

309. A. Potilitzin: Ueber das Verhältniss zwischen den Bildungswärmen der Salze und den Anfangsgeschwindigkeiten ihrer Bildung.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Grund einer Zusammenstellung thermochemischer Daten mit den Reactionen der Ersetzung und der doppelten Umsetzung habe ich vor einigen Jahren folgende Sätze ausgesprochen:

1. Die thermischen Zahlen, welche für verschiedene Paare der Elemente einzeln (in Abwesenheit anderer Körper) erhalten werden, erlauben nur die Richtung der zwischen diesen Elementen verlaufenden, vorwaltenden Reaction vorauszusehen, wenn mehrere derselben gleichzeitig auf einander einwirken; sie lassen aber nicht vorhersagen, in welcher Richtung die Reaction zwischen den Elementen ausschliesslich verlaufen und wann sie gar nicht vor sich gehen wird.

2. Die Wärmemenge, welche sie bei der Einwirkung eines Körperpaares in Gegenwart anderer auch umsetzungsfähiger Körper entwickelt, ist der ganzen Arbeit der Verwandtschaft dieses Körperpaares nicht äquivalent, da sich hierbei auf ihre Kosten noch andere Umsetzungen (Verbindungen, Zersetzungen) vollziehen.

3. Die Bildungswärme der verschiedenen Körper, z. B. der Salze bei den doppelten Umsetzungen, ist bei den nämlichen übrigen Bedingungen proportional der Salzmenge, welche in den ersten 5—10 Minuten entsteht, d. h. proportional der Anfangsgeschwindigkeit der Reaction¹⁾.

Zur Bestätigung dieser meiner Ansichten habe ich eine Reihe von Versuchen über die doppelten Umsetzungen zwischen den Halogenverbindungen des Silbers und der Metalle in wässrigen Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt²⁾. Diese Versuche zeigten, dass in keinem der im äquivalenten Verhältnisse genommenem Salzpaare, $\text{AgCl} + \text{RBr}$ und $\text{AgBr} + \text{RJ}$, die Reaction selbst in mehreren Tagen zu Ende geht, obgleich bei allen diesen Reactionen Wärme entwickelt wird. Dasselbe beobachtet man bei der Anwendung eines Systems aus äquivalenten Mengen $\text{AgNO}_3 + \text{RCl} + \text{RBr}$.

Wird fertiges Chlorsilber mit gleich concentrirten Lösungen der verschiedenen Metallbromide bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtabschluss während 3 Minuten geschüttelt und dann noch während 25 Minuten stehen gelassen, so beträgt die Menge des nach der

¹⁾ Diese Berichte XII, 2369 (Correspond.).

²⁾ Diese Berichte XVI, 3051, Ref.

Gleichung $\text{AgCl} + \text{RBr} = \text{AgBr} + \text{RCl}$ entstandenen Silberbromids in Procenten:

R =	Li	Na	K	Ca	Sr	Ba	Mg	Zn	Cd
Entstanden: AgBr in pCt.	95.05	95.34	93.44	94.36	94.83	95.17	95.21	93.74	84.79

Die Bildungswärme des Silberbromids aus Chlorsilber bei der Einwirkung der entsprechenden Metallbromide in wässrigen Lösungen nach der Gleichung $(\text{Ag}_2, \text{Cl}_2) + (\text{R}_2, \text{Br}_2) = \text{Ag}_2, \text{Br}_2 + \text{R}_2, \text{Cl}_2$ beträgt:

8.52	8.50	8.52	8.52	8.51	8.51	8.52	8.52	7.25.
------	------	------	------	------	------	------	------	-------

Diese Zahlen sind aus den thermochemischen Untersuchungen Thomsen's berechnet¹⁾. Die Berechnung der Bildungswärme des Silberbromids, welches bei der betreffenden Reaction entsteht, geschah nach der allgemein üblichen Methode. Um z. B. zu erfahren, welche Wärmemenge sich bei der Einwirkung von Natriumbromid auf Silberchlorid entwickelt, bildet man die Gleichung: $2\text{AgCl} + 2\text{NaBr} = 2\text{AgBr} + 2\text{NaCl} = (-58.76 - 171.16 + 45.40 + 193.02) = +8.50 \text{ Cal}$. Die eingeklammerten Zahlen zeigen die Bildungswärme der einzelnen in die Reaction eintretenden Salze aus den Elementen in wässrigen Lösungen; der Unterschied zwischen den Bildungswärmen der genommenen und der entstehenden Salze giebt die Wärmetönung der vollständigen Reaction, d. h. im Falle, dass 100 pCt. AgBr entstehen.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Silberbromids bei den Reactionen zwischen den ersten oben angeführten acht Salzpaaren variiren also zwischen 93.44 und 95.31 und die entsprechenden Wärmeentwickelungen zwischen 8.50 und 8.52. Die Geschwindigkeit der Bildung von AgBr auf Kosten des Cadmiumbromids ist 84.79 pCt., und die entsprechende Wärmeentwicklung ist hierbei auch geringer, nämlich 7.25 Cal. Dividirt man die Werthe der Bildungsgeschwindigkeiten des Silberbromids bei den betreffenden Reactionen (v') durch die entsprechenden Bildungswärmen (c'), so erhält man:

$$\frac{v'}{c'} = 11.15 \quad 11.19 \quad 10.96 \quad 11.07 \quad 11.14 \quad 11.18 \quad 11.17 \quad 11.00 \quad 11.69$$

Der Mittelwerth dieses Verhältnisses ist 11.17. Es ist also die Anfangsgeschwindigkeit der Bildung des Silberbromids bei den verschiedenen oben verzeichneten Reactionen in wässrigen Lösungen proportional den betreffenden Wärmeentwickelungen, was sich durch folgende einfache Gleichung:

$$\frac{v}{c} = 11.17 = \text{Const.}$$

ausdrücken lässt.

¹⁾ Thomsen, Thermochemische Untersuchung, Bd. III, S. 505 n. f.

Nimmt man anstatt des fertigen Silberchlorids ein System von äquivalenten Mengen der Salze $\text{AgNO}_3 + \text{RCl} + \text{RBr}$, schüttelt die Lösung während 5—10 Minuten und lässt sie dann noch einige Zeit stehen, so ist die hierbei gebildete Menge des Silberbromids etwas, wenn auch um ein Geringes, grösser, als unter den oben gegebenen Bedingungen; die Menge des Silberbromids beträgt hierbei für die Halogenverbindungen der Metalle Na, K, Mg, Sr, Ba, resp. 96.5 pCt., 95.1 pCt., 96.5 pCt., 95.4 pCt., 96.3 pCt. Die ganze bei diesen Reactionen entwickelte Wärmemenge ist grösser, als im vorhergehenden Falle. Würde z. B. nach der Gleichung $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{Br}_2$ nur Silberchlorid entstehen, so würden bei der Reaction 31.74 Cal. entwickelt werden, entstände dagegen nur Silberbromid aus der ganzen Menge des Silbernitrats unter denselben Bedingungen, so würde die Wärmeentwicklung 40.26 Cal. betragen. Da aber der Endzustand des Systems im gegebenen Momente durch den Kampf dieser beiden Reactionen bedingt ist, so wird derselbe von der Differenz der Bildungswärmen von AgCl und AgBr auf Kosten von AgNO_3 und von KCl und KBr abhängen. Es ist also die im ersten Moment der Reaction gebildete Menge des Silberbromids proportional der Differenz zwischen den erwähnten thermischen Zahlen: $40.26 - 31.74 = 8.52$. Diese Differenz ist also für das Kalium, sowie auch für die übrigen Metallhalogenverbindungen dieselbe, wie im vorhergehenden Falle, und es ist auch hier

$$\frac{v}{c} = \text{Const.}$$

Die absolute Grösse dieser Constante ist im Mittel 11.26, d. h. etwas grösser als im vorhergehenden Falle, was wohl der längeren Dauer des Durchschüttelns bei diesen Versuchen zuzuschreiben ist. Wie gesagt, wurden hier die Lösungen der Salze 5 und 10 Minuten durchgeschüttelt, während in den vorhergehenden Versuchen mit dem fertigen Silberchlorid dieses nur 3 Minuten dauerte. Ausserdem befand sich bei diesen Versuchen die Halogenverbindung des Silbers im frisch gefällten Zustande, in welchem seine Bildungswärme eine etwas andere ist, als die Bildungswärme des vorläufig gefällten Silberchlorids, welches in den vorhergehenden Versuchen angewandt wurde.

Ein ähnliches Verhältniss besteht zwischen den Bildungswärmen der kohlensauren Salze der alkalischen Erdmetalle und den Anfangsgeschwindigkeiten ihrer Bildung, wie es aus den Ergebnissen der Versuche von J. Bewad, welche im vorigen Jahre im Laboratorium der Warschauer Universität angefangen wurden und vor Kurzem im Journale der russischen chemischen Gesellschaft veröffentlicht worden sind, zu ersehen ist ¹⁾.

¹⁾ Das Referat dieser Arbeit siehe diese Berichte XVIII, 208.

Bei der Untersuchung der Einwirkung der kohlensauren Salze von Li, Na und K auf die Chloride der alkalischen Erdmetalle in sehr verdünnten Lösungen, beim Umschütteln und in der Kälte, hat Bewad gefunden: 1. dass die Reaction der doppelten Umsetzung zwischen äquivalenten Mengen der genannten Salze während eines Tages nicht zu Ende geht; 2. dass die Menge der in den ersten 5 Minuten entstandenen Carbonate von Ca, Sr und Ba, welche nach der Gleichung $R Cl_2 + R'_2 C O_3 = R C O_3 + 2 R' Cl$ entstehen, verschieden und um so grösser ist, je grösser die Atomgewichte der angewandten Metalle beider Reihen sind.

Um zu zeigen, in welchem Verhältnisse die Mengen der alkalischen Erdcarbonate, die sich in den ersten 5 Minuten unter den genannten Bedingungen bilden, zu ihren Bildungswärmen stehen, gebe ich unten in einer Tabelle die bezüglichen Daten. Die bei den Reactionen sich entwickelnden Wärmemengen sind, wie üblich, aus den Bildungswärmen der Salze aus den Elementen berechnet¹⁾, wobei alle Chloride in wässrigen Lösungen ($M_2, Cl_2, aq.$ oder $M'', Cl_2, aq.$) und alle Carbonate in wasserfreiem Zustande (M_2, C, O_3 oder M'', C, O_3) in Rechnung kamen, da für den grössten Theil der letzteren die thermischen Daten in wässriger Lösung unbekannt sind.

Ein Vergleich der Zahlen der II. und III. Columne zeigt, dass die Wärmemengen, welche sich bei der vollständigen Umwandlung der Chloride der alkalischen Erdmetalle in die entsprechenden Carbonate entwickeln könnten, den Quantitäten der Carbonate, welche sich in den ersten 5 Minuten bilden, d. h. den Anfangsgeschwindigkeiten der Reactionen proportional sind. Dividirt man die Anfangsgeschwindigkeiten der Bildung der Carbonate, $R'' C O_3$, durch die bei den Reactionen sich entwickelnden Wärmemengen, so erhält man als Quotienten die Zahlen 14.38, 14.67, 15.20, 14.14, 13.78, 12.42. Es ist also das Verhältniss der Anfangsgeschwindigkeiten (v) zu den entsprechenden Bildungswärmen der Salze (c) ein nahezu constantes, im Mittel 14.1, was sich, ähnlich wie die Resultate meiner Versuche über die Bildungsgeschwindigkeiten des Silberbromids, durch die einfache Gleichung

$$\frac{v}{c} = \text{Const.} = 14.1$$

ausdrücken lässt.

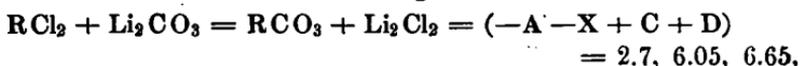
Kennt man die Anfangsgeschwindigkeiten, so kann man auf Grund dieser Gleichung die Bildungswärme des Carbonates irgend eines alkalischen Erdmetalls aus dem Chloride oder auch eines der in die Reaction eintretenden Salze berechnen. So ist z. B. die Bildungswärme des

¹⁾ Thomsen, Thermochem. Untersuch., Bd. III.

^{*)} Die Tabelle befindet sich umstehend auf Seite 1526.

I. Reaktionsgleichung	II. Bildungswärme der Carbonate	III. Die in den ersten 5 Minuten entstandenen Mengen der Carbonate, R"CO ₃ , in Procenten
$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{Cl}_2$	$= (-187.23 - 272.64 + 270.41 + 193.02) = + 3.56 \text{ Cal.}$	51.21
$\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{K}_2\text{Cl}_2$	$= (-187.23 - 281.09 + 270.41 + 202.34) = + 4.42 \text{ »}$	64.87
$\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{SrCO}_3 + \text{Na}_2\text{Cl}_2$	$= (-195.69 - 272.64 + 281.17 + 193.02) = + 5.86 \text{ »}$	89.40
$\text{SrCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{SrCO}_3 + \text{K}_2\text{Cl}_2$	$= (-195.69 - 281.09 + 281.17 + 202.34) = + 6.73 \text{ »}$	95.16
$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{Cl}_2$	$= (-196.81 - 272.64 + 283.42 + 193.02) = + 6.99 \text{ »}$	96.47
$\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{Cl}_2$	$= (-196.81 - 281.09 + 283.42 + 202.34) = + 7.86 \text{ »}$	97.57

Lithiumcarbonats bis jetzt unbekannt, während die Bildungswärme von Li_2Cl_2 204.50 beträgt. Die Anfangsgeschwindigkeiten der Bildung der alkalischen Erdmetallcarbonate nach der Gleichung $\text{RCl}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{RCO}_3 + \text{Li}_2\text{Cl}_2$ sind nach den Bestimmungen von J. Bewad für CaCO_3 38.1 pCt., für SrCO_3 85.31 pCt., für BaCO_3 93.82 pCt. Dividirt man diese Zahlen durch die Constante 14.1, so erhält man für die Bildungswärmen dieser Carbonate aus den Chloriden die Zahlen 2.70, 6.05, 6.65. Aus den Gleichungen:



in welchen die eingeklammerten Zeichen die Bildungswärmen der betreffenden in die Reactionen eintretenden Salze aus den Elementen bezeichnen, lässt sich leicht X, d. h. die Bildungswärme des Lithiumcarbonats aus den Elementen berechnen. Diese aus den drei verschiedenen, den drei Erdalkalicarbonaten entsprechenden Gleichungen berechnete Wärmemenge beträgt 284.98, 283.98 und 285.46, im Mittel also 294.80 Cal. Bis zu welchem Grade diese Zahl genau ist, müssen directe, calorimetrische Bestimmungen entscheiden.

Wie es aus den oben angeführten Daten zu ersehen ist, gilt also für das Verhältniss der Anfangsgeschwindigkeiten zu den Bildungswärmen der Körper das Gesetz der einfachen Proportionalität.

Eine solche Einfachheit dieses Verhältnisses wird aber nur in sehr verdünnten Lösungen und bei fortwährendem Umschütteln beobachtet. Im Ruhezustande werden die Erscheinungen der doppelten Umsetzung complicirter, in Folge der Ungleichartigkeit der Lösung in den verschiedenen Schichten, der ungleichen Diffusionsfähigkeit der verschiedenen Salze, sowie auch in Folge der verschiedenen Eigenschaften und Zustände des festen Körpers, auf welchen das gelöste Salz einwirkt und welcher bei dieser Einwirkung entsteht, wie z. B. bei der Einwirkung der Metallbromide auf das fertige Silberchlorid¹⁾.

Deshalb darf man Anfangsgeschwindigkeiten der Bildung verschiedener Salze nur bei Reactionen, welche unter ganz gleichartigen Bedingungen verlaufen, unter einander vergleichen. Diese Bedingungen müssen denjenigen nahe sein, welche man bei den calorimetrischen Bestimmungen der bei den doppelten Umsetzungen entwickelten Wärmemengen anwendet²⁾.

Warschau, Chemisches Universitätslaboratorium, Mai 1885,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 3053, Ref.

²⁾ Zugleich mit der sich bei den Reactionen entwickelnden Wärme wirken auf den Gang der doppelten Umsetzungen auch die Atomgewichte der angewandten Elemente, wie es theilweise aus den angeführten Zahlen zu sehen ist. Davon wird in einer anderen Abhandlung die Rede sein.