

Über die spezifische Wärme des Wasserstoffsperoxyds.

Von

W. SPRING.

Die spezifische Wärme des Wasserstoffsperoxyds ist noch unbekannt, wenigstens findet man in der Litteratur keine Notiz über diesen Gegenstand. Diese Lücke ist ohne Zweifel in den Schwierigkeiten begründet, die, wie man stets geglaubt hat, die Darstellung des Wasserstoffsperoxyds in reinem Zustande macht, bis R. WOLFFENSTEIN die Möglichkeit gezeigt hat, diesen Körper durch fraktionierte Destillation zu reinigen.

Für eine frühere Arbeit¹ hatte ich eine sehr große Menge Wasserstoffsperoxyd dargestellt und nahm mir nun vor, hiervon einen Teil für einen Versuch zur Bestimmung seiner spezifischen Wärme zu benutzen. Die Kenntnis dieser Größe kann dazu beitragen, uns über die Konstitution dieses eigenartigen Körpers aufzuklären. Nun hängt die spezifische Wärme einer Flüssigkeit, wie DE HEEN² gezeigt hat, größtenteils von der mehr oder weniger vollständigen Entbindung der Energie ab, die sich in latentem Zustande in den Elementen findet. Wir werden später sehen, wie diese Voraussetzung für das Wasserstoffsperoxyd zutrifft. Jetzt gehe ich zu einer kurzen Schilderung der möglich gewesenenen Messungen über.

Methode. Der Versuch hat mir gezeigt, daß das wasserfreie Wasserstoffsperoxyd sich in Wasser mit beträchtlicher Wärmeentbindung löst; infolgedessen konnte die Mischungsmethode nur angewandt werden, wenn man jede unmittelbare Berührung des Wasserstoffsperoxyds mit dem Wasser verhindert; außerdem macht es jene sehr schwierig, die Änderungen der spezifischen Wärme für aufeinanderfolgende Temperaturintervalle zu beobachten. Diese beiden Beweggründe haben mich bestimmt, die Strahlungsmethode anzuwenden. Diese führt bekanntermaßen bei flüssigen Körpern zu genügenden Resultaten, da es immer möglich ist, die bei den Flüssig-

¹ Diese Zeitschr. (1895) 8, 424.

² Bull. Acad. Belg. (1882) [3] 8, No. 8.

keiten mangelnde Leitfähigkeit durch die Arbeit eines Rührers zu ersetzen.

Die Versuche sind stets mit dem nämlichen Volum von 10 ccm vorgenommen worden. Das die Flüssigkeit enthaltende Gefäß war notwendigerweise von sehr dünnem Glase, und in der Mitte eines geschwärtzen Behälters aufgehängt, dessen Temperatur mittels strömenden Wassers auf + 12.3° konstant gehalten wurde.

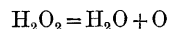
Das in die Flüssigkeit tauchende, geprüfte Thermometer war in 1/20° eingeteilt. Die Dauer der Erkaltung von 5 zu 5° wurde mittels eines Chronographen gemessen, und zwar von 50 bis zu 20°.

Die Berechnung der spezifischen Wärme erfolgte nach der wohl-bekanntten Formel:

$$\frac{P C + p}{P_1 C_1 + p} = \frac{t}{t_1}$$

Der Wert der Constante *p*, welche die Wärme des Glasgefäßes und eines Teiles des Thermometers und Rührers darstellt, ist für jedes Intervall von 5° bestimmt worden, indem nacheinander 10 g reines Wasser und 137 g Quecksilber, deren spezifische Wärme wohl bekannt sind, in den Apparat gebracht wurden.

Resultate. Die Bestimmung der spezifischen Wärme des trocknen Wasserstoffsperoxydes und ebenso der über 80% Wasserstoffsperoxyd enthaltenden wässerigen Lösungen ist mißlungen. Wenn man Wasserstoffsperoxyd in einem Glasgefäß auf 60° erwärmt, entwickeln sich fortwährend Sauerstoffblasen. Wenn man dann die spezifische Wärme von Grad zu Grad mißt, zeigt sich, daß diese sich erhöht und zwar um 1—2% ihres Anfangswertes, wenn die Temperatur von 50—20° herabgeht; außerdem ist ihr Wert ca. um 15% höher als der einer Superoxydlösung von geringerem Gehalt, wenn man die spezifische Wärme des Wassers von der der Lösung abzieht. Diese Anomalien erklären sich leicht, wenn man darauf Rücksicht nimmt, daß sich das Wasserstoffsperoxyd im Kalorimeter stetig zersetzt. Man mißt dann nicht nur seine eigene spezifische Wärme, sondern auch die, welche durch seine Umwandlung in Wasser + Sauerstoff frei wird: THOMSEN hat nun gezeigt, daß die durch die Gleichung:



ausgedrückte Zersetzung von einer Entbindung von 23 059 Kalorien begleitet ist. Die Substanz wird also eine Wärmequelle und eignet

sich nicht zu einer Messung der spezifischen Wärme. Die zahlreichen Versuche, die ich anstellte, um die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds aufzuhalten, haben keinen Erfolg gehabt, aber ich konnte ohne Schwierigkeiten die spezifische Wärme von Lösungen mit verschiedenem Gehalte messen. Da die Kenntnis dieser speziellen Werte von Nutzen ist, will ich sie hier angeben.

Für jede Lösung habe ich vier Reihen von Beobachtungen an-gestellt, und als Grundlage der Berechnung habe ich die von v. MÜNCHHAUSEN¹ gegebenen Werte für die spezifische Wärme des Wassers angenommen.

Die erste Kolonne der folgenden Tabellen giebt die Temperatur-intervalle, die zweite die spezifische Wärme der Lösungen *S* und die dritte enthält die spezifische Wärme *C* des Wasserstoffsperoxyds, die berechnet worden ist, indem ich die spezifische Wärme des in den Lösungen enthaltenen Wassers abzog. Die Zahlen unter *C* würden also die spezifische Wärme angeben, wenn die spezifische Wärme der Lösung gleich der Summe der spezifischen Wärme ihrer Bestandteile wäre — was jedoch nicht unbedingt der Fall zu sein braucht.

Lösung No. 1.

(10 ccm oder 13.6440 g, enthaltend 10.1700 g H₂O₂ und 3.4740 g H₂O, also 74.54 %.)

	<i>T</i>	<i>S</i>	<i>C</i>
	50—45°	0.7887	0.6939
	45—40°	0.7865	0.6944
	40—35°	0.7854	0.6936
	35—30°	0.7838	0.6944
	30—25°	0.7821	0.6906
	25—20°	0.7802	0.6890
Mittel	50—20°	0.7845	0.6893

¹ LANDOLT und BÖRNSTEIN, Tabellen (1894), S. 331.

Lösung No. 2.

(10 ccm oder 13.3634 g, enthaltend 9.5600 g H_2O_2 und 3.8034 g H_2O , also 71.54 %.)

<i>T</i>	<i>S</i>	<i>C</i>
50—45°	0.7629	0.6879
45—40°	0.7684	0.6832
40—35°	0.7645	0.6800
35—30°	0.7616	0.6755
30—25°	0.7566	0.6693
25—20°	0.7548	0.6677
Mittel 50—20°	0.7615	0.6739

Lösung No. 3.

(10 ccm oder 12.7644 g, enthaltend 7.7200 g H_2O_2 und 5.0444 g H_2O , also 60.48 %.)

<i>T</i>	<i>S</i>	<i>C</i>
50—45°	0.7846	0.6307
45—40°	0.7828	0.6290
40—35°	0.7815	0.6289
35—30°	0.7800	0.6271
30—25°	0.7784	0.6257
25—20°	0.7766	0.6243
Mittel 50—20°	0.7806	0.6276

Lösung No. 4.

(10 ccm oder 11.3612 g, enthaltend 3.8910 g H_2O_2 und 7.4702 g H_2O , also 34.25 %.)

<i>T</i>	<i>S</i>	<i>C</i>
50—45°	0.8844	0.6238
45—40°	0.8826	0.6225
40—35°	0.8828	0.6212
35—30°	0.8791	0.6206
30—25°	0.8772	0.6190
25—20°	0.8753	0.6175
Mittel 50—20°	0.8802	0.6208

Lösung No. 5.

(10 ccm oder 11.0550 g, enthaltend 3.3820 g H_2O_2 und 7.6730 g H_2O , also 30.59 %.)

<i>T</i>	<i>S</i>	<i>C</i>
50—45°	0.9564	0.8117
45—40°	0.9538	0.8079
40—35°	0.9523	0.8077
35—30°	0.9503	0.8061
30—25°	0.9483	0.8039
25—20°	0.9460	0.8019
Mittel 50—20°	0.9512	0.8065

Schlüsse.

Wenn man die Mittelwerte von *S* vergleicht, sieht man, daß die spez. Wärme der Lösungen zuerst geringer wird, wenn die Wassermenge wächst, um sich dann wieder zu erhöhen: die Lösung von 71.54 % Gehalt hat die kleinste spez. Wärme. Die Ursache dieses Minimums ist leichter zu ergründen, wenn man die Werte *C* vergleicht, welche nach Obigem die Wärme der Lösungen nach Abzug der spez. Wärme der anwesenden Wassermenge darstellen. Die Lösung No. 1, die superoxydreichste, giebt für *C* einen hohen Wert, der weniger mit der Temperatur abnimmt, als die folgenden. Sie unterliegt also wahrscheinlich noch einer Zersetzung, so daß die angezeigte Wärme *C*, die Summe der spez. Wärme plus der durch die Reaktion $H_2O_2 = H_2O + O$ entwickelten Wärme darstellte; sie giebt also nur annähernde Kenntnis der spez. Wärme. Wenn diese Annahme richtig ist, wird man den kleinsten Wert von *C* für den durch die Zersetzung des Körpers wenigst beeinflussten ansehen müssen. Nun giebt uns diesen kleinsten Wert die Lösung No. 4, deren Titer mit 34.25 % klein genug ist, um dem Körper Beständigkeit zu verleihen. Man hat alsdann den Mittelwert $C = 0.6208$ mit der Differenz 0.0063 zwischen den Grenzen der Beobachtungstemperaturen:

Wenn jedoch der Gehalt an Wasserstoffsperoxyd sich noch mehr erniedrigt (Lösung No. 5) sieht man, daß die spez. Wärme beträchtlich wächst: sie steigt von 0.6208 auf 0.8065. Da eine Zersetzung hier ausgeschlossen ist, wenn sie nicht schon für die vierte Lösung angenommen wurde, wird man daraus schließen

müssen, daß die Wasserstoffsperoxydlösung in Bezug auf ihre spez. Wärme sich verhält, wie die wässerige Alkohollösung, für welche die spez. Wärme größer ist, als die Summe der spez. Wärmen der Bestandteile.

Die unmittelbare Folgerung aus dieser Beobachtung ist, daß die Zahl 0.6208 überhaupt nur eine obere Grenze der spez. Wärme des Wasserstoffsperoxyds darstellen kann.

Ist dem so, dann ist es von großem Interesse, diese Zahl mit derjenigen zu vergleichen, die man beim Wasserstoffsperoxyd erhält durch Anwendung des Gesetzes von WOESTYN über die spez. Wärme der zusammengesetzten Stoffe. Dieses von REGNAULT früher bestätigte Gesetz nimmt an, daß die einfachen Stoffe die nämliche Wärmemenge zur Erwärmung verlangen, gleichgültig ob sie frei oder in Verbindungen der gleichen Art gebunden sind. Man hätte z. B. für ein Oxyd von der Formel R_mO_n , dessen spez. Wärme C wäre:

$$R_mO_n \times C = mRc_1 + nOc_2,$$

wenn c_1 und c_2 die entsprechenden Wärmen der Elemente sind.

Diese Formel hat zur Berechnung der unbekanntenen spez. Wärme des Sauerstoffs gedient; man fand so 0.328 im Mittel.¹

Wenn man nach diesen Daten die spez. Wärme des Wasserstoffsperoxyds mit der des Wassers vergleicht, wird man folgende Gleichungen aufstellen:

$$\begin{aligned} H_2O \times 1 &= 2H \times c_1 + O \times 0.328; \\ H_2O_2 \times x &= 2H \times c_1 + 2O \times 0.328; \end{aligned}$$

wenn man in diesen Gleichungen $2H \times c_1$ eliminiert, erhält man

$$H_2O_2 \times x = H_2O \times 1 + O \times 0.328,$$

und, indem man den Wert der Moleküle H_2O_2 und H_2O einsetzt, ebenso den des Sauerstoffatoms:

$$\begin{aligned} 34 \times x &= 18 \times 1 + 16 \times 0.328, \text{ endlich:} \\ x &= 0.6840. \end{aligned}$$

Diese Zahl ist, wie man sieht, größer als die Zahl 0.6208, die der Versuch uns als eine obere Grenze der spez. Wärme des Wasserstoffsperoxyds gegeben hat; hieraus folgt notwendig, daß der

¹ Zum Beweis betrachten wir das Kupferoxyd CuO ; für dieses ist $C = 0.1420$ und $c_1 = 0.0932$; man hat also $CuO \times 0.1420 = Cu \times 0.0932 + O \times c_2$, oder $79 \times 0.1420 = 63.4 \times 0.0932 + 16 \times c_2$, hieraus: $c_2 = 0.335$.

Energieinhalt des Wasserstoffsperoxyds kleiner ist, als der des Wassers, d. h. daß H_2O und H_2O_2 keine Gruppe bilden, auf die das Gesetz von WOESTYN Anwendung finden kann.

Kurz zusammengefaßt: die Thatsachen zeigen übereinstimmend einerseits den unvollständigen Verbrauch der potentiellen chemischen Energie der Elemente H_2 und O_2 in ihrer Verbindung H_2O_2 und andererseits beweisen sie den oben angeführten Satz von DE HEEN, nach dem die Änderungen der spez. Wärme der Flüssigkeiten abhängen von der „Dissoziation“ oder dem chemischen Zerfall.

Liège, Institut de chimie générale, 3. April 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1895.