

II. TEIL.

VERWANDTSCHAFTSLEHRE UND THERMOCHEMIE.

VON W. NERNST IN BERLIN.

Allgemeines.

I. Allgemeine Einleitung. Offenbar ist das wichtigste Problem für eine Erklärung der chemischen Wechselwirkung die Frage nach der Natur der Kräfte, die bei den häufig mit gewaltigen Energieänderungen begleiteten chemischen Prozessen in Erscheinung treten; eng damit zusammen hängt natürlich die Frage nach dem Wirkungsgesetz dieser Kräfte, d. h. die Frage, wie sich die gegenseitige Wechselwirkung zweier chemisch miteinander reagierender Atome mit ihrer Entfernung ändert.

Allein diese Probleme scheinen sämtlich von ihrer Lösung noch weit entfernt; der Grund ist offenbar darin zu erblicken, daß man mit den einzelnen Atomen keine Messungen anstellen kann, vielmehr bei jedem chemischen Prozeß es mit einer Unzahl derartiger Elementarwirkungen zu tun hat. Demgemäß sind die auf diesem Gebiete gewonnenen Resultate mehr statistischer Natur, d. h. die uns bekannten Gesetze beziehen sich fast sämtlich auf Reaktionen einer großen Anzahl von Atomen oder Molekülen und geben das mittlere Verhalten derselben an. Eng damit zusammen hängt der Umstand, daß die Mehrzahl dieser Gesetze nicht durch spezielle molekulartheoretische Betrachtungen, sondern vielmehr durch Anwendung der allgemeinen thermodynamischen Prinzipien gewonnen worden sind.

Was die Natur der chemischen Kräfte anlangt, so scheint es, als ob man hier zwischen zwei wesentlich verschiedenen Kraftäußerungen zu unterscheiden hat, nämlich zwischen solchen nichtpolaren Charakteren und solchen polaren Charakteren; in der Entwicklung der Chemie hat sich dies dadurch bemerkbar gemacht, daß man sich bisweilen mehr der unitarischen, bisweilen mehr der dualistischen Betrachtungsweise zuwandte.

Verbindungen zwischen zwei gleichartigen Atomen, wie H_2 , O_2 , Cl_2 , die, wie etwa beim N_2 , sogar ungeheuer stabil und fest sein können, wird man wohl nur gezwungen durch polare Kräfte erklären können; wir werden hier wohl anzunehmen haben, daß mindestens im Endeffekt Kräfte nichtpolaren Charakters auftreten; dasselbe gilt wahrscheinlich für die Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen, z. B. für die Kohlenwasserstoffe und zahlreiche ähnliche Fälle.

Kräfte polaren Charakters haben wir offenbar bei der Salzbildung anzunehmen, bei denen schon Berzelius von einem elektrochemischen Dualismus

sprach und bei denen wir dem Metalle eine positive, dem Metalloid eine negative Ladung zuschreiben.

Die Physik hat uns in der Gravitation eine Kraft nichtpolaren Charakters, in der elektrostatischen Anziehung eine solche polaren Charakters kennen gelehrt. Niemand bezweifelt gegenwärtig, daß bei vielen chemischen Prozessen elektrische Kräfte eine wichtige Rolle spielen, und man wird sie wohl mit den oben erwähnten polaren chemischen Wechselwirkungen im wesentlichen identifizieren dürfen; über die Natur der nichtpolaren chemischen Kräfte aber sind wir im Dunkeln. An eine Identifizierung mit der Gravitation wird man nicht denken können, wohl aber vermuten dürfen, daß sie wesensgleich sind mit denjenigen Kräften, die in der Kohäsion, in erster Linie also in der Kristallbildung zum Ausdruck kommen.

Sehr zahlreich, aber fast ohne jeden Erfolg, sind die Versuche, den chemischen Prozeß als verursacht durch eine Attraktionswirkung zwischen den betreffenden Atomen zu behandeln, wobei man also die Prinzipien der sogenannten Potentialtheorie zu Hilfe zog. Es muß aber betont werden, daß diese Betrachtungsweise streng genommen nur beim absoluten Nullpunkt, bei dem wir die Atome als ruhend annehmen dürfen, zulässig ist; unter gewöhnlichen Umständen besitzen die Atome stets eine Wärmebewegung. Und da bei chemischen Prozessen die Energie dieser Wärmebewegung sich in der Regel ändern wird, so tritt ein neues Moment auf, das die gewöhnliche Potentialtheorie, die mit ruhenden Massenpunkten operiert, nicht berücksichtigt, und es können daher die Resultate der Rechnung erheblich fehlerhaft werden.

Auf eine historische Darstellung der vielen Versuche, über die Natur der chemischen Kräfte zu speziellen Vorstellungen zu gelangen, kann hier verzichtet werden, weil, wie oben bemerkt, sichere Erfolge auf diesem Gebiete bisher nicht erzielt wurden. Hingegen wollen wir eine kurze Übersicht über die Auffindung der oben erwähnten allgemeineren Gesetze geben, die sich für die chemische Forschung als im hohen Maße fruchtbar erwiesen haben.

2. Historische Entwicklung. Das Grundgesetz der modernen Verwandtschaftslehre, das sogenannte Gesetz der chemischen Massenwirkung, wurde in qualitativer Form bereits 1801 von Berthollet ausgesprochen, der den Begriff des chemischen Gleichgewichtes in die Wissenschaft eingeführt hat. Die exakte Formulierung des Gesetzes der Massenwirkung verdankt man dem norwegischen Forscher Guldberg (1867), der auch im Verein mit Waage eine Anzahl Versuche zur Prüfung seiner Formeln anstellte. 1873 wurde das gleiche Gesetz, das anfänglich kaum Beachtung fand, von Jellet neu aufgefunden und durch experimentell vortrefflich durchgeführte Arbeiten bestätigt. Im letzten Jahrzehnt des verflossenen Jahrhunderts wurde das Gesetz der Massenwirkung durch Aufstellung der Gesetze für die Beteiligung des Lösungsmittels an chemischen Reaktionen und für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, besonders aber durch die Erkenntnis erweitert, daß das

Historische
Entwicklung.

erwähnte Gesetz auch auf Ionen (speziell in wäßriger Lösung) gerade ebenso wie auf gewöhnliche Moleküle anzuwenden sei.

Die Anwendung des sogenannten ersten Wärmesatzes, des Prinzips von der Erhaltung der Energie, auf chemische Prozesse führte zur Entwicklung der Thermochemie, die hauptsächlich durch die Arbeiten von Heß (1840) begründet und später von Thomson in Kopenhagen und Berthelot in Paris experimentell in sehr vollkommener Weise ausgebaut wurde. Die Anwendung des zweiten Wärmesatzes erfolgte 1871 zuerst durch A. Horstmann, später durch J. W. Gibbs, Helmholtz, Le Chatelier, Boltzmann u. a., in neuester Zeit hauptsächlich durch Planck.

Für die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung bei chemischen Reaktionen und chemischer Affinität stellte Berthelot (1867) ein Prinzip auf, wonach jede chemische Umsetzung zur Entstehung derjenigen Stoffe führen sollte, die die meiste Wärme entwickeln; doch zeigten Horstmann, Helmholtz, Le Chatelier u. a. die Unrichtigkeit dieses Satzes. Erst in neuester Zeit scheint es gelungen zu sein, ein neues thermodynamisches Prinzip zu finden, mit Hilfe dessen man aus der Wärmeentwicklung und den spezifischen Wärmen der reagierenden Komponenten die chemische Affinität berechnen kann.

Massenwirkungs-
gesetz.

3. Gesetz der chemischen Massenwirkung. Wenn wir eine Reaktion in einem homogenen Systeme, etwa in einem Gase oder in einer verdünnten Lösung betrachten, so kann die Reaktion niemals absolut bis zum Ende vor sich gehen, vielmehr macht sie stets Halt, bevor die reagierenden Bestandteile gänzlich aufgebraucht sind. Wenn also zum Beispiel Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas) zu Wasserdampf sich vereinigen, so muß immer etwas unverbranntes Knallgas zurückbleiben; wenn man eine Säure mit einer Basis neutralisiert, so ist die Neutralisation niemals vollständig. Möglich wäre dies nur bei unendlich großer Affinität, die in der Natur niemals vorkommt, wenn auch bei starken Affinitäten, wie zum Beispiel gerade in den erwähnten Fällen, praktisch die Reaktion quantitativ verläuft und die unverbundenen Mengen außerordentlich klein bleiben.

Der Endzustand, der sich in dem betrachteten chemischen System einstellt, gleichgültig ob er von der einen Seite oder von der anderen Seite aus erreicht wird, entspricht dem chemischen Gleichgewicht; nur muß man sich davor hüten, lediglich daraus auf die Erreichung eines Gleichgewichts zu schließen, daß in dem betrachteten System keine Veränderungen mehr sich abspielen, weil ein solcher Zustand sich auch bei sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit einstellen kann. So hat man beobachtet, daß bei Zimmertemperatur jahrelang Knallgas unverändert bleibt und keine irgendwie merklichen Mengen von Wasserdampf sich bilden; dieser Zustand entspricht aber keineswegs dem Gleichgewicht, welches im Gegenteil bei fast vollständiger Wasserbildung liegt, sondern erklärt sich einfach daraus, daß bei Zimmertemperatur die gegenseitige Einwirkungsgeschwindigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff ganz ungeheuer klein ist.

Ein Gleichgewicht stellt sich in einigen Stunden z. B. her, wenn wir in einem Glasballon Wasserstoff und Joddampf auf etwa 400 Grad erhitzen; es bildet sich dann Jodwasserstoff, doch keineswegs quantitativ, d. h. bis zum Verbrauch der reagierenden Bestandteile: es bleiben vielmehr erhebliche Mengen von Wasserstoff und Jod nebeneinander in Freiheit. Wenn wir umgekehrt Jodwasserstoff erhitzen, so zerfällt er nicht quantitativ, sondern es bleibt ein gewisser Prozentsatz (bei 400 Grad etwa 79%) unzersetzt, wie lange man auch die Erhitzung fortsetzt. Daß man es hier mit einem richtigen Gleichgewicht zu tun hat, erkennt man schon daraus, daß, sowohl wenn man von Jodwasserstoff, wie wenn man von einem Gemenge von Wasserstoff und Joddampf ausgeht, die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich groß ist und allmählich bis auf Null heruntergeht, bis das Gleichgewicht erreicht ist, und daß der Endzustand derselbe ist, gleichgültig ob man ihn durch Bildung oder Zersetzung von Jodwasserstoff erreicht.

Im Sinne der kinetischen Anschauungen werden wir sämtliche Moleküle in fortwährender Bewegung begriffen uns vorstellen müssen: ständig werden die Moleküle aneinanderstoßen, und es wird daher zu einer chemischen Einwirkung kommen. Auch im Gleichgewichte werden also fortwährend Wasserstoff und Jod miteinander reagieren, um Jodwasserstoff zu bilden, und es wird auf der anderen Seite sich fortwährend Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff spalten. Das Gleichgewicht ist im Sinne dieser Anschauungen (Williamson 1851) also nicht dadurch charakterisiert, daß jeder chemische Umsatz aufgehört hat, sondern dadurch, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit gemäß der Gleichung



im Sinne von links nach rechts ebenso groß ist, wie im Sinne von rechts nach links.

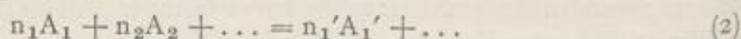
Es gelingt auf Grund dieser Vorstellung, einen einfachen Ausdruck für die Geschwindigkeit v_1 aufzustellen, mit der Wasserstoff und Jod aufeinander einwirken; man setzt diese einfach der Zahl der Zusammenstöße zwischen den reagierenden Molekülgattungen proportional und findet so, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs dem Produkt der Konzentrationen von Wasserstoff und Joddampf proportional ist. Umgekehrt ist die Zersetzungsgeschwindigkeit v_2 des Jodwasserstoffs in jedem Augenblick dem Quadrat seiner Konzentration proportional, weil zwei Moleküle Jodwasserstoff im Sinne der Gleichung (1) zusammenstoßen müssen. Somit findet man, daß die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit V gleich

$$V = v_1 - v_2 = k_1[\text{H}_2][\text{J}_2] - k_2[\text{HJ}]^2$$

gesetzt werden kann, wobei wir unter einer Molekülgattung, eingeschlossen in eckige Klammern, ihre Konzentration verstehen wollen; k_1 und k_2 sind zwei Proportionalitätsfaktoren, die sogenannten Reaktionskoeffizienten.

Im Gleichgewicht sind die beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten einander gleich, und die totale Reaktionsgeschwindigkeit ist Null.

Wir finden daher als Gleichgewichtsbedingung $\frac{[H_2][J_2]}{[H]^2} = \frac{k_2}{k_1} = K$, worin K den Gleichgewichtskoeffizienten bezeichnet. Allgemein gilt, wenn wir eine Reaktion nach dem Schema



haben, die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots}{[A_1']^{n_1'} \dots} = \frac{k_2}{k_1} = K, \quad (3)$$

während die Reaktionsgeschwindigkeit

$$V = k_1 [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots - k_2 [A_1']^{n_1'} \dots \quad (4)$$

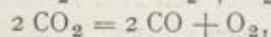
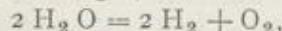
beträgt. Die vorstehenden Gleichungen sind der Ausdruck des Gesetzes der chemischen Massenwirkung und liefern die Grundlage sowohl für die chemische Statik, wie für die chemische Kinetik.

Beispiele.

4. Besprechung einiger Beispiele. Das Gesetz der chemischen Massenwirkung wird am einfachsten klar werden, wenn wir es auf einige spezielle Fälle anwenden. Aus der oben abgeleiteten Gleichung $\frac{[H_2][J_2]}{[H]^2} = K$ geht ohne weiteres hervor, daß die Jodwasserstoffbildung sich weitgehend, d. h. bis zum völligen Aufbrauch der reagierenden Bestandteile, abspielen muß, wenn viel Jod auf wenig Wasserstoff, oder viel Wasserstoff auf wenig Jod einwirkt; dieser deutliche Einfluß der Konzentration oder „der aktiven Masse“ hat dem Gesetze den Namen gegeben.

Wenn wir hingegen die Konzentrationen sämtlicher Molekulgattungen in gleicher Weise, z. B. durch Kompression auf das n -fache steigern, so ändert sich der Wert des Ausdrucks auf der linken Seite vorstehender Gleichung nicht, es verschiebt sich daher auch nicht das Gleichgewicht. Allgemein wird dies gelten, wenn auf der linken Seite der Reaktionsgleichung ebensoviel Moleküle wie auf der rechten Seite der Gleichung sich befinden und wenn die Reaktion daher im Sinne des Gesetzes von Avogadro ohne Volumänderung sich abspielt. Übrigens gilt der Satz, daß der Druck auf ein chemisches Gleichgewicht ohne Einfluß ist, wenn die betreffende Reaktion bei konstant erhaltenem Drucke ohne Volumänderung sich abspielt, nicht nur für Gase, sondern ganz allgemein für jedes beliebige System (vgl. auch w. u.).

Viele Dissoziationserscheinungen, wie etwa



sind dadurch charakterisiert, daß die Reaktion unter einer Vergrößerung der Molekühlzahl vor sich geht; in diesem Falle muß nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung durch Druckverminderung oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch Volumenzunahme die Dissoziation vergrößert werden, was die Erfahrung auch vollkommen bestätigt.

Ein weites Anwendungsgebiet eröffnete sich für das Gesetz der chemischen Massenwirkung, als durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation die

Konstitution der wäßrigen Lösungen von Salzen, Säuren und Basen klargestellt wurde, und die Verschiebung des Gleichgewichts wird hier, wie es besonders bei den Indikatoren der Fall ist, besonders deutlich, wenn damit eine Veränderung der Farbe verbunden ist.

Nehmen an dem Gleichgewichte feste Stoffe teil, so folgt aus der Beobachtung, daß solche Stoffe eine bestimmte konstante Dampfspannung oder Löslichkeit bei konstanter Temperatur besitzen, der Satz, daß die Konzentration einer Molekül-gattung, die in fester Form zugegen ist, so lange konstant bleibt, als der betreffende Stoff, wie man sich ausdrückt, als „Bodenkörper“ vorhanden ist. Systeme, die aus mehreren in sich physikalisch und chemisch homogenen Bestandteilen zusammengesetzt sind, bezeichnet man als „mehrphasig“, wobei man unter „Phase“ jeden derartigen homogenen Komplex versteht. Haben wir also ein Gleichgewicht zwischen Dampf und Lösung, oder zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln, die beliebig viel gelöste Substanzen enthalten können, so haben wir ein zweiphasiges System. Haben wir es mit verdünnten Lösungen zu tun, so gilt der Satz, daß die Konzentration der betreffenden Molekül-gattung in der einen Phase proportional ihrer Konzentration in der anderen Phase ist (Verteilungssatz).

Überhaupt gelten die Formeln (3) und (4) streng genommen nur für verdünnte Lösungen und für nicht zu stark komprimierte Gase; aber wenn wir ein beliebiges Gemisch betrachten, so können wir uns vorstellen, daß daneben eine zweite Phase, gebildet vom Gasraum oder von einem anderen Lösungsmittel, damit in Berührung ist und daß sämtliche Molekül-gattungen hier nur in außerordentlich geringer Konzentration vorhanden sind; auf das so gebildete System können wir dann das Gesetz der chemischen Massenwirkung anwenden und auch die Konzentrationen in dem damit in Berührung befindlichen Gemisch berechnen, wenn wir die betreffenden Dampfspannungen oder Verteilungskoeffizienten kennen.

Gerade dasjenige Beispiel, an der Hand dessen zum ersten Mal von Berthelot und Péan de St. Gilles (1862) die Gesetze des chemischen Gleichgewichts erforscht wurden und auf welches später Guldberg das von ihm entdeckte Gesetz der Massenwirkung anwandte, war ein flüssiges Gemisch von vier verschiedenen Stoffen, die keineswegs nur in verdünnter Lösung sich befanden; es handelte sich nämlich um die Untersuchung der Reaktion



die sich durch Titration bei Zimmertemperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, gut bestimmen ließ. Daß in diesem Gemisch sich die Gleichung $\frac{[\text{Alkohol}][\text{Säure}]}{[\text{Ester}][\text{Wasser}]}$ gut bestätigt zeigte, erklärt sich wohl daraus, daß im Gemische die Dampfspannungen aller vier Molekül-gattungen nahe ihrer Konzentration proportional sind.

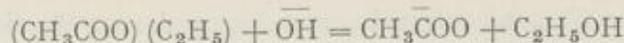
Die Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes läßt sich, wenn bei Zimmertemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, am einfachsten durch die chemische Analyse ausführen; andernfalls muß man mit Hilfe irgend einer physikalischen Eigenschaft die Konzentration einer Molekulgattung im Gleichgewicht ermitteln, ohne daß man das System selber verändert. Bei gasförmigen Systemen ist die Messung des Druckes der einfachste Weg, wenn die Reaktion mit einer Volumänderung verläuft; bei Lösungen benutzt man Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, optische Aktivität, Lichtabsorption usw.

Bei heterogenen Systemen läßt sich die Bestimmung des Gleichgewichtes sehr häufig durch eine Druckmessung ausführen; so entspricht bei der Dissoziation $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ jeder Temperatur ein bestimmter Dissoziationsdruck der Kohlensäure, und durch die Bestimmung dieser Druckkurve ist man dann völlig über die betreffende Reaktion orientiert.

Die bisher besprochenen Beispiele bezogen sich alle auf die chemische Statik; das Gesetz der Massenwirkung liefert aber auch gleichzeitig das Gesetz des Reaktionsverlaufs von solchen Reaktionen, die bei konstant erhaltener Temperatur verlaufen. Gerade die oben besprochene Esterbildung liefert hierfür ein gutes Beispiel; bezeichnen wir zur Zeit $t = 0$ die Mengen von Alkohol, Essigsäure, Ester und Wasser mit a, b, c, d und möge nach der Zeit t die Menge x sich umgesetzt haben, so liefert das Gesetz der chemischen Massenwirkung die Differentialgleichung $\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) (b - x) - k_2 (c + x) (d + x)$, die sehr gut mit den Messungen übereinstimmt.

Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn die Reaktion praktisch bis zu Ende vor sich geht, wenn also die entgegengesetzte Reaktionsgeschwindigkeit wegen Kleinheit des Koeffizienten k_2 stets nur so minimale Werte annimmt, daß man sie vernachlässigen kann. Dies ist der Fall bei dem zuerst eingehend untersuchten Beispiel, nämlich der Inversion des Rohrzuckers, die bei Gegenwart von Säuren oder richtiger von Wasserstoffionen mit merklicher Geschwindigkeit sich abspielt. Und zwar ist hier einfach in jedem Augenblick die Inversionsgeschwindigkeit $V = \frac{dx}{dt} = k (a - x)$, worin wiederum a die zur Zeit $t = 0$ vorhandene Zuckermenge und x die zur Zeit t umgesetzte Menge bedeuten. Das Integral dieser Gleichung liefert mit Berücksichtigung der Anfangsbedingung $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a-x}{a}$; bei der Prüfung hat sich in der Tat k so lange als vollkommen konstant erwiesen, als die Konzentration der Wasserstoffionen nicht geändert wird.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation hat auf mancherlei Prozesse der chemischen Kinetik ähnlich wie auf die der chemischen Statik neues Licht geworfen; die Verseifung eines Esters durch Basen schrieb man früher z. B. $(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, und es war danach zu erwarten, daß jede Basis ihren spezifischen Einfluß ausübt. Im Sinne der Dissoziationstheorie spielt sich der Prozeß aber im Sinne der Gleichung



ab und es folgt daraus, daß eine Basis um so schneller verseifen muß, je mehr Hydroxylionen sie enthält, was die Erfahrung vollständig bestätigt hat.

5. Stärke der Säuren und Basen; Löslichkeit von Salzen. Auf diesem Wege ist zugleich allgemein ein wichtiges Problem gelöst worden, nämlich die Frage nach der Stärke der Säuren und Basen. Alle Säuren sind dadurch charakterisiert, daß sie Wasserstoffionen enthalten, alle Basen dadurch, daß sie bei der Dissoziation Hydroxylionen liefern. Nach dem Gesetze der Massenwirkung werden also alle spezifisch sauren oder spezifisch basischen Eigenschaften um so stärker ausgeübt werden, je größer die Konzentration der Wasserstoffionen oder Hydroxylionen ist. Dementsprechend ist ceteris paribus eine Säure um so stärker, je größer ihre elektrolytische Dissoziation ist, und dasselbe gilt von den Basen.

Das Wasser selber ist, allerdings nur in ganz geringer Menge, im Sinne der Gleichung $\text{H}_2\text{O} = \overset{+}{\text{H}} + \overline{\text{OH}}$ dissoziiert; daraus folgt, daß, wenn wir eine Säure und eine Basis in wäßriger Lösung zusammenbringen, die Wasserbildung aus Wasserstoff und Hydroxylionen so gut wie quantitativ sich abspielen muß; dies ist die Theorie des wohlbekannten Neutralisationsprozesses.

Auf verschiedenen Wegen hat man übereinstimmend gefunden, daß bei Zimmertemperatur reines Wasser, Wasserstoffionen und Hydroxylionen je in der Konzentration nahe 10^{-7} Mol pro Liter enthält; Wasser ist also zugleich eine Säure, wie eine Basis, beides aber entsprechend nur in äußerst schwachem Maße. Wenden wir das Gesetz der Massenwirkung auf die obige Reaktionsgleichung an, so haben wir zu beachten, daß in verdünnter Lösung die Konzentration des Wassers praktisch konstant bleibt, und wir finden daher, $[\text{H}] \cdot [\overline{\text{OH}}] = \text{const} = 10^{-14}$; haben wir eine normale Säurelösung, so ist darin die Konzentrationen der Wasserstoffionen (vorausgesetzt daß es sich um eine starke Säure handelt) nahe gleich eins und es wird die Konzentration der Hydroxylionen nahe gleich 10^{-14} , also ganz ungeheuer klein. Trotzdem ist diese sehr kleine Konzentration unter Umständen maßgebend für das Verhalten der Lösung; insbesondere wird die hydrolytische Spaltung von Salzen und auch die elektromotorische Kraft gewisser galvanischer Elemente durch diese, wenn auch noch so kleinen, Konzentrationen bestimmt.

Auf außerordentlich kleine Ionenkonzentrationen stößt man übrigens auch in der Theorie der Löslichkeit von Salzen und ihrer Beeinflussung durch Zusatz anderer Salze. Betrachten wir etwa das Gleichgewicht zwischen festem Chlorsilber und seiner gesättigten wäßrigen Lösung $\text{AgCl} = \overset{+}{\text{Ag}} + \overline{\text{Cl}}$, so liefert das Gesetz der chemischen Massenwirkung bei konstanter Temperatur: $[\text{Ag}] [\overline{\text{Cl}}] = \text{const}$. Die Löslichkeit des Chlorsilbers, d. h. die Konzentration im mit festem Chlorsilber im Gleichgewicht befindlichen Wasser, beträgt nahe

10^{-5} ; es ist der Wert des obigen Ionenproduktes also 10^{-10} ; diese Zahl gibt zugleich die Konzentration der Silberionen an, wenn man Chlorsilber mit einer bezüglich der Chlorionen normalen wäßrigen Lösung schüttelt; zu noch viel kleineren Werten gelangt man in den entsprechenden Fällen bei dem viel schwerer löslichen Bromsilber oder gar Jodsilber, und auch hier sind diese kleineren Konzentrationen für manche Eigenschaften der Lösung, z. B. auch für ihr elektromotorisches Verhalten, maßgebend.

Behandeln wir festes Chlorsilber mit irgend einer Substanz, die Silberionen addiert, z. B. einer Ammoniaklösung oder der Lösung eines Cyanids, so muß so viel Chlorsilber in Lösung gehen, bis das Ionenprodukt wieder den Normalwert erreicht hat. — Die vorstehenden Betrachtungen enthalten zugleich die Theorie der Bildung und Auflösung von Niederschlägen, die speziell für die analytische Chemie von größter Bedeutung ist.

Erster
Wärmesatz.

6. Anwendung des ersten Wärmesatzes auf chemische Prozesse. Eine wichtige Äußerung der chemischen Verwandtschaft besteht in der Wärmeentwicklung, die man stets beobachtet, wenn starke chemische Kräfte ins Spiel treten, wie ja auch z. B. die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs die wichtigste Kraftquelle für die Industrie liefert. Die Untersuchung dieser Wärmeerscheinungen ist der Gegenstand der Thermochemie.

Bei jedem in der Natur sich abspielenden Vorgange können wir folgende Energieänderungen unterscheiden: 1. Abgabe oder Aufnahme von Wärme; 2. Leistung äußerer Arbeit; 3. Änderung der inneren Energie. Betrachten wir ein chemisches System und nehmen wir der Einfachheit willen an, es sei, nachdem ein stofflicher Umsatz in ihm stattgefunden hat, wieder zur Anfangstemperatur zurückgekehrt, welche es vor Beginn des Umsatzes besessen hat, so muß nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die entwickelte Wärme q vermehrt um die vom Systeme geleistete Arbeit A gleich der Abnahme der inneren Energie U des Systemes sein.

Die bei einer Reaktion entwickelte Wärme kann nun ohne Schwierigkeit dadurch gemessen werden, daß man das Gefäß, welches das Reaktionsgemisch enthält, in das Wasser eines Kalorimeters taucht und die Reaktion passend einleitet; die Erwärmung des Wassers des Kalorimeters und des Wasserwertes des letzteren entspricht der entwickelten Wärme. Die mit dem Vorgange verbundene Arbeitsleistung besteht in fast allen Fällen in der Überwindung des Atmosphärendruckes; sie ergibt sich dann aus der mit der Reaktion verbundenen und in Litern gezählten Volumänderung in Literatmosphären und läßt sich durch Multiplikation mit 24,19 auf cal. reduzieren.

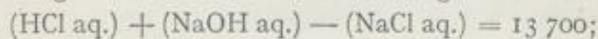
So beobachtet man z. B., daß bei Auflösung von einem g-Atom Zink (= 65,4 g) in verdünnter Schwefelsäure bei 20° 34 200 cal. entwickelt werden. Gleichzeitig wird ein Mol Wasserstoff (= 2 g) in Freiheit gesetzt, wodurch gegen den Druck der Atmosphäre eine gewisse äußere Arbeit geleistet wird; da nun ein Mol eines beliebigen Gases bei 0° 22,41, bei der absoluten Temperatur T somit $22,41 \frac{T}{273}$ Liter einnimmt, so beträgt die vom Systeme ge-

leistete äußere Arbeit $22,41 \frac{T}{273} = 0,0821 T$ Literatmosphären oder, da eine Literatmosphäre äquivalent 24,19 cal. ist, 1,985 T oder rund 2 T cal. Bei der Auflösung des Zinkes wurde also eine Arbeit von $2(273 + 20) = 586$ cal. gegen den Atmosphärendruck geleistet.

Die Wärmetönung der Reaktion oder die Differenz zwischen den Werten der inneren Energie, welche das System vor und nach der Auflösung des Zinks besaß, beträgt somit: $U = 34\,200 + 586 = 34\,786$ cal.

Man ersieht aus diesem Beispiele, daß selbst hier, wo ein Gas sich entwickelt, wo also die Volumänderung des Systems infolge der Reaktion sehr bedeutend, die geleistete äußere Arbeit nur die Rolle einer Korrekursionsgröße spielt, und daß sie in den Fällen, wo die reagierenden und entstehenden Stoffe sämtlich fest oder flüssig sind, die Volumänderung also von einer viel kleineren Größenordnung ist, als gegen die unvermeidlichen Beobachtungsfehler verschwindend gänzlich außer acht gelassen werden kann.

Zur Abkürzung benutzt man als Bezeichnungsweise z. B.



die Gleichung besagt also, daß bei der Neutralisation eines Äquivalentes Salzsäure durch ein Äquivalent Natron in verdünnter Lösung 13 700 cal. entwickelt werden, die sogenannte Neutralisationswärme.

Man pflegt die obige Bezeichnungsweise in den Fällen noch weiter abzukürzen, in denen aus der Beschreibung des Anfangszustandes der nach Beendigung der Reaktion vorhandene Zustand des Systems ohne weiteres zu ersehen ist. Man drückt in einem solchen Falle die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand des Systems dadurch aus, daß man die Formeln der reagierenden Stoffe durch Kommata getrennt in eine gemeinsame Klammer einschließt. So schreibt man z. B. für $(\text{S}) + (\text{O}_2) - (\text{SO}_2) = 71\,080$

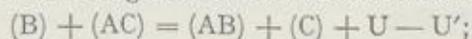
kürzer $(\text{S}, \text{O}_2) = 71\,080;$

für $(\text{HCl aq.}) + (\text{NaOH aq.}) - (\text{NaCl aq.}) = 13\,700$

kürzer $(\text{HCl aq.}, \text{NaOH aq.}) = 13\,700$

und ebenso in anderen Fällen. Natürlich bedeutet dann z. B. $-(\text{HCl aq.}, \text{NaOH aq.})$ die Wärmemenge, welche bei der Zerlegung einer wäßrigen Lösung von Chlornatrium in eine wäßrige Lösung von Natron und von Salzsäure absorbiert werden würde (13 700 cal.).

Gleichbedeutend mit der Schreibweise $(A) + (B) - (AB) = U$ ist natürlich $(A) + (B) = (AB) + U$; da die thermochemischen Gleichungen einfach Summen von Energiegrößen darstellen, so dürfen wir mit ihnen die gewöhnlichen algebraischen Transformationen vornehmen; subtrahieren wir z. B. von der obenstehenden Gleichung die folgende $(A) + (C) = (AC) + U'$, so resultiert als unmittelbare Folge der beiden vorstehenden Formeln



dieser letzteren Gleichung entnehmen wir das Resultat, daß der Substitution von B anstatt von C in der Verbindung AC eine Wärmetönung von $U - U'$ entspricht.

Thermo-
chemische Be-
zeichnungsweise

Die Werte von (A) selber, d. h. die absoluten Energieinhalte des Mols eines Stoffes kennen wir nicht, wenn auch die kinetische Gastheorie zuweilen zu einer Vorstellung ihrer Größe führt; so würde nach den Anschauungen dieser Theorie der Energieinhalt des einatomigen Quecksilberdampfes, der ausschließlich in der fortschreitenden Energie seiner Atome besteht, bei der Temperatur $T \frac{M}{2} u^2 = 2,98 T \text{ cal.}$ betragen. Allein die Kenntnis der gesamten Energieinhalte der Stoffe ist für praktische Zwecke gänzlich belanglos, weil wir es immer nur mit Energiedifferenzen verschiedener Systeme zu tun haben, zu deren Kenntnis uns die thermochemische Messung führt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man der Bequemlichkeit wegen die thermochemischen Formeln häufig atomistisch anstatt molekular schreibt. So bedeutet z. B. $(H_2, O) = 67\,520$ nicht die uns gänzlich unbekannte Wärmetönung bei Verbindung von atomistischem Sauerstoff, sondern die von einem g-Atom (= 16 g) gewöhnlichen Sauerstoff mit Wasserstoff. Es ist aber zweifellos richtiger, $(2 H_2, O_2) = 2 \times 67\,520$ zu schreiben, wenn auch ein Irrtum in solchen und ähnlichen Fällen wohl ausgeschlossen ist.

Gesetz der
konstanten
Wärmesummen.

Eine unmittelbare Konsequenz des Prinzips der Erhaltung der Energie ist das Gesetz der konstanten Wärmesummen. Lassen wir nämlich ein System verschiedenartige chemische Umsetzungen erleiden, um es schließlich wieder auf den Anfangszustand zurückzubringen, so muß die mit den Prozessen verbundene Wärmetönung in Summa gleich Null sein, weil anderenfalls ein Verlust oder Gewinn an Energie zu verzeichnen wäre, was dem ersten Hauptsatze widerstreitet. Bringen wir das System auf zwei verschiedenen Wegen zu dem gleichen Endresultate, so muß hiernach beide Male dieselbe Wärmetönung auftreten, d. h. die Energiedifferenz zwischen zwei gleichen Zuständen des Systems muß die gleiche sein, unabhängig, auf welchem Wege es von dem einen in den anderen Zustand übergeführt wird.

Zur Verdeutlichung des Satzes der konstanten Wärmesummen diene folgendes Beispiel: wir betrachten ein aus 1 Mol Ammoniak (NH_3), 1 Mol Chlorwasserstoff (HCl) und einer großen Menge Wasser gebildetes System in den beiden Zuständen: 1. die drei Stoffe befinden sich voneinander getrennt und 2. die drei Stoffe bilden eine homogene Lösung von Chlorammonium in sehr viel Wasser. Wir können aus dem ersten Zustande zum zweiten auf zwei verschiedenen Wegen gelangen, indem man einerseits zunächst die beiden Gase sich zu festem Salmiak verbinden läßt und letzteren in Wasser auflöst, und indem man andererseits die beiden Gase einzeln von Wasser absorbieren läßt und die so entstandenen Lösungen zur gegenseitigen Neutralisation bringt. Die entsprechenden Wärmetönungen betragen:

Erster Weg	Zweiter Weg
$(NH_3, HCl) = + 42\,100 \text{ cal.}$	$(NH_3, \text{aq.}) = + 8\,400 \text{ cal.}$
$(NH_4Cl, \text{aq.}) = - 3\,900 \text{ ,,}$	$(HCl, \text{aq.}) = + 17\,300 \text{ ,,}$
	$(NH_3, \text{aq.}, HCl \text{ aq.}) = + 12\,300 \text{ ,,}$
$(NH_3, HCl, \text{aq.}) = + 38\,200 \text{ cal.}$	$(NH_3, HCl, \text{aq.}) = + 38\,000 \text{ cal.}$

In der Tat ergibt sich die Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und Endzustand des Systems in beiden Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler gleich.

Der Satz der Konstanz der Wärmesummen ist für die praktische Thermochemie von ganz außerordentlicher Wichtigkeit und von vielseitiger Anwendung. Für die direkte Untersuchung im Kalorimeter sind nur wenige Reaktionen geeignet, weil es für die Genauigkeit der Messung unbedingt erforderlich ist, daß die Reaktion sich leicht hervorrufen läßt, schnell verläuft, um nicht durch Wärmestrahlung allzu große Verluste zu haben, und frei von Nebenreaktionen ist, die häufig sich nicht in Rechnung setzen lassen. Fast immer aber gelingt es in den Fällen, wo die Bedingungen der Schnelligkeit, Vollständigkeit und Einfachheit des Verlaufes nicht erfüllt sind, auf Umwegen zum Ziele zu gelangen, indem man durch Zuhilfenahme geeigneter Zwischenkörper das System von dem einen in den anderen der beiden Zustände überführt, deren Energiedifferenz gemessen werden soll. So ist es uns nicht möglich, die Energiedifferenz zwischen Holzkohle und Diamant direkt zu bestimmen, weil eben die Überführung der einen Modifikation in die andere sich nicht bewerkstelligen läßt. Verwandeln wir aber Holzkohle und Diamant mit Hinzuziehung eines Zwischenkörpers in die gleiche Verbindung, so liefert die Differenz dieser beiden Wärmemengen den Wärmewert der Umwandlung aus der einen Modifikation in die andere.

Ein derartiger, sehr häufig benutzter Zwischenkörper ist der Sauerstoff; als z. B. in einem Kalorimeter die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs verbrannt wurden, ergab sich für

		Diff.
amorphe Kohle	97 650	
Graphit	94 810	2840
Diamant	94 310	500

es würden somit beim Übergange von 12 g Holzkohle in Graphit 2840, beim Übergang von 12 g Graphit in Diamant 500 cal. entwickelt werden. Auf dem gleichen Wege läßt sich die Bildungswärme der organischen Verbindungen aus dem Wärmewerte ihrer Verbrennung in Sauerstoff ermitteln, bei welchem Vorgange die Verbindung von unbekannter in Verbindungen von bekannter Bildungswärme (CO_2 , H_2O usw.) übergeführt wird. Die Energiedifferenz von (H_2 , J_2) und 2 (HJ) ist ebenfalls keiner direkten Messung zugänglich, weil Wasserstoff und Jod sich nur äußerst langsam und träge miteinander verbinden; wenn wir aber Jodwasserstoff in Wasser lösen, mit Kali neutralisieren, das Jod durch Chlor in Freiheit setzen, das gebildete Chlorkalium in Kali und Salzsäure zerlegen, die Salzsäure wiederum in Chlor und Wasserstoff spalten, so sind wir mittels der Zwischenkörper H_2O , KOH und Cl_2 von gasförmigem Jodwasserstoff zu freiem Wasserstoff und freiem Jod gelangt, und zwar mittels Reaktionen, die schnell und glatt in dem einen oder anderen Sinne verlaufen und deren Wärmetönung demgemäß einzeln gut meßbar ist. In der Tat hat man auf diesem Wege die Bildungswärme des gasförmigen Jodwasserstoffs bestimmt.

Einige thermochemische Daten

Um schließlich einen Begriff von der Größe der Wärmeentwicklung zu geben, sei folgende Tabelle mitgeteilt; in der dritten Kolonne befinden sich nähere Angaben, wenigstens in den Fällen, in welchen Zweifel entstehen können, auf welchen Aggregatzustand oder auf welche Modifikation sich die betreffende chemische Reaktion bezieht.

Reaktion	Wärmetönung	Bemerkung
$2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$	+ 67 520 cal.	Flüssiges Wasser
$\text{C} + 2\text{O} = \text{CO}_2$	+ 94 300 „	Diamant
$\text{C} + \text{O} = \text{CO}$	+ 26 600 „	Diamant
$\text{S} + 2\text{O} = \text{SO}_2$	+ 71 080 „	Rhombischer Schwefel
$\text{H} + \text{F} = \text{HF}$	+ 38 600 „	Gasf. Fluor
$\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$	+ 22 000 „	Gasf. Chlor
$\text{H} + \text{Br} = \text{HBr}$	+ 8 400 „	Fl. Brom
$\text{H} + \text{J} = \text{HJ}$	— 6 100 „	Festes Jod
$\text{N} + 3\text{H} = \text{NH}_3$	+ 12 000 „	—
$\text{N} + \text{O} = \text{NO}$	— 21 600 „	—
$\text{N} + 2\text{O} = \text{NO}_2$	— 7 700 „	Dissoziiertes Stickstoffdioxid
$2\text{N} + 4\text{O} = \text{N}_2\text{O}_4$	— 2 600 „	Bimolekulares Stickstoffdioxid
$\text{K} + \text{F} = \text{KF}$	+ 109 500 „	—
$\text{K} + \text{Cl} = \text{KCl}$	+ 105 600 „	—
$\text{K} + \text{Br} = \text{KBr}$	+ 95 300 „	—
$\text{K} + \text{J} = \text{KJ}$	+ 80 100 „	—

In der vorstehenden Tabelle kommt die starke Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff und zum Kohlenstoff, des Fluors zum Kalium usw. zum deutlichen Ausdrucke. Die Abnahme der Affinität der Halogene zum Wasserstoff in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod äußert sich in der abnehmenden Bildungswärme der Halogenwasserstoffsäuren. Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs ist sogar negativ, doch ist hierbei zu beachten, daß es sich hier um die Bildungswärme aus Wasserstoff und festem Jod handelt. Rechnet man die Zahl auf Joddampf um, berücksichtigt also die Sublimationswärme des festen Jodes, die pro Mol ($\text{J}_2 = 2 \cdot 127 \text{ g}$) nahe 15 000 cal. beträgt, so folgt für Jodwasserstoff die Bildungswärme + 1400 cal.

Das Beispiel des Stickoxyds NO lehrt, daß es aber auch Verbindungen gibt, die aus den Elementen unter starker Wärmeabsorption sich bilden. Wenn eine solche Verbindung, wie man es z. B. beim Acetylen (C_2H_2) beobachten kann, unter gewissen Bedingungen rasch in die Elemente zerfällt, so wird umgekehrt eine große Wärmemenge frei, die zur starken Erhitzung und Drucksteigerung führt. Ein solcher Vorgang kann dann ebenso explosiv wirken, wie z. B. die Bildung von Wasserdampf aus Knallgas.

Aus den thermochemischen Daten kann man sowohl die Maximaltemperaturen von Flammen, wie auch die Maximaltemperatur berechnen, die sich bei der Entzündung in einem geschlossenen Volumen, etwa in der Explosionskammer eines Gasmotors, herstellt; im ersteren Falle benötigt man außerdem noch der Kenntnis der spezifischen Wärme der Verbrennungsprodukte bei konstantem Drucke, im zweiten Falle bei konstantem Volumen.

7. Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit. Durch Temperatursteigerung wird ganz allgemein die chemische Reaktionsgeschwindigkeit stark vergrößert. Meistens genügt schon eine Erwärmung um 10° , um sie auf das Doppelte bis Dreifache zu bringen. Man kann dies auch so ausdrücken, daß die Koeffizienten k_1 und k_2 in Gleich. 4 S. 282 mit der Temperatur rasch anwachsen.

Knallgas verwandelt sich bei 500° langsam in Wasserdampf, bei 1500° geht die gegenseitige Einwirkung von Wasserstoff und Sauerstoff mit ungeheurer großer Geschwindigkeit vor sich, während sie bei Zimmertemperatur auf einen äußerst kleinen, unmeßbaren Betrag gesunken ist.

Es wird nun auch leicht verständlich, wie die durch den chemischen Umsatz entwickelte oder absorbierte Wärme auf seine Geschwindigkeit einwirken muß. Betrachten wir zunächst den Fall, daß die Reaktion in dem Sinne verläuft, welcher mit einer Entwicklung von Wärme verbunden ist; infolge des Fortschrittes der Reaktion erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche ihre Geschwindigkeit vergrößert. Diese vermehrte Geschwindigkeit hat aber wiederum einen schnelleren Umsatz und demgemäß eine vermehrte Wärmeentwicklung zur Folge, welche ihrerseits wiederum auf den Umsatz fördernd zurückwirkt; man erkennt so, wie es unter geeigneten Umständen zu einem außerordentlich beschleunigten Reaktionsverlaufe kommen kann. Hieraus erklären sich die stürmischen Reaktionen; man wird stets finden, daß diese mit einer Wärmeentwicklung verknüpft sind.

Bei vielen Systemen, insbesondere häufig bei Gasgemischen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering oder überhaupt von keinem wahrnehmbaren Betrage; in diesem Falle vermag das soeben beschriebene Phänomen der gegenseitigen Beschleunigung von Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmeentwicklung nicht zur Geltung zu gelangen, weil die minimale entwickelte Wärme zur Umgebung abgeleitet wird, bevor eine merkliche Temperaturerhöhung erfolgt ist. Dies ist z. B. der Fall beim Knallgase; eine gegenseitige Einwirkung und eine dementsprechende Wärmeentwicklung findet sicherlich zwischen Sauerstoff und Wasserstoff unter allen Umständen statt; aber weil jene bei gewöhnlicher Temperatur, wie schon oben auseinandergesetzt, mit der allergrößten Langsamkeit vor sich geht, kann diese keinen wahrnehmbaren Betrag erreichen, und demgemäß bleibt auch die Erhöhung der Temperatur des Knallgasgemisches über die der Umgebung unmeßbar klein. Anders wird es bei 530 bis 600° ; hier besitzt die Reaktionsgeschwindigkeit bereits eine genügende Größe, um zu einer lebhaften Wärmeentwicklung zu führen, welche die Vereinigung der beiden Gase außerordentlich beschleunigt, so daß eine Entflammung oder Verpuffung des Systems erfolgen kann.

Es ist nun aber keineswegs nötig, das ganze System auf eine Temperatur zu bringen, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit von hinreichendem Betrage ist, sondern es genügt zur Entzündung bereits eine lokale Erwärmung von gewisser Größe, wie sie etwa durch einen elektrischen Funken erzeugt wird. Betrachten wir der Einfachheit willen wieder ein homogenes System, etwa ein Knallgasgemisch, so wird in jedem Falle in dem Punkte, welcher auf eine

höhere Temperatur gebracht ist, die Einwirkung der beiden Gase schneller vor sich gehen und demgemäß die Temperatur des Punktes steigen. Es kann nun aber zweierlei passieren: entweder wird die entwickelte Wärme aus der Umgebung des Punktes rascher durch Strahlung und Leitung entfernt, als neue erzeugt, und dann findet nach kurzer Zeit ein Sinken der Temperatur statt, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit alsbald wieder auf eine minimale Größe fällt, oder aber die Wärmeentwicklung in dem betrachteten Punkte ist groß genug, um auch die Umgebung bis zu einer Temperatur heftiger Einwirkung zu erhitzen; dann wird sich mit der hohen Temperatur die rapide Einwirkung der Gase im ganzen Systeme verbreiten, und es findet eine Entflammung statt, die zu einer fast vollständigen Verbindung der reaktionsfähigen Gase des Systems führt. Die Temperatur, bis zu welcher ein Punkt des Systems erhitzt werden muß, um die Verpuffung einzuleiten, nennt man die „Entzündungstemperatur“; ihr Wert ist, wie aus dem Vorangegangenen ersichtlich, durch eine große Anzahl Faktoren bedingt, wie Reaktionswärme, thermische Leitfähigkeit und Diffusionsvermögen der Gase, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, und außerdem wird sie sich mit der Temperatur der Umgebung und dem Drucke des Systems ändern. Die Entzündungstemperatur ist somit ziemlich sekundärer Natur; keineswegs aber darf man sie, wie aus obigem klar ersichtlich, als die Temperatur ansprechen, wo die gegenseitige Einwirkung der Gase erst beginnt; dies wäre etwa ebenso verkehrt, wie wenn man die Siedetemperatur als den Punkt ansprechen wollte, wo die Verdampfung ihren Anfang nimmt. Die ganz entsprechenden Betrachtungen sind auch auf Explosionsvorgänge in heterogenen Systemen, wie die Entzündung des Schießpulvers u. dgl., zu übertragen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in dem Falle, in welchem mit dem Fortschreiten der Reaktion eine Absorption von Wärme, also eine Abkühlung verbunden ist; hier sinkt die Temperatur während des Reaktionsverlaufs, und der chemische Umsatz verlangsamt sich um so stärker, je schneller er anfänglich vor sich geht. Das Phänomen der von dem betreffenden Umsatze selber erzeugten Verlangsamung beobachtet man u. a. bei der Verdampfung, mit welchem Vorgange eine starke Absorption von Wärme verbunden ist; infolge der hierdurch erzeugten Abkühlung sinkt dann der Dampfdruck rapide. Der Umstand, daß Schießpulver ein explosiver Körper ist, feste Kohlensäure aber z. B. nicht, trotzdem beide einer gleichen Reaktion, nämlich Verwandlung in gasförmige Produkte fähig sind, erklärt sich eben daraus, daß die einmal eingeleitete Reaktion im ersten Fall infolge der heftigen Wärmeentwicklung sich schnell fortpflanzt und sich beschleunigt, im zweiten hingegen sich durch Abkühlung alsbald fast zum völligen Stillstande bringt.

Übrigens können auch Elemente einer Umwandlung unter starker Wärmeentwicklung fähig sein; so ist daher z. B. flüssiges Ozon ein heftiger Explosivstoff, weil die Umlagerung in gewöhnlichen Sauerstoff im Sinne der Gleichung $2 O_3 = 3 O_2$ rasch und unter starker Wärmeerzeugung sich abspielt, nachdem sie in einem Punkte durch irgend einen Umstand ausgelöst worden ist.

8. Anwendung des zweiten Wärmesatzes auf chemische Prozesse. Die Anwendung des zweiten Wärmesatzes bietet dem Verständnis erfahrungsgemäß erheblich größere Schwierigkeiten, als die des ersten, so daß es zu viel Raum einnehmen würde, falls hier eine vollständige Beweisführung erstrebt werden sollte; wir müssen uns mit der Mitteilung der wichtigsten Sätze auf diesem Gebiete begnügen.

Wenn wir irgend einen Prozeß isotherm und reversibel leiten, so kann dabei, vorausgesetzt, daß er sich ohne Zufuhr fremder Energie von selbst abspielt, eine gewisse maximale äußere Arbeit gewonnen werden. Handelt es sich um einen chemischen Prozeß, so ist diese maximale Arbeit offenbar das Maß der chemischen Affinität, und so liefert uns der zweite Wärmesatz eine Methode zur quantitativen Messung dieser Größen. Da letztere eindeutig bestimmt ist, so muß man immer zu demselben Werte gelangen, gleichgültig, in welcher Weise, ob z. B. durch isotherme Destillation, durch Elektrolyse, durch osmotische Prozesse oder sonst irgendwie die Reaktion isotherm und reversibel geleitet wird. Durch diese Betrachtungsweise sind zahlreiche Größen miteinander in Beziehung gesetzt worden, zwischen denen man einen Zusammenhang früher nie vermutet hatte.

Zwischen der thermochemisch gemessenen Wärmetönung U , der maximalen Arbeit A , ihrem Temperaturkoeffizienten $\frac{dA}{dT}$ und der absoluten Temperatur T findet folgende fundamentale Beziehung statt, die sämtliche Anwendungen des zweiten Wärmesatzes in sich enthält:

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad (5)$$

Wir wollen nunmehr dazu übergehen, die wichtigsten Anwendungen dieser Gleichung zu besprechen, und zwar zunächst auf Reaktionen, die zwischen lauter chemisch reinen festen oder flüssigen Stoffen sich abspielen; sodann wollen wir auf Vorgänge im Gasraum oder in verdünnter Lösung eingehen.

Die einfachste Reaktion der ersten Art ist die Umwandlung einer Modifikation in eine andere, z. B. von rhombischem in monosymmetrischen Schwefel. Bezeichnet p_1 den Dampfdruck der einen, p_2 den Dampfdruck der zweiten Modifikation, so beträgt die bei der Umwandlung zu gewinnende maximale Arbeit ($R = \text{Gaskonstante}$) $A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$.

Schneiden sich die beiden Dampfdruckkurven, was übrigens keineswegs immer der Fall zu sein braucht, so gibt es einen Temperaturpunkt, bei welchem die beiden Modifikationen miteinander im Gleichgewichte sich befinden. Bei dem oben erwähnten Beispiel liegt diese Temperatur bei $95,4^\circ$, und man beobachtet dementsprechend, daß unterhalb dieser sogenannten „Umwandlungstemperatur“ der monosymmetrische in den rhombischen, oberhalb der rhombische in den monosymmetrischen Schwefel sich umwandelt. Ob diese Umwandlung mit großer oder mit äußerst geringer Geschwindigkeit vor sich geht, darüber sagen die Gleichungen des zweiten Wärmesatzes, welche die Zeit ja

nicht enthalten, nichts aus. Die Erfahrung lehrt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit bisweilen ziemlich groß ist, wie z. B. in dem Falle des Schwefels, in welchem sich die Umwandlungstemperatur daher auch scharf messen läßt; bisweilen aber überaus klein, wie bei Graphit und Diamant, in welchem Falle man experimentell eine Umwandlung des bei gewöhnlichen Temperaturen zweifellos weniger stabilen Graphits in Diamant nicht beobachten kann.

Als ein zweites Beispiel wollen wir etwa die Bildung festen Jodsilbers aus Silber und Jod betrachten. Bezeichnet π den Dampfdruck des festen Jodes bei der absoluten Temperatur T , p die Dissoziationsspannung des Jodsilbers bei der gleichen Temperatur, so findet man leicht für die Affinität zwischen Jod und Silber die Beziehung $A = RT \ln \frac{\pi}{p}$.

Es gibt aber gerade in diesem Falle noch einen zweiten Weg, um die Vereinigung von Jod und Silber isotherm und reversibel sich vollziehen zu lassen, indem man nämlich ein galvanisches Element aufbaut, dessen Elektrolyt Jodsilber als Bodenkörper enthält und dessen eine Elektrode durch einen Silberstab, dessen andere Elektrode durch ein von festem Jod umgebenes Platinblech gebildet wird. Die elektromotorische Kraft E dieses Elementes mißt direkt die Affinität zwischen Jod und Silber, und wir können (wobei natürlich beide Größen, nämlich einerseits die elektrische Arbeit, andererseits die Destillationsarbeit in gleichem Maße gemessen werden müssen) daher einfach setzen $E = A = RT \ln \frac{\pi}{p}$; diese letztere Gleichung liefert eine wichtige Methode zur Bestimmung der Wärmetönung; durch Vergleich mit der Formel (5) ergibt sich nämlich

$$E - U = T \frac{dE}{dT} \quad (6)$$

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen zugleich die große Bedeutung, welche die elektrochemischen Prozesse für die Verwandtschaftslehre besitzen, und man ersieht auch ohne weitere Rechnung, daß erstens in einem reversiblen galvanischen Elemente die Richtung des von ihm gelieferten Stromes zugleich den Sinn abgibt, in welchem dem Gesetze von Faraday gemäß die chemischen Prozesse im Elemente sich abspielen, und in welcher Richtung daher die chemischen Verwandtschaftskräfte wirksam sind; zweitens ist ebenfalls von vornherein klar, daß die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Stärke der chemischen Verwandtschaft wachsen muß. Allerdings ist die Zahl der chemischen Reaktionen, die zum stromliefernden Prozesse in einem galvanischen Elemente gemacht werden können, nicht sehr groß, so daß nur relativ wenige Reaktionen nach dieser Methode auf ihre Affinität hin untersucht werden können. —

Um auch auf in einem gasförmigen System sich abspielende Reaktionen den zweiten Wärmesatz anwenden zu können, war die Aufgabe zu lösen, die maximale Arbeit der Reaktion unter diesen Umständen zu messen. Es ergab sich, daß dies lediglich mit Hilfe der Gasgesetze möglich sei, und zwar erkennt man dieses am anschaulichsten, wenn wir folgende Versuchsanordnung ins Auge fassen. Um die Ideen zu fixieren, wollen wir etwa die Reaktion

$$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O},$$

d. h. die Bildung von Wasserdampf aus Wasserstoff und Sauerstoff betrachten. Gegeben seien zwei Reservoirs, die Wasserstoff und Sauerstoff je in der Konzentration (Mol pro Liter) C_1 und C_2 enthalten. Aus diesen beiden Reservoirs sollen zwei Mol Wasserstoff und ein Mol Sauerstoff entnommen und isotherm und reversibel zur Bildung von zwei Molen Wasserdampf, die einem Reservoir von Wasserdampf mit der Konzentration C_3 beizumengen seien. Als Zwischenkörper denken wir uns ein viertes Reservoir, in welchem sich das Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf hergestellt haben möge, und zwar mögen in diesem sogenannten „Gleichgewichtskasten“ die Konzentrationen c_1 , c_2 , c_3 an H_2 , O_2 , H_2O herrschen. Wir können uns nun vorstellen, daß wir fortlaufend kleine Mengen Wasserstoff und Sauerstoff in den Gleichgewichtskasten isotherm und reversibel transportieren und fortlaufend den gebildeten Wasserdampf, der zur Einstellung des Gleichgewichtes sich bilden möge — wobei wir die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes uns nötigenfalls durch Katalysatoren beschleunigt denken können — aus dem Gleichgewichtskasten in das Wasserdampfreservoir befördern. Auf diesem Wege ist es möglich, die Reaktion in allen ihren Phasen isotherm und reversibel sich abspielen zu lassen; auf der anderen Seite können wir, indem wir beachten, daß ein Mol eines Gases, dessen Konzentration von C auf c sinkt, hierbei im Sinne der Gasgleichung $pv = RT$ die Arbeit $\int_c^C p dv = RT \ln \frac{C}{c}$ leistet, ohne weiteres die bei der beschriebenen Versuchsanordnung zu gewinnende Arbeit angeben: $A = RT (2 \ln \frac{C_1}{c_1} + \ln \frac{C_2}{c_2} - 2 \ln \frac{C_3}{c_3})$, oder umgeformt, unter Berücksichtigung der Gleichung (3) des Gesetzes der chemischen Massenwirkung auch

$$A = RT (\ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3^2} - \ln K). \quad (7)$$

Aus dieser Gleichung können wir sofort ein sehr wichtiges Resultat ablesen. Wie eingangs dieses Paragraphen auseinandergesetzt, muß die maximale Arbeit, die ein chemischer Prozeß zu leisten vermag, von der Art und Weise, in welcher wir den Prozeß isotherm und reversibel sich abspielen lassen, unabhängig sein, und dies führt sofort zu der Folgerung, daß das Konzentrationsverhältnis der reagierenden Substanzen im Gleichgewichtskasten ohne Einfluß auf das Endresultat sein muß. Dies ist aber wiederum nur möglich, wenn eben bei konstant erhaltener Temperatur die Gleichung $K = \frac{c_1^2 c_2}{c_3^2}$ erfüllt ist; damit haben wir aber das Gesetz der chemischen Massenwirkung für den Fall eines homogenen gasförmigen Systems bewiesen, und es ist leicht zu sehen, wie sich dieser Beweis für beliebige Systeme verallgemeinern läßt.

Wenden wir schließlich die ganz allgemeine Gleichung (5) auf den soeben erhaltenen Ausdruck (7) für A an, so folgt sofort

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}; \quad (8)$$

dies ist die sogenannte „Gleichung der Reaktionsisochore“, die wohl die wichtigste Anwendung des zweiten Wärmesatzes auf chemische Prozesse darstellt.

Diese Gleichung läßt sich ohne weiteres auch auf den Fall übertragen, daß beliebige feste Stoffe am Gleichgewicht partizipieren; ferner erlaubt die Bemerkung, daß auch für den osmotischen Druck von in verdünnter Lösung befindlichen Substanzen die Gasgesetze gelten, sofort ihre Anwendung auf Lösungen. In allen Fällen ist aber zu beachten, daß der Gleichung (7) und somit auch (8) die Gültigkeit der Gasgesetze zugrunde gelegt wurde und daß daher bei der Anwendung auf stark komprimierte Gase oder konzentrierte Lösungen den Abweichungen von den Gasgesetzen Rechnung getragen werden müßte.

Qualitativ entnehmen wir der Gleichung (8) das wichtige Resultat, daß durch Temperaturerhöhung ein chemisches Gleichgewicht sich in dem Sinne verschiebt, in welchem die Reaktion mit Wärmeabsorption verbunden ist, analog übrigens, wie durch Drucksteigerung sich ein chemisches Gleichgewicht in dem Sinne verschiebt, in welchem die Reaktion unter Volumabnahme sich abspielt.

Um die Gleichung der Reaktionsisochore auf spezielle Fälle anwenden zu können, muß man sie integrieren; dabei ist streng genommen zu beachten, daß die Wärmeentwicklung U eine Temperaturfunktion ist. Nach dem Kirchhoffschen Satze, der sich aus dem ersten Wärmesatze leicht ableiten läßt, kann man den Einfluß der Temperatur auf die Wärmeentwicklung berechnen, wenn man die spezifischen Wärmen sämtlicher reagierender Stoffe kennt. Da aber die Atomwärmen häufig nahe additiv sind, so ergibt sich in der Regel nur eine relativ kleine Veränderlichkeit der Wärmeentwicklung mit der Temperatur, und wenn man sich außerdem auf ein kleines Temperaturintervall beschränkt, so kann man in Gleichung (8) die Größe U als annähernd konstant behandeln, und man findet dann leicht durch Integration

$$U = \frac{4.571 (\log K_2 - \log K_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}, \quad (9)$$

worin K_1 und K_2 die bei den Temperaturen T_1 und T_2 gemessenen Gleichgewichtskoeffizienten bedeuten.

Anwendungen der Gleichungen (8) bzw. (9) gibt es in sehr großer Anzahl; wenn man z. B. die Dissoziation des Wasserdampfes, der Kohlensäure usw. bei einer einzigen Temperatur bestimmt hat, so kann man aus der bekannten Bildungswärme der betreffenden Verbindung die Dissoziation bei allen Temperaturen berechnen, und zwar läßt sich die Rechnung streng durchführen, wenn man außerdem die spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe in dem betreffenden Temperaturintervall kennt. Man hat ferner z. B. gefunden, daß aus Luft sich Stickoxyd im Sinne der Gleichung $N_2 + O_2 = 2NO$ bei $T = 2000^\circ$ zu etwa 0,6% bildet; aus der bekannten (negativen) Bildungswärme dieser Verbindung läßt sich dann mittels der Gleichung der Reaktionsisochore ableiten, daß sich um so mehr Stickoxyd im Gleichgewicht bilden muß, je höher die Temperatur ist, daß mit anderen Worten die Stabilität endothermischer Verbindungen (z. B. auch von Ozon, Wasserstoffsperoxyd, Acetylen) mit der Temperatur zunimmt. Die so gewonnenen Gesichtspunkte sind natürlich auch

für die technische Gewinnung der betreffenden Substanzen, also z. B. auch für die Darstellung von Salpetersäure aus Luft, von Bedeutung.

Um auch einige Beispiele der Anwendung von Gleichung (8) auf heterogene Systeme zu nennen, so kann man aus der Änderung des Dissoziationsdruckes von Calciumkarbonat mit der Temperatur die Verbindungswärme zwischen Calciumoxyd und Kohlendioxyd berechnen; bestimmt man die Dissoziationsspannung des festen Salmiaks bei zwei Temperaturen, so ergibt sich daraus die Bildungswärme dieser Substanz aus Ammoniak und Chlorwasserstoff.

Sehr fruchtbar erwies sich die Gleichung der Reaktionsisochore auch in ihrer Anwendung auf Lösungen, in denen Gleichgewichte sich noch viel zahlreicher bestimmen ließen, als bei Gasen. Besonders interessant und originell war hier die Berechnung der Änderung der elektrolytischen Dissoziation reinen Wassers mit der Temperatur aus der Neutralisationswärme starker Säuren mit starken Basen, die dann als Kriterium für die wahre Leitfähigkeit ganz reinen Wassers benutzt werden konnte. Aus der Änderung der Löslichkeit fester Stoffe mit der Temperatur läßt sich die Lösungswärme berechnen usw.

Der Vollständigkeit wegen sei noch erwähnt, daß sich die Verschiebung des Gleichgewichtes z. B. in Lösungen mit dem Drucke p aus der Gleichung $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{V_0}{RT}$ berechnen läßt, worin V_0 die Volumzunahme bedeutet, die sich bei der Verschiebung des Gleichgewichtes um ein Mol herstellt.

9. Wärme und chemische Energie. Es lag zunächst nahe, in der bei einer Reaktion entwickelten Wärme das Maß der von den chemischen Kräften geleisteten Arbeit und somit zugleich das Maß der chemischen Affinität zu erblicken; diese Auffassung wurde zuerst von Julius Thomsen (1854) geäußert, aber bald von ihm aufgegeben, von dem zweiten großen Thermochemiker Berthelot hingegen 1867 wieder aufgenommen und lange Zeit mit großer Zähigkeit aufrecht erhalten. Die Thermodynamik lehrt jedoch, wie im vorangehenden Paragraphen gezeigt wurde, daß nicht die Wärmeentwicklung U , sondern die maximale Arbeit A das Maß der chemischen Affinität ist und daß daher die chemischen Reaktionen nicht in dem Sinne verlaufen, in welchem die maximale Wärme entwickelt wird, wie es das von Berthelot aufgestellte Prinzip fordern würde, sondern in dem Sinne, in welchem bei isothermem und reversiblen Verlauf die maximale Arbeit geleistet werden würde, wie es der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie verlangt.

Nun kann man zwar aus Gleichung (5) U berechnen, wenn man A als Funktion der Temperatur kennt: $U = A - T \frac{dA}{dT}$; man kann aber nicht umgekehrt A berechnen, wenn man U als Funktion der Temperatur kennt. Es rührt dies eben daher, daß in der Fundamentalgleichung (5) die maximale Arbeit A in der Form ihrer Derivierten $\frac{dA}{dT}$ vorkommt und daß durch Integration daher notwendig eine zunächst unbekannte Integrationskonstante auftritt. Da man

Neuer
Wärmesatz.

über den Wert dieser Integrationskonstante a priori gar nichts aussagen kann, so führt der zweite Wärmesatz zu keiner Beziehung zwischen A und U.

Unter diesen Umständen mußte es auffällig erscheinen, daß die Erfahrung trotzdem einen engen Zusammenhang zwischen beiden Größen fast zweifellos macht; denn wenn auch das Prinzip von Berthelot in vielen Fällen versagte, so stimmte es im großen und ganzen doch zu gut, als daß es sich hier um einen mehr zufälligen Parallelismus hätte handeln können. Dadurch entstand der Gedanke, daß die beiden vorhandenen Wärmesätze noch nicht völlig den Zusammenhang zwischen den beiden thermodynamischen Funktionen liefern, sondern daß noch weitere Gesetzmäßigkeiten vorhanden sein müßten.

Zur Erkenntnis dieser neuen Beziehung zwischen A und U kann man durch folgende molekulartheoretische Betrachtung gelangen, die allerdings nicht den Weg angibt, auf welchem sie gefunden wurde.

Viele Versuche der neueren Zeit haben gelehrt, daß die spezifische Wärme fester und flüssiger (amorpher) Körper bei tiefen Temperaturen verschwindend klein wird, daß also im Sinne der kinetischen Theorie die Bewegung der Atome nicht erst beim absoluten Nullpunkt, sondern bereits oberhalb desselben aufhört. Wir haben daher zu schließen, daß nicht nur beim absoluten Nullpunkt selber, wie bereits aus Gleichung (5), wenigstens mit sehr großer Wahrscheinlichkeit, hervorgeht, sondern auch unmittelbar oberhalb desselben Affinität und Wärmeentwicklung einander gleich gesetzt werden können. Dies führt aber zu der neuen Beziehung $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT}$ (für $T = 0$), die wir mit Berücksichtigung der Gleichung (5) auch schreiben können

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0). \quad (10)$$

Man kann die vorstehenden Gleichungen am besten graphisch sich dadurch veranschaulichen, daß man sagt, die Kurven für A und U müssen sich beim absoluten Nullpunkt tangieren; so erkennt man zugleich die Möglichkeit, die Affinität lediglich aus der Wärmetönung zu berechnen und so das Problem zu lösen, dessen Klarstellung Berthelots Prinzip vergeblich zu liefern suchte. Wir brauchen nämlich nur, wenn etwa U bei Zimmertemperatur durch kalorimetrische Messungen ermittelt ist und wenn man den Verlauf der spezifischen Wärme aller reagierender Stoffe bis zu sehr tiefen Temperaturen kennt, die Kurve für U bis zu möglichst tiefen Temperaturen auszuziehen; dies wird dadurch erleichtert, daß im Sinne der Gleichungen (10) die Kurve in ihrem letzten Ende parallel der Temperaturachse verlaufen muß. Man kann vom absoluten Nullpunkt ausgehend dann aber ohne weiteres auch die Kurve der maximalen Arbeit A (oder der chemischen Affinität) zeichnen, weil auch diese Kurve in ihrem ersten Anfang parallel der Temperaturachse verlaufen und zugleich in diesem Gebiete mit der U-Kurve zusammenfallen muß. Dann aber ist es möglich, auch die Kurve für A vollkommen auszuziehen, indem man die Gleichung (5) in der Form $\frac{dA}{dT} = \frac{A-U}{T}$ verwendet und so an jeder Stelle die Richtung dieser Kurve berechnet. Damit sind wir denn aber über den Verlauf

der chemischen Affinität in der Abhängigkeit von der Temperatur vollkommen orientiert.

Als Beispiel betrachten wir etwa die bereits oben besprochene Reaktion: Bildung des Jodsilbers aus den Elementen. Hier ließ sich nach mehreren Methoden die Bildungswärme exakt ermitteln; die chemische Affinität wurde durch Messungen der elektromotorischen Kraft bestimmt, und die spezifischen Wärmen ließen sich bis zu sehr tiefen Temperaturen messen und durch eine einfache Formel wiedergeben. So war es möglich, die erwähnten beiden Kurven vollständig zu zeichnen, und es zeigte sich in der Tat, daß sich innerhalb der Versuchsfehler die chemische Affinität aus den thermischen Daten, Bildungswärmen und spezifischen Wärmen ermitteln ließ. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Ergebnisse, aus denen klar hervorgeht, daß sich die Kurven für A und U im Sinne des neuen Wärmesatzes bei sehr tiefen Temperaturen tangieren:

T	U	A	A·U
0	15166	15166	0
20	15153	15173	20
40	15136	15201	65
60	15124	15235	111
100	15114	15313	194
180	15101	15477	376
260	15084	15650	566
300	15074	15732	658

Die Gleichungen (10) gelten nur für feste und flüssige Stoffe, nicht für Gase, deren spezifische Wärme auch bei den tiefsten Temperaturen im Sinne der kinetischen Theorie endliche und sogar beträchtliche Werte besitzen muß; trotzdem läßt sich mit Hilfe des neuen Wärmesatzes auch das Gleichgewicht in Gasen berechnen, indem man den gesättigten Dampf, der mit den betreffenden festen oder flüssigen Stoffen im Gleichgewicht sich befindet, in Rechnung zieht; man kommt so zu dem Ergebnis, daß man auch das Gleichgewicht in gasförmigen Systemen aus den betreffenden thermischen Daten ableiten kann, wenn man für jede Molekulgattung einen Punkt der Sublimationskurve oder, allgemeiner gesprochen, einen Gleichgewichtswert kennt, bei dem die betreffende Molekulgattung aus einem beliebigen festen System in den Gaszustand übergeht.

Mit Hilfe des neuen Wärmesatzes haben sich u. a. zahlreiche Gleichgewichte und Affinitäten berechnen lassen, die sich wegen zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeiten experimentell nicht untersuchen ließen, so auch z. B. die unter 8 besprochene Umwandlung von Graphit in Diamant; die Maßbeziehungen zwischen Wärme und chemischer Kraft scheinen nunmehr weitgehend aufgeklärt.

Literatur.

Die wichtigsten deutschen Zeitschriften auf dem hier behandelten Gebiete sind: Zeitschrift für physikalische Chemie, Leipzig, W. Engelmann; Zeitschrift für Elektrochemie (Organ der Deutschen Bunsengesellschaft), Halle a. S., Knapp; Zeitschrift für anorganische Chemie, Leopold Voß, Leipzig und Hamburg.

Die Zahl der Lehrbücher, die Verwandtschaftslehre und physikalische Chemie behandeln, ist sehr groß; erwähnt seien:

OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II. Bd., Teil 2. Verwandtschaftslehre, Leipzig, W. Engelmann.

W. NERNST, Theoretische Chemie, Stuttgart, 7. Auflage. Enke, 1913.

W. HERZ, Leitfaden der theoretischen Chemie, Stuttgart, Enke 1912.

Von Monographien seien hervorgehoben:

M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig, Veit & Co., 1911.

BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1911.

F. HABER, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München und Berlin, R. Oldenbourg, 1905.

F. POLLITZER, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, Stuttgart, Enke, 1912.

Von speziellen Zusammenstellungen thermochemischer Messungen seien außer dem erwähnten Werke von W. OSTWALD noch genannt:

JULIUS THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, J. A. Barth, 1883.

M. BERTHELOT, Thermochemie, Paris, Gauthier-Villars et fils, 1897.