

# Über die Vorausberechnung der Verbrennungs- oder Bildungswärme bei Knallgas und anderen Gasgemengen

von

Joseph Popper.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1889.)

Um die bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen zu bestimmen, ist man bis jetzt noch immer auf das Experiment angewiesen; wenn man in einzelnen Fällen eine Vorausberechnung anzustellen vermag, wie bei den Verbindungen von Kohlenstoff mit Sauerstoff oder bei Kohlenwasserstoffen, so ist dies nur durch Combination von direct beobachteten Wärmemengen möglich. Es ist aber meines Wissens noch nicht gelungen, in irgend einem Falle die chemische Bildungswärme bloss aus solchen schon bekannten Daten zu berechnen, die noch nicht in die Kategorie der bei chemischen Verbindungen hervortretenden Wärmemengen gehören.

Ich will nun im Folgenden eine Methode einer wirklichen Vorausberechnung vorführen, sie an mehreren Beispielen anwenden und dann auf Grund der erhaltenen Resultate einige Betrachtungen über den wahrscheinlichen Werth der hier angewendeten Methode anknüpfen.

Der Gedankengang und die zu Grunde liegenden Annahmen sind folgende:

Eine flüssige chemische Verbindung unterscheidet sich von den gasförmigen Bestandtheilen derselben — beide unter gleicher Temperatur und gleichem Drucke gedacht — höchst wahrscheinlich nur dadurch, dass der Flüssigkeit eine gewisse Wärmemenge fehlt, die als das besondere bewegende Princip der Gasform angesehen werden kann. Die flüssige Verbindung wäre hienach

Hat man diese Vorstellung, wenigstens vorläufig, gebildet, so liegt es nahe, zu versuchen, ob diese beiden Arbeiten, die sich auf die Moleküle und Atome repartiren, nicht in jenem Verhältnisse zu einander stehen, wie die Energie der fortschreitenden Molecularbewegungen zu jener der Atombewegung, ein Verhältniss, das uns seit den Betrachtungen von Clausius geläufig ist. Führt man nun die Rechnung, z. B. bei Knallgas, nach dieser Hypothese aus, so erreicht man eine vollständige Übereinstimmung mit den Erfahrungsthatfachen, und von diesem einen Falle ausgehend wurde daher das Problem der Berechnung der Verbindungswärme im Nachfolgenden einer allgemeinen Behandlung in gleichem Sinne unterzogen.

Aus dem Gesagten folgt sofort, dass alle jene chemischen Verbindungen, bei deren Stattfinden — nicht durch Zufuhr von Wärme eine Zersetzung der Verbindung entsteht, sondern — Wärme absorhirt wird, nicht nach dieser Methode behandelt werden können, und das stünde in Übereinstimmung mit dem so ziemlich feststehenden Satze, dass jene Reactionen, die nur unter Wärmeaufnahme stattfinden, unmöglich sind, wenn man keine anderen als die zum Ausgleiche kommenden Energieen in Betracht zieht, dass also im Grunde genommen jede chemische Reaction Wärme entwickelt.

Es wird also durch diese Forderung, gewisse Verbindungen von der angeführten Berechnungsart auszuschliessen, der Gedanke ausgedrückt, dass der der Methode zu Grunde liegende Vorgang nicht bloss ein mathematisch gedachter, sondern ein physikalisch denkbarer sei.

Diesem entsprechend, müssen wir auch noch einem anderen Bedenken Rechnung tragen. Bei der adiabatischen Compression gemengter Gase kann die Temperatur oder der Druck sehr bald so ansteigen, dass bereits längst vor der beabsichtigten Maximalcompression eine chemische Verbindung dieser Gase eintreten könnte. So z. B. ist dies bei Knallgas der Fall, und in dieser Beziehung sei an den Versuch von W. Siemens erinnert, über den er in den Berliner Monatsberichten vom Jahre 1878 Mittheilung machte; um nämlich nachzuweisen, dass eine blosser Druckerhöhung die Entzündung eines Knallgasgemisches einleiten könne, entwickelte er Knallgas auf elektrolytischem Wege

in einem Glasrohr, wobei das Gasgemenge unter dem durch die Gasentwicklung entstandenen Drucke comprimirt wurde; bei stärkeren Strömen trat dann nach 10 bis 30 Minuten eine Explosion mit Feuererscheinung ein, die das Glasrohr zertrümmerte, das einen Druck von 200 Atmosphären aushalten konnte; doch glaubt Siemens, dass die Explosion schon bei einem niedrigeren Drucke stattfand.

Von der Frage abgesehen, ob bei diesem Vorgange blosse Druck- und nicht auch Temperaturerhöhung mitgewirkt hatte, ist es doch gewiss, dass bei adiabatischer Compression ein solcher Vorgang sehr bald eintreten wird, und da bei unserer Methode die schliessliche Compression des Knallgases ungefähr einem Drucke von mindestens 41000 Atmosphären entspricht, so wäre hiemit dargethan, dass wir unseren Process in Wirklichkeit gar nicht zu Ende führen könnten.

Aus diesem Grunde verbessern wir die Voraussetzungen unserer Methode dahin, dass wir die beiden Gase, die sich chemisch zu einer Flüssigkeit verbinden sollen, getrennt comprimiren, und zwar bis zu einem für jedes vorgeschriebenen Endzustande, worauf, wie oben, die beiden Stempel fixirt werden, Wärme entzogen und zugleich eine Communication beider Substanzen eingeleitet wird; die Folge dieser freien Communication soll, so wird angenommen, eben die flüssige chemische Verbindung sein.

Um die hier geltenden Formeln zu erhalten, benützen wir in erster Annäherung den bekannten Ausdruck für die in Calorien ausgedrückte Arbeit  $K$  bei adiabatischer Compression eines Gases, das unter dem Anfangsdrucke  $p_1$  steht, das Anfangsvolum  $v_1$  und das Endvolum  $v_2$ , sowie das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen  $k$  besitzt, nämlich:

$$K = \frac{p_1 v_1}{424(k-1)} \left[ \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} - 1 \right]$$

aus  $K$  wird dann die totale Gaswärme  $H$ , respective die totale Verbindungswärme, durch Benützung der Formel von Clausius:

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2} \left( \frac{C-c}{c} \right) = \frac{3}{2} (k-1)$$

gefunden, indem wir, unserer obigen Hypothese entsprechend, das frühere  $K$  als mit dem in der Clausius'schen Formel enthaltenen  $K$  analog voraussetzen, und dabei wissen wir, dass es die Atombewegungswärme ist, die den Unterschied zwischen  $K$  und  $H$  begründet.

Denken wir uns nun die beiden Gase getrennt comprimirt, ferner deren Anfangs- und Endvolumina mit  $v'_1 \dots v''_1 \dots v'_2 \dots v''_2$  und deren Verhältniss der beiden specifischen Wärmen mit  $k'$  und  $k''$  bezeichnet, so erhalten wir den allgemeinen Ausdruck

$$H = H' + H'' = \frac{p_1}{636} \left( \frac{\left[ \left( \frac{v'_1}{v'_2} \right)^{k'-1} - 1 \right]}{(k'-1)^2} v'_1 + \frac{\left[ \left( \frac{v''_1}{v''_2} \right)^{k''-1} - 1 \right]}{(k''-1)^2} v''_1 \right) \quad 1)$$

Nun ist festzustellen, welches die Grenze der Compression für jedes einzelne der beiden Gase sei; die Summe der beiden Endvolumina kennen wir, denn sie muss ja gleich jenem der entstandenen Flüssigkeit sein, aber die Art der Vertheilung ist unbestimmt.

Die einfachste Annahme ist die, den beiden Bestandtheilen der Verbindung in der Flüssigkeit dasselbe Raumverhältniss wie im Gaszustande zuzuschreiben; diese Voraussetzung hat bis jetzt nichts gegen sich und wäre auch analog den Ansichten mancher Chemiker und Physiker über derlei Verhältnisse überhaupt; wir wollen also in allen folgenden Rechnungen stets  $\frac{v'_1}{v'_2} = \frac{v''_1}{v''_2} = \frac{v'_1 + v''_1}{v'_2 + v''_2} = \frac{V_1}{V_2}$  voraussetzen, aber stets im Auge behalten, dass diese Annahme zwar naheliegend, aber willkürlich ist, und dass es ganz gut nöthig werden könnte, sie in einigen oder allen Fällen durch eine andere zu ersetzen, sei es, weil directe Beobachtungen dazu zwingen oder dass man bessere Übereinstimmungen zwischen berechneten und beobachteten Wärmemengen herbeiführen wollte, als es jene einfache Voraussetzung zuliess.

Was die Grössen  $k'$  und  $k''$  betrifft, so werden für dieselben die bekannten Werthe eingesetzt werden.

Wenn im gegebenen Falle  $k' = k''$  ist, wie dies meistens zutrifft, so wird in Folge dessen und der Annahme  $\frac{v'_1}{v'_2} = \frac{v''_1}{v''_2} = \frac{V_1}{V_2}$  die Formel 1) in die einfachere übergehen

$$H = \frac{p_1 V_1}{636(k-1)^2} \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} - 1 \right] \quad 2)$$

und wegen  $p_1 = 10330$ , nämlich für den Fall des anfänglichen Druckes von 1 Atmosphäre

$$H = \frac{16 \cdot 24 \cdot V_1}{(k-1)^2} \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} - 1 \right]$$

Die Temperatur wollen wir stets  $= 0^\circ \text{C.}$  annehmen; obwohl die gemessenen Wärmemengen sich gewöhnlich auf eine Zimmertemperatur von  $15 - 20^\circ \text{C.}$  beziehen, so ist doch der Unterschied viel zu gering, um gegen die Abweichungen der Rechnung von der Beobachtung, wie sie in den meisten Fällen zu Tage tritt, ins Gewicht zu fallen.

Wir gehen nun an einzelne Ausrechnungen.

#### Verbrennung von Knallgas.

1 *kg*  $\text{H}_2$  nimmt bei  $0^\circ$  und 760 *mm* einen Raum von  $11 \cdot 2 \text{ m}^3$ , 8 *kg* O nehmen einen solchen von  $5 \cdot 6 \text{ m}^3$  ein, daher ist  $V_1 = 16 \cdot 8 \text{ m}^3$ . Die gebildeten 9 *kg*  $\text{H}_2\text{O}$  haben ein Volum  $V_2$  von  $0 \cdot 009 \text{ m}^3$ ;  $k$  ist bei beiden Gasen  $= 1 \cdot 41$ ; daher zufolge Formel 2)

$$H = \frac{16 \cdot 24 \cdot 16 \cdot 8}{(0 \cdot 41)^2} \left[ \left( \frac{16 \cdot 8}{0 \cdot 009} \right)^{0 \cdot 41} - 1 \right] = 34000 \text{ grossen Calorien}$$

(genau  $339 \cdot 86$ ), also fast vollkommen übereinstimmend mit der auf den flüssigen Endzustand bezogenen gemessenen Wärmemenge von 344000 Cal.

Da so Vieles in der Formel 2) theils hypothetisch, theils sicher nicht genau richtig sein kann — man braucht nur an die Ungenauigkeiten des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes zu denken — so muss die hohe Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment gewiss sehr überraschen; ohne jetzt schon auf diesen Punkt näher einzugehen, seien jedoch sogleich folgende Bemerkungen angeführt.

Es ist bekannt, dass die Dichte des verflüssigten Sauerstoffes von Dumas zu 1·0 vermuthet, von Pictet zu 0·98 gefunden, von Offret von 0·84 angenommen wurde; man könnte nun denken, dass von einer dieser Zahlen für  $v_2$  des Sauerstoffes Gebrauch gemacht werden müsse und nicht, wie es von mir

geschah,  $v_2$  so festgesetzt werden dürfe, dass diese Dichte, wie man leicht rechnen kann, zu  $8/3$  sich herausstellt.

Allein eine solche Ansicht wäre keinesfalls an und für sich berechtigt, wenn auch nicht unbedingt falsch; denn es ist ganz etwas Anderes, nach der Dichte des bloss für sich verflüssigten Sauerstoffes zu fragen oder nach jener, die er in Verbindung mit Wasser im flüssigen Wasser besitzt, beide Zustände können wesentlich verschiedene Dichten repräsentiren.

Ein anderes Bedenken könnte die Frage sein, ob nicht bei der oben vorausgesetzten Compression bereits die Moleküle aneinander gedrückt oder gar, was nach den heutigen Ansichten unmöglich sein muss, als solche comprimirt würden.

Hierauf ist zu erwidern, dass dies nicht der Fall sein muss. Die Compression, die der Wasserstoff hier erleidet, beträgt

ungefähr  $\frac{1}{1860}$  seines Volums als Gas, und z. B. nach van der

Va als ist  $\frac{1}{3700}$  die Grenze seiner noch möglichen Compression,

wir befinden uns wenigstens beim Wasserstoffe, wohl aber kaum mehr beim Sauerstoffe, also noch in Übereinstimmung mit der allgemeinen Annahme, dass die Moleküle auch im flüssigen Aggregatzustande einander noch nicht berühren;<sup>1</sup> unabhängig von diesen geforderten Übereinstimmungen mit irgend welchen Ansichten und, allerdings ziemlich unsicher gefundenen, Zahlengrössen in der Moleculartheorie kann jedoch die blosse Thatsache der Übereinstimmung der Rechnung mit der Messung wohl an sich von Interesse sein.

Man könnte auch nach der Temperatur am Ende der adiabatischen Compression fragen; um sie, wie auch den Enddruck, zu berechnen, muss man natürlich die Poisson'schen Formeln anwenden und findet auf diese Weise eine Überhitzung der Gase von  $5730^\circ$  C. und einen Enddruck von 41000 Atmosphären. Obwohl nun diese Zahl von  $5730^\circ$  mit den sonst bei der Knallgasverbrennung in Anwendung gebrachten Temperatur-

---

<sup>1</sup> Man sehe z. B. die Abhandlung von Loschmidt: „Zur Grösse der Luftmoleküle“ (diese Ber. 1865) über diesen Gegenstand und speciell über den „idealen Condensationscoëfficienten“ und O. E. Meyer, „Die kinetische Theorie der Gase“, namentlich das 10. Capitel.

größen in ziemlich gleicher Größenordnung steht, so ist diese relativ gute Übereinstimmung dennoch ganz ohne Bedeutung für die Beurtheilung der Berechnungsmethode; denn die gefundene Temperaturerhöhung von  $5730^\circ$  bezieht sich auf das Knallgas vor der Flüssigkeitsbildung und wird durch adiabatische Compression allein hervorgebracht; die gewöhnlich betrachteten Temperaturen aber beziehen sich auf die Temperaturerhöhung, nämlich von  $6800^\circ \text{C.}$ , welche die entbundenen vollen  $34400 \text{ Cal.}$  in dem entstandenen Wasserdampfe hervorbringen würden; es sind daher die beiden Überhitzungszahlen ganz verschiedener Art und gar nicht mit einander zu vergleichen, eine Übereinstimmung oder Nichtübereinstimmung dieser beiden Größen beweist also in keinem Sinne etwas.

#### Verbrennung von Kohlenoxydgas zu Kohlensäure.

$14 \text{ kg CO}$  fällen  $11 \cdot 2 \text{ m}^3$ , die  $8 \text{ kg O}$   $5 \cdot 6 \text{ m}^3$ , also  $V_1 = 16 \cdot 8 \text{ m}^3$ . Die flüssige  $\text{CO}_2$  hat bei  $0^\circ$  und 38 Atmosphären Druck ein spezifisches Gewicht von  $0 \cdot 95$ , also ist  $V_2 = 0 \cdot 0231 \text{ m}^3$ .  $k$  ist für beide  $1 \cdot 41$ , daher Formel 2) anwendbar, und es ist

$$H = \frac{16 \cdot 24 \cdot 16 \cdot 8}{(0 \cdot 41)^2} \left[ \left( \frac{16 \cdot 8}{0 \cdot 0231} \right)^{0 \cdot 41} - 1 \right] = 22560 \text{ Cal.}$$

Die directe Messung ergab  $34000 \text{ Cal.}$ , wozu noch  $22 \cdot 83 = 1826 \text{ Cal.}$ , die für latente Dampfwärme des dampfförmigen Verbrennungsproductes in Anspruch genommen werden, hinzuzufügen sind; die Rechnung ergibt also nahezu Zweidrittel des beobachteten Werthes.<sup>1</sup>

#### Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlensäure.

Hier treten uns bedeutende Schwierigkeiten entgegen, denn C-Dampf wurde noch nicht dargestellt und ist nach seinen Constanten unbekannt.

Clausius nahm die Dichte des C-Dampfes zu  $0 \cdot 831$  an, d. h. er nahm an, dass 1 Volum C-Dampf sich mit 1 Volum O

<sup>1</sup> Die Compressionsarbeit der 38 Atmosphären fällt nicht ins Gewicht; die latenten Wärmen der betreffenden Dämpfe sind eigentlich stets jenen für die Siedetemperatur, die etwaigen Differenzen für andere Temperaturen kommen hier nicht in Betracht.

geschah,  $v_2$  so festgesetzt werden dürfe, dass diese Dichte, wie man leicht rechnen kann, zu  $8/3$  sich herausstellt.

Allein eine solche Ansicht wäre keinesfalls an und für sich berechtigt, wenn auch nicht unbedingt falsch; denn es ist ganz etwas Anderes, nach der Dichte des bloss für sich verflüssigten Sauerstoffes zu fragen oder nach jener, die er in Verbindung mit Wasser im flüssigen Wasser besitzt, beide Zustände können wesentlich verschiedene Dichten repräsentiren.

Ein anderes Bedenken könnte die Frage sein, ob nicht bei der oben vorausgesetzten Compression bereits die Moleküle aneinander gedrückt oder gar, was nach den heutigen Ansichten unmöglich sein muss, als solche comprimirt würden.

Hierauf ist zu erwidern, dass dies nicht der Fall sein muss. Die Compression, die der Wasserstoff hier erleidet, beträgt

ungefähr  $\frac{1}{1860}$  seines Volums als Gas, und z. B. nach van der

Va als ist  $\frac{1}{3700}$  die Grenze seiner noch möglichen Compression,

wir befinden uns wenigstens beim Wasserstoffe, wohl aber kaum mehr beim Sauerstoffe, also noch in Übereinstimmung mit der allgemeinen Annahme, dass die Moleküle auch im flüssigen Aggregatzustande einander noch nicht berühren;<sup>1</sup> unabhängig von diesen geforderten Übereinstimmungen mit irgend welchen Ansichten und, allerdings ziemlich unsicher gefundenen, Zahlengrössen in der Moleculartheorie kann jedoch die blossе Thatsache der Übereinstimmung der Rechnung mit der Messung wohl an sich von Interesse sein.

Man könnte auch nach der Temperatur am Ende der adiabatischen Compression fragen; um sie, wie auch den Enddruck, zu berechnen, muss man natürlich die Poisson'schen Formeln anwenden und findet auf diese Weise eine Überhitzung der Gase von  $5730^\circ$  C. und einen Enddruck von 41000 Atmosphären. Obwohl nun diese Zahl von  $5730^\circ$  mit den sonst bei der Knallgasverbrennung in Anwendung gebrachten Temperatur-

---

<sup>1</sup> Man sehe z. B. die Abhandlung von Loschmidt: „Zur Grösse der Luftmoleküle“ (diese Ber. 1865) über diesen Gegenstand und speciell über den „idealen Condensationscoëfficienten“ und O. E. Meyer, „Die kinetische Theorie der Gase“, namentlich das 10. Capitel.



größen in ziemlich gleicher Größenordnung steht, so ist diese relativ gute Übereinstimmung dennoch ganz ohne Bedeutung für die Beurtheilung der Berechnungsmethode; denn die gefundene Temperaturerhöhung von  $5730^\circ$  bezieht sich auf das Knallgas vor der Flüssigkeitsbildung und wird durch adiabatische Compression allein hervorgebracht; die gewöhnlich betrachteten Temperaturen aber beziehen sich auf die Temperaturerhöhung, nämlich von  $6800^\circ \text{C.}$ , welche die entbundenen vollen  $34400 \text{ Cal.}$  in dem entstandenen Wasserdampfe hervorbringen würden; es sind daher die beiden Überhitzungszahlen ganz verschiedener Art und gar nicht mit einander zu vergleichen, eine Übereinstimmung oder Nichtübereinstimmung dieser beiden Größen beweist also in keinem Sinne etwas.

#### Verbrennung von Kohlenoxydgas zu Kohlensäure.

14 kg CO fällen  $11 \cdot 2 \text{ m}^3$ , die 8 kg O  $5 \cdot 6 \text{ m}^3$ , also  $V_1 = 16 \cdot 8 \text{ m}^3$ . Die flüssige  $\text{CO}_2$  hat bei  $0^\circ$  und 38 Atmosphären Druck ein spezifisches Gewicht von  $0 \cdot 95$ , also ist  $V_2 = 0 \cdot 0231 \text{ m}^3$ .  $k$  ist für beide  $1 \cdot 41$ , daher Formel 2) anwendbar, und es ist

$$H = \frac{16 \cdot 24 \cdot 16 \cdot 8}{(0 \cdot 41)^2} \left[ \left( \frac{16 \cdot 8}{0 \cdot 0231} \right)^{0 \cdot 41} - 1 \right] = 22560 \text{ Cal.}$$

Die directe Messung ergab  $34000 \text{ Cal.}$ , wozu noch  $22 \cdot 83 = 1826 \text{ Cal.}$ , die für latente Dampfwärme des dampfförmigen Verbrennungsproductes in Anspruch genommen werden, hinzuzufügen sind; die Rechnung ergibt also nahezu Zweidrittel des beobachteten Werthes.<sup>1</sup>

#### Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlensäure.

Hier treten uns bedeutende Schwierigkeiten entgegen, denn C-Dampf wurde noch nicht dargestellt und ist nach seinen Constanten unbekannt.

Clausius nahm die Dichte des C-Dampfes zu  $0 \cdot 831$  an, d. h. er nahm an, dass 1 Volum C-Dampf sich mit 1 Volum O

<sup>1</sup> Die Compressionsarbeit der 38 Atmosphären fällt nicht ins Gewicht; die latenten Wärmen der betreffenden Dämpfe sind eigentlich stets jenen für die Siedetemperatur, die etwaigen Differenzen für andere Temperaturen kommen hier nicht in Betracht.

zu CO verbinden; dann wäre sein Volum  $5 \cdot 6 m^3$ , und da das des O  $11 \cdot 2 m^3$  beträgt, so wird  $V_1 = 16 \cdot 8$ ;  $V_2$  ist wie oben  $0 \cdot 0231$ .

Die Grösse  $k$  für C nehmen wir an zu  $1 \cdot 41$ , daher nach Formel 2)

$$H = \frac{16 \cdot 24 \cdot 16 \cdot 8}{(0 \cdot 41)^2} \left[ \left( \frac{16 \cdot 8}{0 \cdot 0231} \right)^{0 \cdot 41} - 1 \right] = 22560 \text{ Cal.}$$

Nun können wir aber nicht annehmen, dass diese Bildungswärme jener von CO zu  $CO_2$  gleich sein werde, daher versuchen wir die Dichte des C-Dampfes zu  $0 \cdot 415$ , welcher Annahme keine zwingenden Gründe entgegenstehen; dann erhalten wir  $V_1 = 22 \cdot 4$  und daher H mit den sonstigen oberen Zahlengrössen  $34200 \text{ Cal.}$

Die directe Beobachtung gab für die Verbrennung amorpher Kohle zu  $CO_2$  im Gaszustande  $48480$ , wir müssen daher für die Vergleichung noch die Vergasungswärme des C zu  $6 \cdot 3133 = 18798$  und die latente Wärme der  $CO_2 = 1826 \text{ Cal.}$  addiren, erhalten daher  $69100 \text{ Cal.}$ , also das Doppelte der Rechnung.

Wir dürfen nicht übersehen, dass wir die obige Dichte des C-Dampfes anwandten, ohne zu berücksichtigen, dass dieselbe nur für weit höhere Temperaturen als die angenommene von  $0^\circ$  Giltigkeit haben könnte; ich nehme aber hier wie in allen anderen vorgeführten Beispielen keinerlei Correctur vor, sondern will in dieser ganzen Darstellung zuerst zeigen, was die directen Rechnungen liefern.

#### Bildungswärme von Ammoniak.

$14 \text{ kg N}$  entsprechen  $11 \cdot 2 m^3$ ,  $3 \text{ kg H}$   $33 \cdot 6 m^3$ , also  $V_1 = 44 \cdot 8$ . Das specifische Gewicht des flüssigen  $NH_3$  ist  $0 \cdot 623$ , wobei dasselbe allerdings unter  $4 \cdot 4$  Atmosphären Druck gehalten werden muss, daher  $V_2 = 17 \cdot 0 \cdot 0016 = 0 \cdot 0272$ ;  $k$  ist für N wie für H  $= 1 \cdot 41$ ; also

$$H = \frac{16 \cdot 24 \cdot 44 \cdot 8}{(0 \cdot 41)^2} \left[ \left( \frac{44 \cdot 8}{0 \cdot 0272} \right)^{0 \cdot 41} - 1 \right] = 85700 \text{ Cal.},$$

während das Experiment  $11900$  plus der latenten Dampfwärme von  $17 \cdot 234 = 16600$ , also im Ganzen  $28500 \text{ Cal.}$  ergibt, d. h. ungefähr ein Drittel der berechneten Wärmemenge.

Das Überwiegen des Rechnungsresultates über den Beobachtungswerth rührt, wie kaum zu zweifeln, in hohem Masse von

der Nichtberücksichtigung der Energie her, um die N-Moleküle zu spalten, eine Arbeit, die mit den Wärmeabsorptionen vieler N-Verbindungen zusammenhängt.

### Bildungswärme der schwefligen Säure.

Beim S-Dampfe haben wir ähnlich wie beim Kohlenstoffdampfe den Umstand vor uns, dass seine Dichte, die rationeller Weise angenommen werden kann, nämlich von  $2 \cdot 21$ , erst bei Temperaturen nahe an  $1000^\circ$  stattfindet; diese Zahl ist aber nicht hypothetisch, wie es bei C-Dampf der Fall war, sondern mehrfach experimentell festgestellt.

Wir haben also für  $16 \text{ kg S}$  ein Volum von  $5 \cdot 6 \text{ m}^3$ , für  $16 \text{ kg O}$  von  $11 \cdot 2 \text{ m}^3$ , daher  $V_1 = 16 \cdot 8$ . Die condensirte  $\text{SO}_2$  hat bei  $0^\circ$  — und unter einem Drucke von  $1 \cdot 53$  Atmosphären — ein spezifisches Gewicht von  $1 \cdot 49$ , daher ist  $V_2 = 32 \cdot 0 \cdot 0007 = 0 \cdot 0224$ ;  $k$  setzen wir  $= 1 \cdot 41$  voraus, was beim zweiatomigen S vielleicht erlaubt ist; daher wird

$$H = \frac{16 \cdot 24 \cdot 16 \cdot 8}{(0 \cdot 41)^2} \left[ \left( \frac{16 \cdot 8}{0 \cdot 0224} \right)^{0 \cdot 41} - 1 \right] = 22880 \text{ Cal.}$$

Die directe Messung ergab  $35500 \text{ Cal.}$ , wozu noch zu addiren kommt: die Schmelzwärme des S zu  $9 \cdot 4$  und die Dampfwärme desselben zu  $90 \text{ Cal.}$  per Kilogramm, daher zusammen  $16 \cdot 99 \cdot 4 = 1590 \text{ Cal.}$ ; ferner die latente Wärme des  $\text{SO}_2$ -Dampfes zu  $2912 \text{ Cal.}$ , im Ganzen daher  $40000 \text{ Cal.}$ , d. h. nahezu das Doppelte der gerechneten Wärme.

### Bildungswärme des Schwefelwasserstoffes.

Hier ist  $V_1 = 5 \cdot 6 + 11 \cdot 2 = 16 \cdot 8$ ; das spezifische Gewicht des flüssigen  $\text{H}_2\text{S}$  ist  $0 \cdot 9$ , also  $V_2 = 0 \cdot 0187$ , daher

$$H = \frac{16 \cdot 24 \cdot 16 \cdot 8}{(0 \cdot 41)^2} \left[ \left( \frac{16 \cdot 8}{0 \cdot 0187} \right)^{0 \cdot 41} - 1 \right] = 25500 \text{ Cal.}$$

Das Experiment ergab  $2750$ , wozu noch die betreffenden Schmelz- und Dampfwärmen zu addiren wären. Die Nichtübereinstimmung ist also hier jedenfalls eine höchst bedeutende und der bei der  $\text{SO}_2$  vorhandenen im entgegengesetzten Sinne; eine Erklärung durch Vernachlässigung der Spaltungsarbeit daher kaum zureichend.

## Bildungswärme der Salzsäure.

Da das Chlor ein anderes  $k$  als der Wasserstoff besitzt, so müssen wir hier die allgemeine Formel 1) in Anwendung bringen.

Die 35·5  $kg$  Cl nehmen einen Raum von 11·2  $m^3$  ein, da dessen Dichte, wohl erst bei 200° C., = 2·45 ist;  $k$  ist = 1·30, 1  $kg$  H wird wie früher behandelt,  $V_1$  ist = 22·4. Das spezifische Gewicht der flüssigen HCl ist 1·27, daher  $V_2 = 0·0288$  und daher

$$H = 16 \cdot 24 \frac{\left[ \left( \frac{22 \cdot 4}{0 \cdot 0288} \right)^{0 \cdot 41} - 1 \right]}{(0 \cdot 01)^2} + \\ + 16 \cdot 24 \frac{\left[ \left( \frac{22 \cdot 4}{0 \cdot 0288} \right)^{4 \cdot 3} - 1 \right]}{(0 \cdot 3)^2} = 28800 \text{ Cal.}$$

Die directe Messung ergab 22000 Cal., hiezu sind noch die 6000 Cal. latente Dampfwärme des Salzsäuregases zu addiren, also 28000 Cal.; in diesem Falle ergibt sich also eine vollkommene Übereinstimmung, ebenso wie beim Knallgase.

Diese relativ geringe Anzahl von Beispielen mag genügen, um ein ungefähres Bild der Anwendung der angegebenen Rechnungsmethode zu geben; sie soll nicht weiter vermehrt werden, und wir wollen jetzt zur Analyse der Grundformel 1) und zur Kritik der erhaltenen Resultate übergehen.

In der Formel 1) wird vorausgesetzt, dass 1. das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz bei allen hier vorkommenden Zuständen giltig, 2. dass die spezifische Wärme unabhängig von der Temperatur sei.

Die zweite Bedingung kann eher als nahe zutreffend angenommen werden, namentlich bei den zweiatomigen Gasen, die auch die Mehrzahl der Fälle bilden; die erste jedoch trifft gewiss nicht zu.

Bei der adiabatischen Compression auf so hohe Temperaturen werden allerdings alle Gase in ihrem Verhalten sich dem des Wasserstoffes, also einem immer vollkommeneren Gaszustande, nähern, und der Ausdruck  $p \cdot v$  wird sehr bald bei ihnen allen zunehmen; es wird sich hiedurch wohl ein annähernd gleichartiges, aber nicht ein quantitativ gleiches Verhalten heraus-

stellen; wir sollten daher, wenn wir genauer vorgehen wollten, die Formel  $p v = R T$  durch irgend eine, z. B. durch jene van der Waals ersetzen, die lautet:  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = R(1 + \alpha t)$ , wobei  $a$  und  $b$  bezüglich Druck und Volum constant sind und  $+\frac{a}{v^2}$  die Correctur wegen der Cohäsion und  $-b$  jene wegen des Volums der Gasmoleküle, respective ihrer Wirkungssphäre, repräsentiren.

Würde man  $a$  wie beim Wasserstoffe vernachlässigen können, so würden die Änderungen in unserer Formel 1) und respective in jener

$$K = \frac{p_1 v_1}{424(k-1)} \left[ \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} - 1 \right]$$

nicht sehr bedeutende bezüglich des Baues derselben sein; denn dann, wenn  $p(v-b) = R T$  gesetzt wird, so gilt ebenfalls  $C-c = AR = c(k-1)$  und die Poisson'schen Formeln werden

$$\frac{T}{T_1} = \left( \frac{p}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \text{wie für } b = 0; \quad p(v-b)^k = p_1(v_1-b)^k;$$

$$\left( \frac{v_1-b}{v-b} \right) = \left( \frac{p}{p_1} \right)^{\frac{1}{k}}$$

d. h. es ist einfach  $v-b$  statt  $v$  in die gewöhnlichen Formeln zu setzen und dann wird

$$K = \frac{p_1(v_1-b)}{424(k-1)} \left[ \left( \frac{v_1-b}{v_2-b} \right)^{k-1} - 1 \right] \quad \text{und} \quad H = K \frac{2}{3(k-1)}$$

für jedes einzelne der beiden Gase, von denen jedes ein anderes  $a$  und  $b$  besitzen wird. Bei den hier vorausgesetzten starken Compressionen wäre aber die Vernachlässigung des Gliedes  $\frac{a}{v^2}$  principiell wenigstens gewiss nicht erlaubt; es ist aber wahrscheinlich, dass für die hier obwaltenden hohen Drücke und namentlich hohen Temperaturen wesentliche Modificationen an den Formeln van der Waals's und ihren Parametern nöthig sein wird. Es scheint mir jedoch verfrüht, diese oder die allgemeineren Correcturen hier schon einzuführen, obwohl einzelne der Con-

stanten bereits bestimmt wurden, denn ein gewiss mindestens ebenso einflussreicher, wahrscheinlich aber weit massgebenderer Factor harret noch der näheren Kenntniss, d. i. die Arbeit der Molekülspaltung für alle Gase, die wir ja in allen unseren obigen Rechnungen ganz ausser Acht gelassen haben; die Ausrechnung von  $K$  auf Grund der Annahme der Molekül volumina, also z. B. mit Benützung der Annahmen von van der Vaals oder Dühning und Anderen ist übrigens eine sehr einfache und will ich bei Gelegenheit auf dieselbe zurückkommen.

Dass eine solche Arbeit nothwendig aufgewendet werden muss, ist ja experimentell so gut wie erwiesen; wir erinnern an die schon von Favre und Silbermann beobachtete und gedeutete Thatsache, dass Kohle beim Verbrennen in Stickoxydul mehr Wärme liefert, als in reinem Sauerstoffe, was also zeigt, dass die Trennung der zwei Sauerstoffatome mehr Arbeit benöthigt, als die Trennung des Stickstoffes vom Sauerstoffe; hieher gehört auch die Methode E. Wiedemann's, die Spaltungsarbeit beim Wasserstoffe auf spectralanalytischem Wege zu messen und endlich die diesbezügliche Arbeit Thomsen's bei der thermochemischen Behandlung der Kohlenwasserstoffe u. s. w.

Ferner ist die Grösse  $k$  für Kohlenstoff und andere Dämpfe noch nicht bekannt und aus allem diesem folgt, dass die in den obigen Beispielen gefundenen Rechnungsresultate trotz vielfacher Ungenauigkeit dennoch als sehr überraschend gute genannt werden müssen, da doch alle eben erwähnten Correcturen nicht in Anwendung kamen; ja die Genauigkeit der Resultate bei Knallgas und Salzsäure ist beinahe erstaunlich und könnte als vollkommener Zufall angesehen werden, wenn man nicht anderseits bedenken müsste, dass gerade in diesen beiden Fällen unter allen vorgeführten am meisten günstige Chancen für die Anwendbarkeit der Methode vorhanden sind, denn die Anfangs- und Endzustände sind identisch (besonders beim Knallgase) und die in der Richtung benützten Constanten sind nicht hypothetisch, sondern experimentell festgestellt; es sind daher nur folgende drei Umstände, die eine so genaue Übereinstimmung hätten stören müssen: die Ungiltigkeit des Mariotte-Guy-Lussac'schen Gesetzes, die Nichtconstanz von  $k$  und die Nichtberücksichtigung der Arbeit für Trennung der Atome.

Wenn nun ein solcher störender Einfluss dennoch nicht zu bemerken ist, so kann man nur entweder annehmen, dass er zu unbedeutend sei, um erhebliche Correcturen zu verursachen oder dass sich zufällig positive und negative Correcturen gegenseitig compensiren; dass das letztere, und sogar in zwei Fällen, nämlich beim Knallgase und bei Salzsäure, geschehe, ist wohl schwer anzunehmen, aber, da die Gasmolecüle unbedingt einen bestimmten Raum einnehmen, auf den in der obigen Rechnung keine Rücksicht genommen wurde, dennoch vorauszusetzen nothwendig.

Gewiss ist die Hoffnung gerechtfertigt, durch genauere Kenntniss der Grösse  $k$  allein schon wesentliche Verbesserungen in den Rechnungen der verschiedenen Fälle ungünstiger Rechnungsergebnisse vornehmen zu können, denn wie der Bau der Formel 1) zeigt, ist der Einfluss eines Fehlers in  $k$  auf  $H$  ein ziemlich bedeutender.

Welche Auffassung man aber über den Genauigkeitsgrad der oben gegebenen Rechnungsergebnisse im Ganzen und Grossen auch immer haben möge, so ist so viel gewiss, dass der ganzen Berechnungsmethode eine gewisse Berechtigung nicht wohl abgesprochen werden können; denn man kann immerhin glauben, die zwei Fälle von Knallgas und Salzsäure seien ganz und gar als zufällig zutreffende anzusehen, was man aber nicht glauben kann, ist: dass der angewendete physikalische Algorithmus, wie man sagen könnte, ohne jede innere Berechtigung sei.

Es gibt, und auch speciell in der mechanischen Wärmetheorie, wohl so manche auffallende Übereinstimmung zwischen Grössen, die man sonst in gar keinen inneren Zusammenhang bringen kann, so z. B. gehört hierher das Factum, dass  $R$  in dem Ausdrücke  $p v = RT$  für Wasserstoff genau gleich dem mechanischen Wärmeäquivalent wird,<sup>1</sup> allein wir können uns heute noch gar keine Einsicht in den Grund dieser Übereinstimmung verschaffen, und auch davon abgesehen, verdanken wir ihr noch keine weiteren Fortschritte in Einsichten anderer Art.

---

<sup>1</sup> Siehe darüber Zeuner's „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie“ (2. Aufl.), S. 103, ferner einen Aufsatz von Klingel in Pogg. Ann. (1876, 8. Bd.) und im selben Bande die Gegenbemerkungen von Bauer.

Bei der oben auseinander gesetzten Methode jedoch kann ein physikalischer Zusammenhang zwischen dem vorausgesetzten Prozesse und der entbundenen Wärme durchaus nicht geleugnet werden, es könnte sich nur um die Ansicht über die vorzunehmenden Correcturen handeln, und eben die Ergänzung durch solche Correcturen ist bereits oben in Aussicht genommen worden; es erscheint mir daher erlaubt, die angegebene Berechnungsmethode zum Zwecke weiterer Vervollkommnung den Physikern vorlegen zu dürfen.

---

Historisch sei bemerkt, dass ich im Besitze der Berechnung für Knallgas bereits seit Anfang der Siebziger-Jahre bin, dass ich sie im Allgemeinen damals den Herren Prof. Mach und G. Schmidt in Prag und dass ich die detaillirte Rechnung im Jahre 1875 Herrn Prof. Loschmidt in Wien mittheilte; durch anderweitige Beschäftigung wurde ich von der weiteren Bearbeitung des Gegenstandes abgezogen, und dies, sowie die Meinung, es würde inzwischen dasselbe und in vollkommenerer Weise von Anderen gefunden werden, hielten mich von jeder Veröffentlichung der Methode ab; da letzteres meines Wissens bisher nicht der Fall ist, übergebe ich dieselbe nunmehr der Öffentlichkeit, in der Hoffnung, dieselbe entweder von Anderen oder von mir selbst fortgebildet zu sehen.

---



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1889

Band/Volume: [98\\_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Popper Joseph

Artikel/Article: [Über die Vorausberechnung der Verbrennungs- oder Bildungswärme bei Knallgas und anderen Gasgemengen 1443-1458](#)