

Zur Kenntnis der Bildungswärme des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

von

R. Kremann und F. Kerschbaum.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß die relativ große Wärmetönung, die mit der Mischung von Schwefelsäure und Wasser verbunden ist, mit der Bildung der Schwefelsäurehydrate, von denen solche der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in fester Form bekannt sind,¹ in Zusammenhang zu bringen ist. Die Mischungswärme des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei zirka 18° wurde von Pfaundler auf indirektem Wege zu rund 69 Kal. pro 1 g ermittelt.²

Aus Versuchen des einen von uns gemeinsam mit R. Ehrlich geht hervor, daß die Hauptmenge des Hydrates $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Intervall 0° bis 130° zerfällt.

Es war nun anzunehmen, daß die Mischungswärmen um so kleinere Werte annehmen würden, bei je höherer Temperatur die Mischungswärme bestimmt würde, infolge des steigenden Zerfalles genannten Hydrates mit der Temperatur.

Nun hat die direkte Bestimmung der Mischungswärmen bei verschiedenen Temperaturen ihre Nachteile, da die Methode einmal durch den Siedepunkt des Wassers bei 100° beschränkt

¹ Pfaundler und Schnegg, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 71, Sitzung vom 18. Februar 1875; Knietsch, Chem. Ber., 34, 4069 (1901).

² Pfaundler, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 71, Sitzung vom 14. Jänner 1875.

ist, das andere Mal durch Verdampfen von Wasser Wärmeverluste zu befürchten sind.

Wir haben deshalb auf indirektem Wege versucht, uns über die vermutete Änderung der Bildungswärme mit der Temperatur zu informieren.

Bestimmt man die spezifische Wärme des Hydrates $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, so wird sich in Temperaturintervallen, in welchen ein Dissoziationsgleichgewicht zu Recht besteht, zur spezifischen Wärme ein gewisser Betrag der Dissoziationswärme des Hydrates, die dessen Bildungswärme identisch ist, zuaddieren. Nehmen wir also an, die Hauptmenge des Zerfalles würde selbst erst in einem Temperaturintervall von 200° von statten gehen, dann würde sich zur spezifischen Wärme pro 1 g und pro 1° der Betrag von $0 \cdot 35$ Kal. addieren müssen, falls wir in der von Pfandler bestimmten Mischungswärme von 69 Kal. die Bildungswärme des Hydrates $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sehen wollen. Es müßten also die spezifischen Wärmen bei Bestimmung durch Abkühlung von Temperaturen, bei denen noch merklicher Zerfall erfolgt, das ist bis 130° , merklich größer sein als bei Abkühlung von noch höheren Temperaturen, bei welchen der Zerfall ein vollständiger ist.

Der absolute Wert der spezifischen Wärme müßte merklich und nicht nur um wenig, wie es die Regel ist, größer sein, als sich nach der Mischungsregel aus den spezifischen Wärmen von Schwefelsäure und Wasser berechnet. Wir haben deshalb die spezifischen Wärmen durch Abkühlung von verschiedenen Temperaturen des Intervalles $33 \cdot 7$ bis $207 \cdot 1^\circ$ bestimmt. Folgende Tabelle gibt die in bekannter Weise erhaltenen Resultate wieder. (Siehe Tabelle auf Seite 914 und 915.)

Eine Platinhülse vom Gewicht $11 \cdot 848$ g wurde mit einer Schwefelsäure gefüllt, die genau die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besaß, und zugelötet. Das so mit $15 \cdot 731$ g $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefüllte Platingefäß wurde der Reihe nach auf die Temperaturen gebracht, die in der zweiten Spalte der Tabelle verzeichnet sind. Dies geschah in einem Blechgefäß, dessen Doppelmantel von den Dämpfen siedender Flüssigkeiten bestimmten Siedepunktes (1. Äther, 2. Schwefelkohlenstoff, 3. und 4. Aceton; 5. Methylalkohol, 6. Äthylalkohol, 7. Wasser, 8. Toluol, 9. Xylol,

10. und 11. Anilin, 12. Nitrobenzol) umspült war. Dann wurde das Platingefäß möglichst rasch in ein Kalorimeter, das stets mit 150 cm^3 Wasser gefüllt worden war, eingebracht.

Das Kalorimeter stand in einem Bottich, der mit schmelzendem Eis gefüllt war, so daß infolge Temperaturkonstanz die Vorperiode fast stets fortfiel. Die korrigierte Anfangstemperatur des Kalorimeters ist in der dritten, die korrigierte Endtemperatur in der vierten Spalte verzeichnet. Die Bedeutung der Zahlen der folgenden Spalten ist aus den Überschriften ganz deutlich zu ersehen.

In der elften Spalte sind die spezifischen Wärmen eingetragen, wie sie sich in bekannter Weise berechnen.

Man sieht, daß die spezifischen Wärmen den ganz normalen Gang zeigen, daß sie mit steigender Temperatur größer werden. Sie stimmen im großen ganzen mit den von Pfaundler¹ gefundenen Werten überein. Sie sind jedoch kleiner, beziehungsweise unter Zugrundelegung der Messungen von Marignac im Mittel ungefähr gleich dem Wert der spezifischen Wärme, wie er sich aus den spezifischen Wärmen von reiner Schwefelsäure H_2SO_4 und Wasser berechnet. Diese berechneten Werte sind unter Zugrundelegung der Zahlen von Pfaundler in der 13., unter Zugrundelegung der Werte von Marignac in der 14. Spalte der Tabelle eingetragen. Die Regel hingegen ist, daß gerade die spezifische Wärme von Flüssigkeitsgemischen etwas größer ist, als der Mischungsregel entspricht.²

Wir müssen alle diese Versuchsergebnisse in der Weise deuten, daß eben der größte Teil der Wärmetönung, die beim Mischen von Wasser und Schwefelsäure in äquimolekularem Verhältnis eintritt, nicht auf Rechnung der Hydratbildung zu setzen ist, sondern nur ein kleiner Bruchteil, dessen Veränderlichkeit mit der Temperatur in den Werten der spezifischen Wärmen nicht zum Ausdruck kommt.

¹ Sitzungsberichte der Wiener Akademie, II. Abt., Bd. 56, Sitzung vom 27. Juni 1867.

² Bussy und Buignet, *Ann. chim. phys.* (4), 4, 5 (1865); Jamin und Amaury, *Compt. rend.*, 70, 1237 (1870); Duprè und Pagé, *Pogg. Enz.*, 5, 221, 1871, aus *Phil. Trans.*, 1869.

Spezifische Wärme des

Gewicht der Platinhülle: 11·848 g.

Gewicht von $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 15·731 g.

Nummer	Anfangstemperatur des erhitzten Körpers	Korrigierte Anfangstemperatur des Kalorimeters	Korrigierte Endtemperatur des Kalorimeters	Temperaturdifferenz des erhitzten Körpers Δ	Temperaturdifferenz des Kalorimeters δ	Von Gefäß und Substanz abgegebene Wärmemenge in Kalorien
1	2	3	4	5	6	7
1	33·7	3·85	5·14	28·56	1·29	203·8
2	40·4	3·92	5·48	34·92	1·56	246·1
3	55·7	3·61	5·80	49·90	2·19	345·9
4	55·8	6·06	8·19	47·61	2·13	336·5
5	65·9	2·32	5·10	60·80	2·78	439·1
6	74·9	4·61	7·64	67·20	3·03	478·6
7	99·4	4·91	8·30	91·10	4·11	649·2
8	107·4	1·12	5·82	101·58	4·70	742·5
9	134·0	2·63	8·07	125·93	5·44	859·4
10	173·0	1·81	9·44	163·86	7·63	1205·3
11	179·5	3·32	11·00	168·50	7·68	1213·5
12	207·1	2·29	11·58	195·52	9·29	1467·7

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 3, 798 (1870).² Ann. chim. phys. (4), 22, 385 (1871).

Systems $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Wasserwert des Kalorimeters mit Zubehör und Wasser: 157·99.

Vom Gefäß allein abgegebene Wärmemenge in Kalorien	Vom System $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abgegebene Wärmemenge in Kalorien	Von 1 g $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abgegebene Wärmemenge in Kalorien	Spezifische Wärme <i>c</i> beobachtet	Spezifische Wärme, beobachtet von Pfaundler	Spezifische Wärme, berechnet aus den spezifischen Wärmen von Wasser und Schwefelsäure	
					nach ¹ Pfaundler	nach ² Marnignac
8	9	10	11	12	13	14
11·0	192·8	12·26	0·429			
13·5	232·6	14·79	0·424			
19·3	326·6	20·76	0·416	0·448		
18·3	318·2	20·22	0·426	im Intervall		
23·5	415·6	26·42	0·435	16 bis 75°.		
26·0	452·6	28·77	0·428		0·455	0·438
35·2	614·0	39·03	0·428	0·453		
39·2	703·3	43·69	0·440	im Intervall		
48·6	810·8	51·54	0·410	18 bis 98°.		
63·3	1142·0	72·60	0·443			
65·1	1148·0	73·00	0·433			
75·5	1392·2	88·50	0·453			

Die Hauptmenge der Wärmetönung kommt also dem Lösungsvorgang als solchem zu, ganz ebenso, wie von der bei Mischung von Wasser und Schwefelsäure beobachteten Volumkontraktion nur ein Bruchteil mit Bildung des Hydrates in Verbindung zu bringen ist, während der größere Teil der Kontraktion auf Rechnung des Lösevorganges als solchem zu setzen ist.
