Temperaturveränderungen bei chemischen Processen.

Von

PROF. DR. ZD. H. SKRAUP.

Vortrag, gehalten am 13. Februar 1884.

Die Veränderungen der Körper, die man als chemische Prozesse bezeichnet, treten stets in Begleitung von Wärmebildung ein. Mitunter ist die entwickelte Wärme so gering, dass sie mit den üblichen Hilfsmitteln nicht nachgewiesen werden kann, so bei dem allmäligen Oxydiren oder Rosten der Metalle, dem Verwesen von Pflanzenüberresten; oft ist sie aber sehr bedeutend und manchmal wird ein Theil derselben sogar in Licht umgesetzt, wie bei der Verbrennung von Holz, Kohle, Oel oder Leuchtgas, die bekanntlich nichts Anderes als eine Oxydation der genannten Körper ist.

Andererseits kann man chemische Prozesse durch Zufuhr von Wärme einleiten oder doch beschleunigen. Das Eisen, das bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft gar nicht, an feuchter nur langsam rostet, d. h. sich mit dem Sauerstoff der Luft vereinigt, oxydirt sich bei höherer Temperatur sehr leicht und geht in ein Oxyd über, das von Metallarbeitern Hammerschlag genannt wird, und ebenso ist es zum Brönnen des Holzes, der Kohle, des Oels nothwendig, dass sie anfänglich auf eine hohe Temperatur gebracht werden, bei der die Oxydation eintritt. Späterhin vermittelt die beim Oxydiren, beim

Brennen gebildete Wärme die Entzündung neu zugebrachten kalten Brennmaterials.

Diese Beispiele, die sich in nahezu unbegrenzter Anzahl vermehren liessen, lassen unzweideutig einen nahen Zusammenhang zwischen Wärme und chemischen Vorgängen oder, anders gesagt, der sogenannten Affinität erkennen, d. i. jener Kraft, von der wir annehmen, dass sie Ursache ist, wenn z. B. Elemente wie etwa Kohle und Sauerstoff sich vereinigen und in einen neuen Körper, die Kohlensäure, übergehen.

Um diese Abhängigkeit einigermaßen zu erläutern, ist es wohl nothwendig, festzustellen, was man unter Wärme zu verstehen hat.

Im gewöhnlichen Sprachgebrauch unterscheiden wir Wärme und Kälte als zwei eigenthümliche Zustände der Körper und streng genommen nur nach den Wirkungen, die selbe in einem gegebenen Falle unserem Organismus gegenüber äussern. Denn schon die Erfahrung des täglichen Lebens zeigt, dass eine bestimmte Temperatur uns einmal „warm“, das andere Mal „kalt“ erscheint. Die Temperatur eines sonnigen Wintertages, an dem wir uns behaglich im Freien ergehen, scheucht uns im Sommer in die Wohnungen, nach einem warmen Bad kommt uns die Strassenluft kühl vor, die wir früher warm gefunden haben, in Glashütten und in Walzwerken, andererseits in Eiswerken verbringen die Arbeiter Stunden in Räumen, die dem Besucher schon nach Minuten unerträglich werden. Gewöhnung, körperliche Organisation, momentanes Befinden sind da massgebend.

Es bedarf deshalb keiner weitläufigen Begründigung warum, wie später noch ausführlicher besprochen werden soll, das, was wir Wärme nennen, als derselbe Zustand aufgefasst wird wie jenes, was wir als Kälte verspüren. Beide Zustände sind bloß der Quantität nach verschieden, die Kälte ist eine geringere Menge von Wärme und die Unterscheidung zwischen beiden Zuständen ebenso willkürlich, ob wir unser Gefühl oder wie bei dem Thermometer irgend eine aus Zweckmässigkeitsgründen gewählte, aber doch nebensächliche Eintheilung als Massstab anlegen.

In früherer Zeit hat man die Wärmewirkungen durch Annahme eines unwägbaren Wärmestoffes zu erklären versucht und sich dabei gleichzeitig auf eine Hypothese gestützt, die auch gegenwärtig noch in Geltung, für die beiden Schwesterwissenschaften, Physik und Chemie, von fundamentaler Bedeutung ist: die sogenannte Atomtheorie, die moderne Molekulartheorie. Den Unterschied zwischen Atom und Molekül werden wir später ziehen, vorläufig genüge es, die Theorie in wenig Worten anzudeuten.

Wir denken uns alle Körper aus unendlich kleinen Theilchen zusammengesetzt, die einer weiteren mechanischen Zerkleinerung widerstehen und durch sehr kleine Zwischenräume getrennt sind. Die Theilchen sind sehr klein, besitzen ein sehr kleines, aber doch ein bestimmtes Gewicht, ebenso einen kleinen, aber doch bestimmten Raum, und nennen wir sie gegenwärtig Moleküle. Die Moleküle eines Elementes, wie Eisen,

Schwefel oder Sauerstoff, sind auch Elemente, die Moleküle einer chemischen Verbindung, wie Eisenoxyd, sind auch chemische Verbindungen, also wieder zusammengesetzt.

Diese Theorie ist heute noch unbestritten und liegt auch der gegenwärtigen Wärmetheorie zu Grunde.

Die ältere Hypothese nahm einen unwägbaren Wärmestoff an, der ohne das Gewicht eines Körpers zu ändern zwischen die Moleküle derselben eintreten oder aus denselben entweichen konnte. Ein Körper wurde nach dieser Hypothese wärmer, wenn er mehr Wärmestoff in sich aufnahm, wobei gleichzeitig die Moleküle des Körpers durch den eindringenden Wärmestoff auseinandergeschoben wurden, also das Volum des Körpers sich vergrößerte, er wurde kälter, wenn Wärmestoff austrat. Dabei kam die Anziehungskraft der Moleküle zur Geltung, dieselben konnten sich nähern — das Volum wurde kleiner. Die wichtigsten Wärmeerscheinungen lassen sich mit Hilfe der Theorie eines Wärmestoffes leicht erklären; so ist leicht erklärbar, wie ein warmer Körper einem kalten Körper Wärme abgeben könne, und sich dabei abkühle, wenn z. B. eine rothglühende Eisenstange in eiskaltes Wasser getaucht, dasselbe bis zum Sieden bringe und sich selbst bis zum Kochpunkte des Wassers abkühlt; das Eisen verliert Wärmestoff, das Wasser nimmt ihn auf.

Die Theorie des Wärmestoffes vermochte nicht nur die angeführten, sondern auch viel verwickeltere Erscheinungen zu erklären und blieb deshalb lange in hohem

Ansehen, allmählig wurden aber Thatsachen bekannt oder richtiger eingehender beobachtet, die mit ihr im Widerspruch standen.

Zu Ende des vorigen Jahrhunderts forschte Graf Rumford, der im Münchener Zeughause das Kanonenbohren leitete, der längst bekannten Thatsache nach, dass beim Bohren der Kanonen das Gussstück, sowie der Bohrer sich stark erwärmen. Bei einem seiner Versuche stand das erste in einem Gefäss, das kaltes Wasser enthielt, und nach etwa 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Bohren war die durch das Bohren erzeugte Erwärmung so gross, dass das Wasser lebhaft kochte. Im Wesentlichen ist diese Wärmebildung natürlich identisch mit jener, die wir beobachten, wenn ein gewöhnlicher Holzbohrer beim Bohren sich heiss dreht, wenn beim Putzen von Löffeln und Messern diese beim Reiben warm werden und Räder bei Eisenbahnwaggonen sich erhitzen. Metallbohrer und Gussstück, Holzbohrer und das zu bohrende Brett haben zu Beginn dieselbe Temperatur und werden doch warm; woher stammt also der Wärmestoff, wenn er nicht etwa aus Nichts entstanden ist, eine Möglichkeit, die allen unseren Erfahrungen und Vorstellungen total widerspricht und die, einmal in den Kreis naturwissenschaftlicher Betrachtung geführt, der Willkür jede Schranke öffnet.

Diese Beobachtungen haben Veranlassung gegeben, von der Annahme des Wärmestoffes abzugehen und die Wärme nicht als Substanz, sondern als eine Art von Bewegung aufzufassen.

Die gegenwärtige sogenannte mechanische Theorie der Wärme nimmt an, die Moleküle, von denen wir früher gesprochen haben, seien nicht in Ruhe, sondern in stätiger Bewegung begriffen, die uns unsichtbar, aber als Wärme fühlbar ist. Je energischer diese Bewegung ist, desto wärmer ist der Körper, je träger die Moleküle einer Substanz schwingen, desto kälter ist sie.

Aber auch Bewegung kann nicht aus Nichts entstehen, sondern muss eine materielle Veranlassung haben.

In unseren Beispielen ist bei näherer Betrachtung eine solche zu finden. Wenn der Bohrer, der das Kanonenloch herstellen soll, von einer kräftigen Maschine oder von Menschen in Bewegung gesetzt wird, bevor er das Gussstück angreift, so wird die Maschinen- oder Menschenarbeit ihm eine gewisse Schnelligkeit geben, diese wird aber in dem Moment verlangsamt werden, wo der Bohrer angreift, trotzdem die antreibende Kraft dieselbe bleibt.

Wir stehen nun vor der zweiten Schwierigkeit, zu erklären, wie ein Theil der Kraft der Arbeit vernichtet werden sollte.

Stellt man nun die anscheinend unerklärbare Wärmeerzeugung, bei der die Moleküle in schnellere Bewegung versetzt worden sind, also auch eine Art Arbeit leisten, dem anscheinenden Verlust an Maschinenarbeit gegenüber, ergibt sich eine glatte Lösung, wenn wir annehmen, die Arbeit des Bohrers, die anscheinend verrichtet wurde, habe die Bewegung, die Arbeit der Moleküle angeregt, sie sei in Wärme umgesetzt worden.

Wir haben nun einen Zusammenhang zwischen Arbeit und Wärme gewonnen, der das Grundgesetz der gegenwärtigen Wärmetheorie ist.

Man kann Arbeit in Wärme, umgekehrt Wärme in Arbeit überführen, und zwar in streng gesetzmässiger Weise.

Die Arbeit, die verrichtet wird, um 1 Kilo 424 M. zu heben, und die gleich ist jener, die man aufwenden muss, um 424 Kilo 1 M. zu heben, wird, in Wärme umgesetzt, 1 Kilo Wasser von 0° auf 1° erwärmen, umgekehrt kann man mit der Wärme, durch die 1 Kilo Wasser um 1° erwärmt wird, durch Umwandlung in Arbeit ein Kilo 424 M. heben, und demnach nennt man die Zahl 424 Klm. das mechanische Aequivalent der Wärme. Die Ueberführung von Arbeit in Wärme haben wir erörtert; denkt man daran, dass wir im Dampfkessel Wärme hervorbringen und mit derselben die Maschine in Thätigkeit setzen, die Arbeit verrichtet, so ist auch die Ueberführung von Wärme in Arbeit leicht vorstellbar.

Das angeführte Princip, das häufig mit dem Satze „Erhaltung der Kraft“ bezeichnet wird, steht nicht nur in der Wärmetheorie, es steht in der gesamten modernen Naturforschung obenan, es sei mit Bewunderung constatirt, dass ein deutscher Arzt, R. Mayer in Heilbronn, auf rein speculativem Wege dasselbe gefunden, und das früher erwähnte mechanische Aequivalent der Wärme ohne Hilfe jedes Experimentes sehr annähernd berechnet hat.

Nach dieser langen, aber nothwendigen Einleitung wollen wir uns unserem eigentlichen Gegenstande zuwenden.

Bringt man fein vertheiltes Eisen, wie es durch nicht zu starkes Erhitzen von Eisenoxyd im Wasserstoffgasstrom erhalten wird, und das geschützt vor Luft in einem mit Wasserstoff gefüllten Gefässe eingeschmolzen ist, an freie Luft, so entzündet es sich. Das Eisen verwandelt sich dabei in braunes Eisenoxyd, verbindet sich also mit dem Sauerstoff der Luft, und in Folge dieses chemischen Vorganges ist Wärme erzeugt worden, die gross genug ist, einzelne Theilchen zum Glühen zu bringen.

Giesst man in Schwefelkohlenstoff gelösten gelben Phosphor auf ein Blatt Löschpapier, so verdunstet anfänglich das Lösungsmittel, bald aber tritt Entzündung des am Papier zurückgebliebenen Phosphors ein. Zinkäthyl, eine ungefärbte schwere Flüssigkeit, entzündet sich im Moment, wo es mit Luft in Berührung tritt, und verbrennt mit hellem Glanze unter Ausstossung von weissem Rauch. In allen Fällen ist Wärme erzeugt worden, ohne dass jenes, was wir als Arbeit im früheren Sinne bezeichnen könnten, geleistet worden wäre; denn die kleine Arbeit, die etwa das Eisen beim Niederfallen leistet, kann die bedeutende Erwärmung nicht bedingen, denn sonst müsste Streusand beim Fallen sich auch entzünden. Und doch muss irgend welche Arbeit anscheinend verschwunden und in Wärme umgesetzt worden sein, wenn nicht unser Princip in Frage kommen soll.

Wir haben früher von Molekülen der Körper gesprochen und auch schon das Wort Atom gebraucht. Es ist erwähnt worden, dass das Molekül eines zusammengesetzten Körpers noch chemisch zusammengesetzt sei, dass also das unendlich kleine Molekül Eisenoxyd aus Eisen und Sauerstoff bestehe, demnach in demselben noch kleinere Theilchen von chemisch in untheilbaren Körpern enthalten sind. Diese Theilchen nennen wir Atome und nehmen an, dass sie nicht nur in Verbindungen, sondern auch in den Elementen existiren, so dass also ein Molekül Eisen aus Eisenatomen bestehe und ebenso ein Molekül Sauerstoff in Atome Sauerstoff, das Phosphormolekül in Phosphoratome zerfallen könne.

Diese Atome, von denen die meisten Elemente im Molekül zwei enthalten, sind ebenso wie die Moleküle in lebhafter Bewegung begriffen. Vereinigen sich zwei oder mehrere Elemente zu einer Verbindung, dann werden die Atome der verschiedenen Elemente vereinigt, indem die chemische Anziehungskraft dieselben nähert. Während aber früher jedes Atom in seiner Bewegung ungehindert war, wird es jetzt, beeinflusst von dem zweiten oder auch dritten und vierten jetzt mit ihm verbundenen, in engeren Grenzen schwingen, ein Theil seiner früheren Bewegungsgrösse geht verloren und dieser wird in Wärme verwandelt, und ebenso ist dies beim Atom des zweiten, dritten etc. Elementes der Fall. Die Wärme wird um so grösser sein, je mehr Bewegung in Wärme umgesetzt wird, je inniger die chemische Anziehungs-

kraft wirkt, je grösser die Verwandtschaft der sich vereinigenden Elemente ist.

Es lässt sich daher aus der Wärme, die bei der Vereinigung von zwei oder mehreren Körpern gebildet wird, ein Schluss auf die relative Verwandtschaft derselben ziehen.

Als Maass der gebildeten Wärme dient die sogenannte Wärmeeinheit, die jene Wärmemenge ausdrückt, welche nothwendig ist, die Gewichtseinheit Wasser, 1 Kilogramm, um 1^o Celsius zu erwärmen. Selbstverständlich ist das Gewicht der durch chemische Prozesse Wärme liefernden Körper zu berücksichtigen. Man kann nun bei ähnlichen Untersuchungen die Wärmemenge feststellen, die durch die Gewichtseinheit eines der in Action tretenden Körper erzeugt wird, oder aber jene auf das Atomgewicht berechnen.

Die folgende Tabelle enthält die Verbrennungswärmen, die bei den Verbindungen einiger Elemente mit Sauerstoff gebildet werden.

Element	Atomgewicht	Verbrennungswärme für	
		1 Gewichtth.	1 Atom
Kohlenstoff (Diamant)	12	+ 7.770 W. E.	+ 93.240 W. E.
Wasserstoff	1	+ 33.964 "	+ 33.964 "
Eisen	56	+ 1.332 "	+ 74.592 "
Kupfer	63	+ 655 "	+ 41.265 "
Silber	108	+ 49 "	+ 5.292 "

Von den drei metallischen Elementen Eisen, Kupfer und Silber hat das erste die grösste, das letzte die kleinste Verbrennungswärme, und nach dem früher Ge-

sagten besässen sie in demselben Maasse Verwandtschaft zum Sauerstoff.

Dies trifft mit Schlüssen, die man über deren Verwandtschaft aus anderen Beobachtungen gezogen hat, recht gut überein.

Silber verbindet sich direct gar nicht, Kupfer ziemlich leicht, Eisen sehr leicht mit Sauerstoff, das erste besässe also deshalb schon die kleinste, das letztere die grösste Affinität zum Sauerstoff.

Die Verbrennungs- oder Verbindungswärme ist aber kein ganz untrügliches Maass der Affinität.

Man kennt gegenwärtig die Verbindungswärme einer überaus grossen Anzahl von Verbindungen, die theils direct, theils auf grossen Umwegen bestimmt worden sind.

Während nun die Verbindungswärme vieler eine positive ist, ist sie mitunter negativ, d. h. bei der Entstehung der Verbindungen aus ihren Elementen wird Wärme gebunden; dies ist unter Anderem bei der Bildung der Jodwasserstoffsäure und des Schwefelkohlenstoffes der Fall.

Zweifellos muss zwischen dem Jod und dem Wasserstoff, dem Kohlenstoff und dem Schwefel Verwandtschaft, chemische Affinität bestehen, denn warum würden sich die zwei Elemente sonst chemisch binden? nachdem sie es aber thun und dabei zweifellos Bewegungsgrösse zerstört und in Wärme umgewandelt werden muss, woher also der Wärmeverlust?

Der Grund dieser auffallenden Erscheinung ist, dass bei jeder chemischen Action neben der Wärmebildung stets ein Wärmeverlust eintritt. Die Moleküle der Elemente sind aus Atomen zusammengesetzt, die sich mit einer gewissen Kraft anziehen. Sollen die Atome eines Elementes mit denen eines zweiten Elementes verbunden werden, müssen sie zuvor aus dem Zusammenhang im Molekül gerissen, es muss dabei eine bestimmte Arbeit geleistet werden, und diese wird durch Umwandlung von Wärme in Arbeit, durch Wärmeverlust bewirkt.

Wenn also Jod mit Wasserstoff unter Wärmeabsorption in Verbindung tritt, wird durch Vereinigung der Elemente Wärme erzeugt, bei der Trennung der Jod- und Wasserstoffmoleküle in freie Atome Wärme gebunden. Die erzeugte Wärme ist aber kleiner, als die, welche gebunden wird.

Die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff geht unter Wärmeerzeugung vor sich; hier ist die Differenz umgekehrt, die Vereinigungswärme des Chlors mit dem Wasserstoff ist grösser als die Wärmebindung bei der Trennung der Chlor- und Wasserstoffmoleküle in Atome.

Die Verbindungswärme ist demnach die algebraische Summe zweier Grössen; die eine dieser ist die wirkliche Vereinigungswärme, die die Folge chemischer Affinität ist, die wir aber so lange nicht genau messen können, so lange wir nicht die andere Grösse, den bei der Trennung der Moleküle nothwendigen Wärmeverbrauch erfahren, und heute haben wir auch nicht die Ahnung, wie derselbe ermittelt werden könnte.

Die bei den chemischen Processen thatsächlich gemessene Wärmebindung ist also kein directer Maassstab für die Affinität, in vielen Fällen stimmt sie aber mit dem, was wir sonst über die chemische Affinität erfahren haben, überein.

Das Chlor, das Brom und das Jod, drei chemisch sehr ähnliche Elemente, geben bei der Vereinigung mit Wasserstoff die Verbindungswärme $+ 22.000$, bezüglich $+ 8440$ und $- 6040$ Wärmeeinheiten. Das Chlor hätte demnach mit obiger Einschränkung die grösste, das Jod die kleinste, und zwar wie schon erwähnt, eine negative Verbindungswärme.

Thatsächlich kann man aus den Verbindungen von Jod und Brom mit Wasserstoff die ersteren Elemente durch Chlor in Folge dessen stärkerer Affinität zum Wasserstoff austreiben und das Jod auch durch Brom freimachen, was zweifellos dafür spricht, dass die aus den Wärmeerscheinungen gezogene Ansicht über Affinität der drei Elemente zum Wasserstoff im Ganzen richtig ist, nur der Grad letzterer durch obige Zahlen nicht genau ausgedrückt wird.

Für die Richtigkeit des früher Auseinandergesetzten spricht auch folgende Thatsache.

Im sogenannten Stickoxydulgase, dem Lustgas der Zahnärzte, ist Sauerstoff mit Stickgas derart verbunden, dass z. B. ein Liter des Gases gerade so viel Sauerstoffgas enthält, als ein Liter freier Sauerstoff vom gleichen Druck und derselben Temperatur.

Verbrennt man Kohle im Stickoxydulgase zu Kohlensäure, ist die entwickelte Wärme grösser als beim Verbrennen der Kohle im freien Sauerstoff zu Kohlensäure. Im ersten Falle wird Kohlensäure gebildet und freier Stickstoff abgeschieden, im zweiten Falle entsteht bloss Kohlensäure, die in Folge des chemischen Processes, d. i. der Vereinigung von Kohlenstoff mit Sauerstoff gebildete Wärme muss also bei beiden Versuchen gleich sein. Diese wirklich beobachtete Differenz ist nur erklärbar unter der Annahme, in beiden Fällen habe auch ein Wärmeverbrauch zur Trennung der Moleküle stattgefunden und dieser sei beim Stickoxydul geringer gewesen als beim freien Sauerstoff. Die erwähnten Versuche haben eine gewisse historische Berühmtheit, da sie die ersten chemischen Thatsachen förderten, die allmählig zur Annahme nöthigten, Molekül und Atom der Elemente seien verschiedene Grössen.

Die früher erwähnten Prozesse, die unter Wärmebindung vor sich gehen, können selbstverständlich nicht beim Vermischen der Bestandtheile bei gewöhnlicher Temperatur eintreten, wie denn auch Jod und Wasserstoff sich direct nicht verbinden, man kann aber auf Umwegen oder durch äussere Zufuhr von Wärme Verbindungen herstellen. Schwefel und Kohlenstoff können sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht vereinigen, da ihre Verbindung unter Wärmeabsorption erfolgt, bei Rothgluth erfolgt sie aber. Jod und Wasserstoff vereinigen sich nicht direct, man kann aber die Jodwasserstoffsäure durch Einwirkung von Jod auf eine

andere Wasserstoffverbindung, den Schwefelwasserstoff, erhalten; die Bildung des Jodwasserstoffes ist hier möglich, da der Wärmebindung bei derselben die Wärmeerzeugung eines zweiten nebenher laufenden Processes entgegensteht.

Von grossem Interesse ist es, dass verschiedene Zustände eines und desselben Elementes, die verschiedenen allotropischen Modificationen verschiedene Verbrennungswärmen liefern.

	Verbrennungswärme von		
	1 Gewichtth.	1 Atom	Atomgewicht
Diamant	7770	93.240	12
Graphit	7762	93.148	12
Zuckerkohle	8040	96.480	12
Monokliner Schwefel	2260	72.320	32
Rhombischer „	2221	71.070	32
Gelber Phosphor	5747	178.157	31
Rother Phosphor	5272	163.439	31

Die verschiedenen Arten von Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor sind je ein und dasselbe Element und geben doch mitunter erheblich verschiedene Verbrennungswärmen. Der Grund dieser merkwürdigen Thatsache liegt in Folgendem. Die Moleküle der verschiedenen Modificationen von Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor ziehen sich mit ungleicher Energie an. Geht die eine Abart eines der Elemente in die andere über, so wird entweder ein Theil dieser Energie frei und in Wärme verwandelt werden, oder der neuen Abart muss zu ihrer Entstehung Energie zugeführt werden, was

durch einen Wärmeverbrauch, eine Wärmebindung bewirkt wird.

Jene Abart, die einen grösseren Energiegehalt besitzt, die aus der andern unter Wärmebindung entsteht, liefert beim Verbrennen auch eine grössere Wärmemenge, die mit geringerem Energiegehalt, die unter Freiwerdung von Wärme sich bildet, eine kleinere Verbrennungswärme. Beim Uebergang von monoklinischem Schwefel in rhombischen wird Wärme frei, der erste hat die grössere, der zweite die kleinere Verbrennungswärme. Der rothe oder amorphe Phosphor bindet bei seiner Ueberführung in gelben Wärme, er hat die kleinere, der gelbe die grössere Verbrennungswärme.

Aehnliches findet man auch bei den verschiedenen Abarten von Verbindungen, wie z. B. beim kohlen sauren Kalk, der als Kalkspath eine kleinere, als Arragnit eine grössere Umsetzungswärme (mit Salzsäure) gibt, und der aus der ersten in die zweite Abart auch unter Wärmebindung übergeht. Ganz kurz sei noch darauf verwiesen, dass auch der Aggregatzustand der in Reaction tretenden Körper auf das Maass gebildeter Wärme von weittragendem Einfluss ist.

Mit der eben besprochenen Verschiedenheit der Wärmelösung bei gleicher chemischer Zusammensetzung der in Action tretenden und der gebildeten Stoffe steht auch eine Thatsache in Verbindung, die grosses praktisches Interesse hat.

Bei den sogenannt organischen oder Kohlenstoffverbindungen gilt das oben Gesagte gleichfalls. Nun be-

dienen wir uns ja gerade solcher als Brennmaterialien. Man darf deshalb aus der chemischen Zusammensetzung einer Kohlen- oder Holzart nicht auf den Brennwerth derselben schliessen. Es lässt sich derselbe annähernd allerdings aus jener berechnen, die directe, sogenannt calorische Bestimmung des Brennwerthes zeigt aber in vielen Fällen bei ganz derselben Zusammensetzung der untersuchten Proben erhebliche Differenzen. Der Grund ist auch hier in einem verschiedenen Energiegehalt zu suchen.

Im Laufe dieser Auseinandersetzungen ist angeführt und begründet worden, dass bei Entstehung der meisten chemischen Verbindungen Wärme gebildet wird. Ist nun das bisher Besprochene richtig, muss andererseits Zufuhr von Wärme Verbindungen spalten können, und auch dafür gibt es genügend Beispiele. Eines der bekanntesten chemischen Experimente ist ja die Zerlegung von rothem Quecksilberoxyd in Sauerstoff und metallisches Quecksilber, eines der ältesten chemischen Gewerbe ist ja das Kalkbrennen, die Zerlegung von kohlen-saurem Kalk in Kohlensäure und Aetzkalk durch starkes Glühen.

Es ist aber, wie nicht verschwiegen werden darf, weit leichter und für weit mehr Fälle bekannt, chemische Verbindungen durch Erhitzen eines Gemenges ihrer chemischen Bestandtheile darzustellen, als chemische Verbindungen durch Glühen in ihre Bestandtheile aufzulösen, während doch theoretisch bei genügend hohen Temperaturen jede Verbindung in ihre Componenten zerlegt werden sollte.

Warum das Experiment in vielen, ja den meisten Fällen die theoretische Erwartung nicht bestätigt hat, kann folgende Ueberlegung erklären.

Angenommen, man hätte Eisenoxyd in irgend einem Gefäss so hoch erhitzt, dass Zerlegung in Eisen und Sauerstoff eingetreten wäre, so würde, das kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, die Temperatur so hoch sein, dass auch das freigewordene Eisen Gaszustand annehmen müsste. Aus dem Erhitzungsgefäss, das wegen der hohen Temperatur nicht aus Glas, sondern einem andern und darum undurchsichtigen Mittel sein müsste und in dem wir deshalb nichts beobachten können, würde nun ein Gasmisch von Sauerstoff und Eisen entweichen; gelangt dies in kältere Räume, so wird mit dem Sinken der Temperatur die Verwandtschaft von Eisen und Sauerstoff gross genug sein, um sofort Wiedervereinigung herbeizuführen, und in diesem speciellen Fall könnte man nun nicht entscheiden, hat sich bloß das Eisenoxyd als solches verflüchtigt oder ist wirklich durch starkes Glühen eine Trennung desselben, wenn auch nur für einige Secunden eingetreten. Man könnte Bestimmteres behaupten, gelänge es in irgend einer Weise, freigewordenen Sauerstoff und Eisen an ihrer Vereinigung zu hindern.

Ein Mittel hiezu bietet die sogenannte Diffusion der Gase, das bis heute allerdings nicht bei der Zersetzung des Eisenoxydes Verwendung finden konnte, denn für eine solche können wir die genügend hohe Temperatur nicht erzeugen, und ebenso für pyrochemische

Zerlegung ähnlicher beständiger Verbindungen, das aber bei anderen, leichter zerlegbaren Körpern mit Erfolg angewendet worden ist.

Gase durchdringen poröse Membranen, wie Gyps-, Asbestplatten, poröses Porzellan und ähnliche nicht mit gleicher Geschwindigkeit, sondern dieselbe ist verkehrt proportional der Quadratwurzel ihrer Dichte. Ammoniakgas, dessen Dichte auf Wasserstoff als Einheit bezogen 8·5 ist, wird also rascher eine ähnliche Membran durchdringen als Salzsäure, deren Dichte gleichfalls auf Wasserstoff bezogen 17·75 ist.

Ammoniakgas und Salzsäure verbinden sich unter Wärmeentwicklung zu Salmiak oder Chlorammonium. Während Ammoniak alkalisch reagirt, also rothes Lakmuspapier röthet, reagirt die Salzsäure sauer, d. h. sie bläut rothes Lakmuspapier; der Salmiak ist gegen rothes und blaues Lakmuspapier indifferent, er reagirt neutral.

Wird nun Salmiak erhitzt, vergast er, beim Abkühlen des Gases wird er wieder fest, und sowohl der Dampf als das wieder Festgewordene sind gegen Lakmuspapier nach wie vor unempfindlich.

Es lässt sich leicht zeigen, dass der Salmiakdampf nicht unzerlegten Salmiak, sondern ein Gemenge von Salzsäure und Ammoniakgas enthält, das nur deshalb auf das Reagenspapier nicht wirkt, weil die saure Reaction der Säure von der alkalischen Reaction der Base aufgehoben wird.

Nimmt man nämlich das Erhitzen des Salmiaks in einem nahezu horizontal gestellten Glasrohr vor, das neben dem Salmiakstück auf der höher stehenden Seite einen Stöpsel aus Asbestfäden, daneben ein rothes Lakmuspapier enthält, auf der tiefer liegenden ein blaues Lakmuspapier und dann wieder einen Asbeststöpsel, so sieht man nach wenig Augenblicken, dass das rothe Papier blau, das blaue roth geworden ist.

Durch Erhitzen des Salmiaks ist thatsächlich freies Ammoniak und freie Salzsäure entstanden, das erstere, das leichtere Gas, ist aber rascher durch den oberen Asbeststöpsel diffundirt wie die schwerere Salzsäure, der Ueberschuss an Ammoniak bläut also das rothe Papier, der Ueberschuss von Salzsäure, der zwischen den zwei Stöpseln verblieben, bewirkt die umgekehrte Reaction. Zweifellos werden Diffusionsversuche uns über das Verhalten von Verbindungen bei hohen Temperaturen noch viele wichtige Aufschlüsse bringen.

Zum Schlusse dürften einige Bemerkungen über allgemein wichtige Wärmequellen chemischer Natur am Platze sein.

Die Wärme, die Mensch und Thier auf der Oberfläche der Erde einmal aus dem heissen Erdinnern, das andere Mal von der Sonne erhält, wäre nicht gross genug, sie am Leben zu erhalten; die Körperwärme derselben, die im normalen Zustand bei jeder Thiergattung eine constante ist, verdankt dies einem chemischen Process, jener Art von Verbrennung, die wir als Athmung bezeichnen. Der von den Lungen aufgenommene Sauerstoff

der Luft verbrennt Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser, die beim Ausathmen aus dem Organismus entfernt werden, und erzeugt derart die Lebenswärme jeglicher Thiergattung. Bezeichnen wir, dem üblichen Sprachgebrauch folgend, den Sauerstoff als den die Verbrennung unterhaltenden Körper, so ist die vom Thiere aufgenommene Nahrung die verbrennende Substanz, das Brennmaterial des Athmungsprocesses.

Im Urzustande haben diese Wärmequellen dem Menschen genügt, *geradeso wie sie heute noch den Thieren genügen*. Der cultivirte Mensch braucht aber besondere Wärmequellen, um seine Nahrungsmittel leichter verdaulich und schmackhafter zu bereiten, künstliche Getränke zu bereiten, im Winter seine Wohnung zu beheizen, Kleider, Handwerkszeug und tausend andere Dinge zu verfertigen und wirkliche oder eingebildete Bedürfnisse zu befriedigen.

Dass die hierbei gebrauchte Wärme jetzt und seit jeher abermals einem chemischen Process entstammt und durch Oxydation, d. i. Verbrennung der Heizmaterialien, Kohle, Holz etc. geliefert wird, ist so allbekannt, dass hierüber kein Wort zu verlieren ist.

Nun hört man so oft von Berechnungen, wann eine oder die andere Kohlengrube erschöpft sein dürfte, und wann der gesammte Kohlenreichthum der Erde aufgebraucht sein wird. Werden auch täglich neue Kohlenlager entdeckt, so steigt der Consum an „schwarzem Golde“ so ungeheuerlich, dass die Frage doch einer Erwägung werth ist: was dann, wenn das Holz eben nur genügt,

der Menschheit Werkzeuge, Geräte und Baubestandtheile zu liefern, die Kohle aber zu Ende geht?

Leicht eingeworfen ist: die Chemie wird dann schon helfen, einer der unzähligen chemischen Prozesse, die unter Wärmebildung vor sich gehen, wird dann so durchgebildet werden, dass eine neue Aera der Feuertechnik anbricht.

Die Sache ist aber nicht so einfach und hat grössere Schwierigkeiten, als man im ersten Moment glauben sollte, davon ganz abgesehen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach unser Erdball im Laufe der Jahrtausende sich soweit abgekühlt haben dürfte, dass chemische Prozesse auf demselben überhaupt nicht stattfinden könnten.

Gewiss könnte man etwa die Wärme, die beim Verbrennen von Kaliummetall oder von Zinkäthyl, von pyrochemischem Eisen entsteht, ebenso zum Kochen und Heizen verwenden wie die brennende Kohle. Der Kostenpunkt ist nebensächlich, aber eines nicht — zur Darstellung derartigen Brennmateriales wird fast immer wieder Wärme nothwendig sein, also ein anderes Brennmaterial.

Man könnte vielleicht die Wärme der Sonne, die Wärme, die aus der Kraft des bewegten Wassers, des Windes entsteht oder aber neu entdeckte Kräfte zur Darstellung solches neuen Brennmateriales verwenden. Leicht wird es nicht gehen, durchzuführen wäre es aber wohl, die Wahl des neuen Brennstoffes, den wir soeben erzeugen würden, muss jedoch sehr vorsichtig vorgenommen werden, sollten nicht Uebelstände eintreten, die auf die Dauer unleidlich würden.

Ein specieller Fall, allerdings etwas grass gewählt, soll dies verdeutlichen.

Gesetzt, man wäre in der Lage, Wasserstoff und Chlorgas sehr wohlfeil herzustellen, welche Gase sich unter starker Erwärmung zu Salzsäure verbinden, dann könnte man mit der Mischung beider Gase, dem Chlorknallgas, ebenfalls hohe Temperaturen hervorbringen, wie man heute schon das gewöhnliche Knallgas, die Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff, in der Pyrotechnik anwendet, so um Platin zum Schmelzen zu bringen.

Was macht man aber jetzt mit dem Salzsäuregase, dem Vereinigungsproduct von Chlor und Wasserstoff? Dasselbe dürfte nicht in die Atmosphäre gelangen, denn in Folge der grossen Begierde desselben, sich mit Wasserdampf zu vereinigen, würde die Luft bald voller Salzsäuretröpfchen und darum neblig werden, bald würde die Luft mit Salzsäure gesättigt sein, dass die Athmung unmöglich wäre, und schon in einem früheren Stadium hätte alles pflanzliche Leben aufgehört.

Man könnte da bis zu einem gewissen Grade abhelfen, indem das Salzsäuregas in Absorptionsapparaten mit Wasser in Berührung käme. Das Wasser absorbirt Salzsäure unter Wärmebildung, wir hätten dabei sogar eine neue Wärmequelle gefunden.

Was geschieht aber jetzt mit der Salzsäurelösung? Gelangt diese in die Bäche und Flüsse, erstirbt alles Leben in denselben, und da aus derselben, ist sie nicht sehr verdünnt, stets Salzsäuregas in die Luft gelangt, ist

sonst nicht viel gewonnen. Man kann sie allerdings durch Eintragen von Aetzkalk oder Kalkstein weniger schädlich machen, aber nun enthält sie ein Salz, das Chlorcalcium, das dem Leben der Wasserthiere gleichfalls nachtheilig ist, und das im Ackerboden das Wachsthum der Pflanzen beeinträchtigen müsste. Somit müsste man das Chlorcalcium in irgend einer Weise separiren, sei es in der Art, dass man die Lösungen in Bassins ansammelt oder in einer anderen Weise; jedenfalls hätte die Feuerungsmethode vermittelt Chlor und Wasserstoff viele und grosse Unbequemlichkeiten. Aehnliche würde man bei fast jeder neuen Wärmequelle chemischer Natur auffinden, weil alle, die Knallgasfeuer wohl allein ausgenommen, Verbrennungsproducte liefern, die als un bequem und häufig auch noch schädlich beseitigt werden müssten.

Einer der grössten Vortheile, wenn nicht der grösste, unserer jetzigen Brenn- und auch Leuchtmaterialien ist es ja, dass deren Verbrennungsproducte, Kohlensäure und Wasser, sich in der Atmosphäre nicht anreichern können, da beide von den Pflanzen aufgenommen, als Nahrung verwendet und so wiederum zu brauchbarem Brennmaterial verarbeitet werden.

Ist also die Möglichkeit, die wichtigste künstliche Wärmequelle, die Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Substanzen, gegen eine andere total auszutauschen, sehr fraglich, so dürften aber unter ganz besonderen Bedingungen neue Wärmequellen chemischer Natur doch gewerblich anwendbar sein.

In neuester Zeit hat man bei der Kesselheizung von Tramwaylocomotiven, in Bergwerken, auf Dampfschiffen folgendes Princip mit Erfolg in Anwendung gebracht. Das sogenannte Aetznatron löst sich in Wasser unter Temperaturerhöhung, und auch eine concentrirte Aetznatronlösung erwärmt sich bis zu einer bestimmten Verdünnung bei jedesmaligem Vermischen mit Wasser.

Bringt man nun in einen Dampfkessel unter hohem Druck kochendes Wasser, dessen Siedepunkt in Folge des Ueberdruckes weit über 100° steht, welcher Dampfkessel von einem zweiten Gefässe umgeben ist, das Aetznatron enthält, und leitet man den beim Gang der Dampfmaschine abfallenden sogenannten Retourdampf zu dem Aetznatron, so wird dieses unter Wärmeentstehung gelöst, und die Aetznatronlösung unter Wärmeerzeugung verdünnt werden. Der Dampfkessel wird also durch das Aetznatron erhitzt werden, so lange, bis dieselbe sehr verdünnt ist und bei weiterer Verdünnung sich nicht mehr erwärmt. In Folge dessen wird der Kessel längere Zeit die Maschine in Thätigkeit setzen, als wenn derselbe für sich allein in Anwendung käme. Durch Eindampfen und Calciniren lässt sich das Aetznatron aus der Lösung wieder gewinnen und dann von Neuem verwenden. Natürlich ist dazu Wärme nothwendig, die theoretisch eben so gross sein sollte wie jene, die beim Lösen und Verdünnen an den Kessel abgegeben wurde, in Wirklichkeit aber in Folge von unvermeidlichen Wärmeverlusten grösser ist.

Diesem Nachtheil stehen aber andere grosse Vortheile entgegen, unter denen nur die augenfälligsten, d. i. Vermeidung von Rauch und Verbrennungsgasen genannt seien.

Derartigen Dampfkesseln wird von Maschinen-ingenieuren eine grosse Zukunft prophezeit, aller Wahrscheinlichkeit nach werden auch andere Agentien, die mit Wasser und Dampf vermischt Wärme erzeugen, statt des Aetznatrons anwendbar sein.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1884

Band/Volume: [24](#)

Autor(en)/Author(s): Skraup Zdenko Hans

Artikel/Article: [Temperaturveränderungen. 577-604](#)