untersuchung zu liefern. In den Versuchen von Favre und Silbermann, die auf eine besondere Genauigkeit der Resultate Anspruch machen, sind die verwendeten Quantitäten gar zu gering, um ein genaues Resultat geben zu können. Ich habe dagegen in allen Versuchen, durch welche grosse Zahlen bestimmt werden sollten, stets für jeden Versuch ein ganzes Aequivalent Schwefelsäure (49 Grm. Hydrat) verwendet, etwa das Hundertfache der von den genannten Forschern verwendeten Menge.

Indem ich in der später folgenden Publication meiner Arbeiten alle Einzelheiten der Versuche mittheilen werde, beschränke ich mich hier darauf, den allgemeinen Gang der Untersuchung anzudeuten. In der ersten Gruppe von Versuchen sind Hydrate, welche 1, 2, 3, 4, 6, 10, 20 und 50 Molecüle Wasser enthielten, mit der an 100 Molecülen fehlenden Wassermenge verdünnt ( $\text{SH}_2^z, \text{H}_2^{100-z}$ ). Alle diese Hydrate wurden mit der grössten Genauigkeit bestimmt, so dass ein Fehler von 1 Promille in der Grösse ihrer Molecularzahl kaum stattfindet.

Bei den Versuchen selbst habe ich jede zur Erzielung eines genauen Resultats nöthige Rücksicht genommen, und bei der Berechnung der Versuche ist die specifische Wärme der Lösungen berücksichtigt. Die Resultate sind die folgenden in ganzen Zahlen ohne Abkürzung.

Tafel I.

$\alpha$	$(\dot{S}\dot{H}_2^\alpha, \dot{H}_2^{100-\alpha})$
1	16850 <sup>c</sup>
2	10578
3	7486
4	5742
6	3768
10	1910
20	602
50	174

Die zweite Gruppe von Versuchen haben den Zweck, die Wärmeentwicklung zu bestimmen, welche bei der Mischung von stark verdünnter Schwefelsäure mit Wasser entsteht. Die Säure wurde jedesmal mit ebensoviel Wasser gemischt, als sie schon enthielt. Die Versuche entsprechen demnach der allgemeinen Formel  $(S\dot{H}_2^\alpha, \dot{H}_2^\alpha)$  und reihen sich direct an die Versuche der ersten Gruppen an, deren letztes Glied für  $\alpha = 50$  auch der letzten Formel angehört. Die Versuche gehen bis zu einer Verdünnung mit 1600 Molecülen Wasser, indem  $\alpha$  successiv gleich 100, 200, 400 und 800 ist. Die Resultate sind die folgenden:

Tafel II.

$\alpha$	$(\dot{S}\dot{H}_2^\alpha, \dot{H}_2^\alpha)$
50	174 <sup>c</sup>
100	206
200	248
400	328
800	216

Da das Molecularvolumen der verdünnten Säure mit der Verdünnung wächst, konnte in diesen Versuchen nur eine geringere Menge Schwefelsäure verwendet werden, nämlich respective  $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{5}$  Aequivalent. Es war deshalb nothwendig, zur genauen Bestimmung dieser kleinen Zahlen eine genaue Bestimmung aller Constanten des Calorimeters und des Thermometers zu haben, was durch eine zahlreiche Anzahl von Versuchen, in welchen Wasser mit Wasser gemischt wurde, sich erreichen liess.

Aus den in diesen beiden Tafeln enthaltenen Zahlen berechnet man nun leicht die Wärmeentwicklung, welche durch Vermischen eines Molecüls Schwefelsäurehydrats mit Wasser in steigender Menge hervortritt. Es ist nämlich

$$\langle \dot{S}\dot{H}_2, \dot{H}_2^\alpha \rangle = \langle \dot{S}\dot{H}_2, \dot{H}_2^{100} \rangle - \langle \dot{S}\dot{H}_2^\alpha, \dot{H}_2^{100-\alpha} \rangle$$

wodurch sich die Werthe der Reaction für  $\alpha$  von 1 bis 100 aus der Tafel I. berechnen, während durch Addition der Zahlen der Tafel II. die übrigen Werthe für  $\alpha = 200$  bis  $\alpha = 1600$  erhalten werden. Die Resultate sind in der folgenden Tafel enthalten:

Tafel III.

$\alpha$	( $\text{S O}_2 \text{ H}_2, \alpha \text{ H}_2 \text{ O}$ )
1	6272°
2	9364
3	11108
5	13082
9	14940
19	16248
49	16676
99	16850
199	17056
499	17304
799	17632
1599	17848

Die Wärmeentwicklung bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser steigt demnach anfangs sehr rasch; das erste Molecül Wasser entwickelt etwa  $\frac{1}{3}$ , die zwei ersten Molecüle zusammen etwa  $\frac{1}{2}$  der ganzen Wärmemenge, welche ein Molecül Schwefelsäurehydrat bei sehr starker Verdünnung zu entwickeln im Stande ist. Ferner zeigen die Zahlen, dass die Wärmeentwicklung bis zu 1600 Molecülen Wasser steigt, und es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass sie erst bei einer unendlich grossen Wassermenge ein Maximum erreicht.

In *Compt. rend.* L. 1150 haben Favre und Quailard eine Untersuchung über denselben Gegenstand veröffentlicht. Die Versuche gehen bis zu 60 Molecülen Wasser, und sind mit dem Quecksilbercalorimeter angestellt. Die Resultate sind durchgehend 4—5 Procent zu hoch, was wahrscheinlich seinen Grund in der Ungenauigkeit der Angaben des Quecksilbercalorimeters hat (siehe meine Mittheilung in diesen Berichten 1869 S. 701).

In einer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand im Jahre 1853 (*Pogg. Annal.* Bd. 90 S. 274) habe ich auf theoretischem Wege das Gesetz der Wärmeentwicklung beim Mischen von Schwefelsäure und Wasser entwickelt, und gelang damals zur Formel

$$R_w = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} C,$$

welche die Wärmemenge ausdrückt, welche ein Molecül Schwefelsäurehydrat beim Vermischen mit  $\alpha$  Molecülen Wasser entwickelt, indem

$\beta$  und C constante Grössen sind. Die Uebereinstimmung der aus der Formel abgeleiteten Werthe mit denjenigen der damals bekannten Versuche, welche nur 1's zu 10 Molecülen Wasser sich erstreckten, war sehr befriedigend.

Ich habe nun auf Grundlage meiner neuen Bestimmungen die Berechnung der Constanten der Formel nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeführt, indem ich für diese Berechnung die 4 ersten Werthe der Tafel III. benutzt habe. Das Resultat dieser Berechnung ist

$$C = 17994^{\circ}$$

$$\beta = 1,8615.$$

Die Grösse C ist die Wärmeentwicklung, welche für  $\alpha = \infty$  oder unendlicher Verdünnung eines Molecüls Schwefelsäure mit Wasser eintreten würde. Aus der Tafel III. ergibt sich für  $\alpha = 1599$  der Werth 17848 $^{\circ}$ . Diese bedeutende Annäherung verdient Aufmerksamkeit, weil die grösste für die Berechnung benutzte Zahl 13082 $^{\circ}$  ist, nämlich für  $\alpha = 5$ .

Berechnet man nun nach der Formel

$$R_{\alpha} = \frac{\alpha}{\alpha + 1,8615} 17994^{\circ}$$

die den Versuchen entsprechenden Werthe, so erhält man die in der folgenden Tafel enthaltenen Werthe:

Tafel IV.

$\alpha$	$\ddot{S}H_2, \alpha H_2$		
	Formel	Versuch	Differenz
1	6288 $^{\circ}$	6272 $^{\circ}$	- 16 $^{\circ}$
2	9320	9364	+ 44
3	11104	11108	+ 4
5	13112	13082	- 30
9	14910	14940	+ 30
19	16388	16248	- 140
49	17336	16676	- 660
99	17662	16850	- 812
199	17828	17056	- 772
399	17912	17304	- 608
799	17956	17632	- 324
1599	17980	17848	- 132
$\infty$	17994	—	—

Wie man sich erinnern wird, sind für die Berechnung der Constanten der Formel nur die 4 ersten Zahlen für  $\alpha = 1, 2, 3, 5$  be-

nutzt worden, dennoch ist die Formel ein getreuer Ausdruck für die Reaction bis  $\alpha = 9$ , denn für diesen Werth beträgt die Abweichung nur 2 Promille. Bei der stärkeren Verdünnung treten aber Abweichungen hervor, die für  $\alpha = 99$  ihr Maximum erreichen und erst für  $\alpha = \infty$  wieder zu verschwinden scheinen. Es zeigt dieses, dass bei der stärkeren Verdünnung andere Wirkungen, als diejenigen, welche als Grundlage für die Berechnung der Formel gedient haben, einen Einfluss auf das Resultat ausüben, während bei der schwächeren Verdünnung diese unbekanntenen Wirkungen als verschwindend zu betrachten sind.

Hr. C. Marignac hat vor Kurzem in *Archives des sciences publiques et naturelles* V. 36 p. 326 einige Versuche über die beim Mischen von Wasser mit stark verdünnter Schwefelsäure eintretende Wärmeentwicklung bestimmt. Diese Versuche entsprechen im Ganzen meinen in Tafel II. mitgetheilten Versuchen; dass die von Hrn. Marignac gefundenen Werthe nicht ganz mit den meinigen übereinstimmen bei der sehr starken Verdünnung ( $\frac{1}{810}$ ), ist von weniger Bedeutung, weil Hr. M. seine Versuche nur als vorläufige betrachtet.

Wenn die oben angeführte Formel, die ein genauer Ausdruck für die Reaction der Schwefelsäure im Intervall von 0 bis 10 Molecülen Wasser, auch für das Intervall von 9 bis  $-1$  Molecül, d. i. für die Reaction des Schwefelsäureanhydrids auf ein Molecül Wasser, gültig wäre, dann liesse sich die bei der Lösung von Schwefelsäureanhydrid in Wasser entstehende Wärmeentwicklung berechnen. Für  $\alpha = -1$  giebt nämlich die Formel  $-20887^\circ$ , was demnach die Zersetzung des Schwefelsäurehydrats in Anhydrid und Wasser entspricht. Addirt man ferner zur Grösse

$$(S O_3, H_2 O) = 20887^\circ$$

den Werth der Formel für  $\alpha = \infty$ , oder

$$(S O_4 H_2, Aq) = 17994^\circ,$$

dann erhält man für die Wärmeentwicklung für die Mischung des Schwefelsäureanhydrids mit einer unendlich grossen Menge Wassers

$$(S O_3, Aq) = 38881^\circ.$$

Ein im Jahre 1840 von Hess angestellter Versuch (Pogg. Ann L.) hat den Werth  $40400^\circ$  gegeben, und Berthelot schätzt den Werth (Bull. soc. chim. XIII) zu  $36000 - 40000^\circ$ . Der berechnete Werth  $38881^\circ$  stimmt demnach recht gut mit diesen Zahlen. Als ich vor einigen Jahren die vorliegenden Untersuchungen über das Verhalten der Schwefelsäure zum Wasser anstellte, war es meine Absicht auch diese Grösse zu bestimmen; eine genaue Bestimmung dieser Zahl bot mir aber bedeutende Schwierigkeiten dar, so dass ich sie auf eine fernere Zeit aufgeschoben habe, weil mir an einer absoluten, und nicht an einer approximativen Bestimmung gelegen war.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Mai 1870.