

Mitteilungen.

90. W. Nernst: Thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten.

[Vortrag, gehalten am 6. Januar 1912 in der Deutsch. Chem. Ges. in Berlin.]

(Eingegangen am 5. Februar 1914.)

Allgemeines.

Unter den mannigfaltigen Änderungen der Energie sind diejenigen, welche mit dem Ablaufe chemischer Prozesse verknüpft sind, durch ihre Größe von jeher augenfällig gewesen, und so hat denn die klassische Thermodynamik in ihren Anwendungen auf derartige Vorgänge besonders viele Erfolge zu verzeichnen. Irgendeine eingehende Untersuchung eines chemischen Gleichgewichtes wird man gegenwärtig kaum je als vollständig ansehen können, wenn nicht die beiden Hauptsätze der Wärmetheorie zu Hilfe gezogen wurden.

Vollkommen befriedigen wird allerdings die rein thermodynamische Betrachtungsweise niemals, schon weil die Frage der Reaktionsgeschwindigkeit ganz außerhalb ihres Bereiches liegt, und man wird stets darauf bedacht sein müssen, neben der Thermodynamik auch die Prinzipien der Atomistik hinzuzunehmen. Die Atomistik hat uns, speziell in Gestalt der kinetischen Gastheorie, manche Prozesse, wie z. B. die Arbeitsleistung eines Gases bei seiner Ausdehnung oder die Wanderung der Wärme durch ein Gas, in vollkommen befriedigender Weise aufgeklärt. Fragen wir uns aber nach den Leistungen der Atomistik für die mechanische Erklärung chemischer Prozesse, so müssen wir uns allerdings offen gestehen, daß alles, was auf diesem Gebiete bisher versucht worden ist, nicht nur unvollkommen blieb, sondern als prinzipiell fehlerhaft bezeichnet werden muß.

Gewiß, die Erklärung des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen und die wunderbare Systematik speziell der organischen Verbindungen sind ganz gewaltige Leistungen der Atomistik auf rein chemischem Gebiete; aber diese Anwendungen liegen nicht auf mechanischem Gebiet und haben mit der Art und Weise, wie zwei Atome zu einer Verbindung zusammentreten, mit der Größe der hierbei auftretenden Kräfte und der dadurch bedingten Energieänderung kaum etwas zu tun. Und nicht nur bei den chemischen Prozessen, sondern auch bei den wahrscheinlich einfacheren Vorgängen der Verdampfung, des Schmelzens und der Umwandlung verschiedener Modifikationen klafft die gleiche Lücke.

Der prinzipielle Fehler, der den bisherigen Betrachtungen anhaftete, scheint nun darin zu liegen, daß man z. B. bei der Betrachtung der Verdampfung einfach im Sinne der Potentialtheorie die Arbeit berechnete, die bei der Dislokation eines Flüssigkeitsmoleküls aus dem Innern der flüssigen Phase in den Gasraum zu leisten war; dieser Ansatz ist aber deshalb bedenklich, weil bereits eine, wenn auch nur kleine Änderung im Bewegungszustande des Moleküls unter Umständen zweifellos von großem Einfluß sein kann; aber wir wissen nicht, wie dem Rechnung zu tragen ist, was natürlich die bisher allgemein geübte stillschweigende Vernachlässigung nicht rechtfertigen kann.

Nicht minder bedeutsam ist ein zweiter Umstand, der speziell bei den eigentlichen chemischen Prozessen eine entscheidende Rolle spielt. Wie nämlich Planck gezeigt hat, erfahren die Gesetze der Mechanik eine tiefgehende Umgestaltung, wenn es sich um die Bewegung von Atomen um ihre Ruhelage handelt. Auch hier können wir zurzeit nur sagen, daß die Nichtberücksichtigung der Planckschen Quantentheorie (oder etwa irgend einer andren, künftigen Theorie, welche ebenfalls zur Planckschen Strahlungsformel führt) allen bisherigen Versuchen, die chemischen Prozesse mechanisch zu erklären, den Stempel der Unvollkommenheit aufdrücken mußte. Freilich, wie den neuen Anschauungen in dieser Frage Rechnung zu tragen sein wird, wissen wir noch nicht, aber immerhin ist schon damit etwas gewonnen, daß wir jetzt mit Sicherheit sagen können: in den Gesetzen der Atommechanik ist etwas Geheimnisvolles verborgen, was zum Teil durch die Strahlungstheorie, zum Teil durch die neueren Arbeiten über die spezifischen Wärmen klargestellt ist, und was offenbar tief erfaßt sein will, ehe eine mechanische Behandlung chemischer Prozesse möglich sein wird. Wir wissen also z. B., daß die Bewegungsgesetze eines Doppelsternes ganz andre sind, als die eines zweiatomigen Gases, und wir können wenigstens in großen Zügen angeben, in welchem Sinne die Gesetze der reinen Mechanik im zweiten Falle modifiziert sind.

Nur in einem Temperaturpunkte können wir wohl mit aller Sicherheit die Gesetze der Mechanik benutzen, nämlich dann, wenn die Bewegung der Atome völlig zum Stillstand gekommen ist, d. h. beim absoluten Nullpunkte der Temperatur. Hier können zweifelsohne die Sätze der gewöhnlichen Potentialtheorie angewandt werden; die Wärmeentwicklung, die der Dislokation der Atome aus einem Zustande (z. B. in der Form freier Elemente) in einen andren Zustand (z. B. in Gestalt einer chemischen Verbindung) entspricht, kann als das Äquivalent der hier zutage tretenden Kraftäußerungen angesehen werden; es muß mit andren Worten beim absoluten Nullpunkt die chemische Affinität gleich der Wärmeentwicklung sein.

Nun gibt der zweite Wärmesatz eine ganz allgemeine Verknüpfung zwischen der maximalen Arbeit A , die wir vorher als Summa aller Kraftäußerungen des betreffenden chemischen Prozesses bezeichnet haben und die wir im Folgenden wie üblich kurz »chemische Affinität« nennen wollen¹⁾, und der Wärmeentwicklung U :

$$(1) \quad A - U = T \frac{dA}{dT}.$$

Da wir oben sahen, daß beim absoluten Nullpunkte die linke Seite der Gleichung verschwindet, so können wir schreiben:

$$\lim \left(T \frac{dA}{dT} \right) = 0 \text{ für } T = 0.$$

Nach dieser Gleichung kann aber selbst für $T = 0$ $\frac{dA}{dT}$ (ihr negativer Wert wird auch »Entropie« genannt) immer noch einen endlichen Betrag besitzen, und kann sogar unendlich groß sein, jedoch nur von niedriger als erster Ordnung.

Die Gleichung (1) enthält die vollständige Anwendung der beiden Wärmesätze auf chemische Prozesse, aus ihr kann, wie besonders Helmholtz gezeigt hat, in anschaulicher Weise alles erschlossen werden, was die ältere Thermodynamik lehren konnte. Es wird daher nützlich sein, ein wenig näher darauf einzugehen.

U ist den thermochemischen Tabellen für Zimmertemperatur zu entnehmen, und es sei gleich hier auf den wohlbekannten Satz hingewiesen, daß man U für beliebige andre Temperaturen aus den spezifischen Wärmen berechnen kann.

A kann im wesentlichen nach zwei Methoden ermittelt werden, die beide schon von Helmholtz benutzt wurden, nämlich durch eine Messung des chemischen Gleichgewichts oder durch eine solche der elektromotorischen Kraft.

$\frac{dA}{dT}$ läßt sich dann natürlich ebenfalls finden, indem man A bei zwei wenig verschiedenen Temperaturen mißt.

Immerhin ist es aber bei relativ sehr wenigen Reaktionen bisher möglich gewesen, die chemische Affinität A direkt zu messen. Um ein Beispiel herauszugreifen, das Gleichgewicht der Benzol-Bildung aus den Elementen:

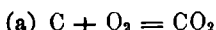


ist bisher nie gemessen worden und wird vielleicht der direkten Bestimmung stets unzugänglich bleiben; ein galvanisches Element zu

¹⁾ Zweifellos ist es zweckmäßiger, die chemische Affinität durch das sogenannte »thermodynamische Potential« zu definieren, doch macht dies für unsere Betrachtungen keinen irgendwie merklichen Unterschied.

konstruieren, bei dem obiger Prozeß der stromliefernde ist, wird ebenfalls wohl nie möglich sein. Die Affinität dieser Reaktion war daher bis vor kurzem ganz unbekannt.

In manchen Fällen allerdings kann man auf Umwegen zum Ziel gelangen; so bietet die Berechnung der Affinität der Reaktion:

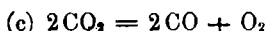


schon aus dem Grunde das größte Interesse, weil man doch gerne wissen möchte, welche maximale Arbeit diese Reaktion, die uns den größten Teil unserer Maschinen treibt, entwickeln kann, aber auch hier versagen die beiden oben angegebenen Methoden.

Nun aber war von Boudouard das Gleichgewicht der Reaktion:



gemessen worden; andererseits ist das Gleichgewicht der Reaktion:



genau bekannt, und so konnte man dann aus (b) und (c) das Gleichgewicht der Reaktion (a) und somit auch ihre Affinität ermitteln¹⁾. Aber derartige geht, wie schon erwähnt, bisher immer nur in singulären Fällen.

Historisches.

Unter solchen Umständen hat sich der Wunsch, über Gleichung (1) hinaus thermodynamisch A abzuleiten, schon früh geregt. Der erste zielbewußte Versuch in dieser Richtung rührt, wenn man von der weiter unten zu besprechenden Helmholtzschen Berechnungsweise der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente absieht, von Julius Thomsen her, der in seinen »Beiträgen zu einem thermochemischen System« es bereits 1852 wiederholt betont, daß starke Äußerungen der chemischen Affinität auch von starker Wärmeentwicklung begleitet sind, und daß chemische Prozesse, die mit Wärmeabsorption verknüpft sind, selten vorkommen. Er gelangte daher zu folgender Schlußweise:

»Wenn ein Körper fällt, entwickelt er einen gewissen mechanischen Effekt, welcher im Verhältnis zu seinem Gewichte und dem durchlaufenen Raum steht. Bei den chemischen Wirkungen, die in der gewöhnlichen Wirkungsrichtung stattfinden, tritt ebenfalls ein gewisser Effekt hervor; dieser zeigt sich aber hier als Wärmeentwicklung. In der Wärmeentwicklung haben wir ein Maß für die bei der Wirkung entwickelte chemische Kraft.«

¹⁾ Nernst, Theoret. Chem., 7. Aufl. S. 731 [1913]; im folgenden mit l. c. bezeichnet. Vergl. übrigens auch 1. Aufl. S. 545 [1893].

Wir sahen schon oben, daß ein chemischer Prozeß nicht, wenigstens nicht oberhalb des absoluten Nullpunktes, als ein Anziehungsphänomen, dem Fallen eines Steines vergleichbar, betrachtet werden darf, aber wir werden Thomsen um so weniger einen Vorwurf daraus machen, als diese Betrachtungsweise auch heute noch, trotz der kinetischen Theorie der Wärme, immer wieder versucht wird. Übrigens erkannte Thomsen, hauptsächlich wohl unter dem Eindrucke der Ergebnisse seiner höchst ingeniiösen Methode zur Bestimmung der Affinität zwischen Säure und Basis, selber bereits Anfang der 70er Jahre die Unhaltbarkeit obiger Auffassung.

Der gleiche Satz wurde, wie bekannt, 1869 von dem zweiten Meister der Thermochemie, Berthelot, aufgestellt und längere Zeit mit Eifer verfochten. Die Berthelotsche Formulierung lautet:

»Jede chemische Umwandlung, welche sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt nach Erzeugung desjenigen Stoffes oder desjenigen Systems von Stoffen, welches die meiste Wärme entwickelt.«

Beide Formulierungen, sowohl die ältere von Thomsen, sowie die spätere von Berthelot, laufen darauf hinaus, in Formel (1) bei allen Temperaturen:

$$A = U$$

zu setzen. Es wird unnötig sein, nochmals die Unzulässigkeit dieses Ansatzes eingehender zu begründen, aber ein Hinweis auf eine Bemerkung Horstmanns wird immerhin zur weiteren Veranschaulichung nützlich sein. Hiernach genügte schon der Nachweis eines chemischen Gleichgewichts oder, was dasselbe sagt, einer umkehrbaren Reaktion zur Widerlegung des Prinzips von Berthelot. Da in der Nähe des chemischen Gleichgewichts die Reaktion je nach dem Mengenverhältnis der reagierenden Komponenten in dem einen oder andren Sinne sich abspielt, je nachdem man sich diesseits oder jenseits des Gleichgewichts befindet, so muß hier die Reaktion das eine Mal zwar Berthelots Prinzip entsprechend unter Wärmeentwicklung, das andre Mal aber sicherlich gegen jenes Prinzip unter Wärmeabsorption verlaufen.

Wir haben oben bereits betont, daß die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes der Affinität des stromliefernden Prozesses proportional ist. Das Prinzip von Thomsen-Berthelot läßt sich also auch so ausdrücken, daß die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente der auf ein elektrochemisches Grammelement bezogenen Wärmeentwicklung proportional sein müßte. Und da ist es von historischem Interesse zu betonen, daß dieser Ansatz sich bereits in der berühmten Schrift von Helmholtz von der Erhaltung der Kraft (1847) findet. Die dort nur angedeutete Rech-

nungsart wurde später von William Thomson an mehreren Beispielen durchgeführt. Die eingehendere Prüfung hat in Übereinstimmung mit unseren früheren Betrachtungen ergeben, daß man in der Tat die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente häufig sehr genau aus der Wärmeentwicklung berechnen kann, besonders, wenn es sich um starke Affinitätsäußerungen handelt, daß aber von einem strengen Gesetze in keiner Weise gesprochen werden darf.

Es ist klar, daß jeder weitere Fortschritt an Gleichung (1) anknüpfen muß; es muß eben eine von der speziellen Natur der betrachteten Reaktion unabhängige Beziehung gefunden werden, wenn man über die in Gleichung (1) liegende Unbestimmtheit hinwegkommen will.

Bei einer bestimmten Klasse von Reaktionen, dem Falle nämlich, daß sich aus einem oder mehreren festen Körpern ein Gas entwickelt, haben Le Chatelier, Matignon und Forcrand folgende annähernde Beziehung gefunden; bezeichnet Q die Wärmeentwicklung bei konstantem Drucke, T' die absolute Temperatur, bei welcher der Dissoziationsdruck des sich entwickelnden Gases dem Atmosphärendruck gleich ist, so wird:

$$\frac{Q}{T'} = \text{ca. } 32.$$

Der zweite Wärmesatz liefert in diesem Falle, wenn wir von der Veränderlichkeit von Q mit der Temperatur absehen:

$$\ln p = -\frac{Q}{RT} + \text{Konst.}$$

wir erkennen sofort, daß die Regel von Le Chatelier-Matignon für die mit R multiplizierte unbestimmte Integrationskonstante den Wert ca. 32 liefert. Die Regel gilt aber nur annähernd; immerhin gibt sie uns einen wichtigen Fingerzeig, und sie hätte wohl mehr Aufmerksamkeit verdient, als ihr früher zuteil wurde. Wir werden späterhin eine genauere Formulierung kennen lernen.

Einen wohl kaum befriedigenden Ansatz hat van't Hoff 1904 gemacht. Wenn man den Einfluß der Temperatur auf U durch den (scheinbar!) einfachsten Ansatz befriedigen will:

$$(2) \quad U = U_0 + \alpha T,$$

so liefert die Integration von (1):

$$(3) \quad A = U_0 + a'T + \alpha T \ln T,$$

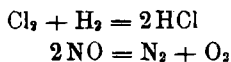
worin also a die Integrationskonstante bedeutet. van't Hoff nahm nun an, daß a klein wäre. Diese Hypothese ist aber nicht nur willkürlich, sondern offenbar an sich unexakt. Nehmen wir nämlich selbst den Fall an, daß a gleich Null wäre, so brauchten wir nur die Temperaturzählung zu ändern, d. h. den Abstand zwischen dem Schmelz- und dem Siedepunkte des Wassers anstatt in Hundert in

Millionen Teile zu teilen, um sofort einen endlichen und sogar beträchtlichen Wert für a zu haben. Es ist kaum wahrscheinlich, daß die Naturgesetze sich danach richten, daß Celsius den erwähnten Temperaturabstand in hundert Teile geteilt, und daß er zufällig gerade das Wasser als Normalsubstanz gewählt hat.

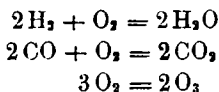
Die älteren Versuche, über Gleichung (1) wesentlich hinauszukommen, waren also gescheitert; aber das Problem war wenigstens scharf formuliert. Am klarsten hat wohl nächst Helmholtz Le Chatelier bereits 1888 dazu Stellung genommen. Ich möchte seine Worte hier wiedergeben¹⁾:

»Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Integrationskonstante, wie die andren Koeffizienten der Differentialgleichung, eine bestimmte Funktion gewisser physikalischer Eigenschaften der reagierenden Substanzen ist. Die Bestimmung der Natur der Funktion würde zur völligen Kenntnis der Gesetze des Gleichgewichts führen. Sie würde unabhängig von neuen experimentellen Daten die vollständigen Gleichgewichtsbedingungen a priori bestimmen, welche einer bestimmten chemischen Reaktion entsprechen; bis jetzt hat man die genaue Natur dieser Konstante noch nicht bestimmen können.«

Wenn ich nun auf meine Beteiligung an der Lösung des Problems zu sprechen kommen darf, so schien mir von Anfang an beachtenswert, daß für ein falsches Naturgesetz die Regel von Berthelot doch gar zu häufig zutrifft, um sie gänzlich ignorieren zu dürfen, und ich betonte daher schon in der ersten Auflage meines Lehrbuches für theoretische Chemie (1893), »daß es doch sehr wohl möglich sei, daß in geklärter Form Berthelots Prinzip einst wieder zur Geltung kommen werde«. Besonders auffällig war es, daß bei festen Stoffen Affinität und Wärmeentwicklung häufig praktisch zusammenfallen. Es war ferner von vornherein klar, daß andererseits bei gasförmigen Systemen die Identifizierung dieser beiden Größen geradezu ihren Sinn verliert; denn die maximale Arbeit hängt von den Anfangs- und Endkonzentrationen der reagierenden Gase ab, während die Wärmeentwicklung davon gänzlich unabhängig ist. So entstand die Frage, ob wenigstens bei vergleichbaren Reaktionen, wie:



oder:



¹⁾ Les équilibres chimiques, Paris 1888, S. 184

eine Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und chemischem Gleichgewichte empirisch zu finden wäre.

Im Verein mit einer großen Anzahl von Mitarbeitern begann ich, von solchen Gesichtspunkten geleitet, daher zunächst vor etwa 10 Jahren die Ermittlung von Gas-Gleichgewichten, worüber vorher nur sehr wenig und meistens unsicheres Beobachtungsmaterial vorlag.

Experimentelles.

Ich möchte mich hier darauf beschränken, hauptsächlich an der Hand des wohl wichtigsten von uns untersuchten Gleichgewichts, nämlich der Dissoziation des Wasserdampfes, die verschiedenen, von uns benutzten Methoden kurz zu erläutern.

1. Durchströmungsmethode. Man läßt das zu untersuchende Gas oder Gasgemisch in einen auf gleichmäßige Temperatur erhitzten Raum strömen und durch eine enge Capillare wieder austreten. Bei richtiger Wahl der Versuchsbedingungen wird das Gleichgewicht in dem erhitzten Raume sich praktisch vollständig einstellen und bei der Ausströmung sich nicht verschieben, so daß die Analyse des abgekühlten Gases das chemische Gleichgewicht gibt. Die Theorie dieser Methode habe ich gelegentlich ihrer Benutzung zur Ermittlung des Gleichgewichtes der Stickoxyd-Bildung aus Luft entwickelt¹⁾. Die Einstellung des Gleichgewichts kann, wie Knietsch in seiner Arbeit über Bildung von Schwefeltrioxyd zeigte (1901), durch Anbringung von Katalysatoren in dem erhitzten Hohlraume beschleunigt werden; es ist aber damit die Gefahr verbunden, daß dann von dem Katalysator Partikelchen, wenn auch nur in minimaler Menge, in die Austrittscapillare gelangen und hier das Gleichgewicht nachträglich verschieben, eine Fehlerquelle, die vermutlich von einigen Autoren nicht genügend beachtet wurde.

2. Methode des erhitzten Katalysators. Wenn man in einen Gasraum, in welchem wegen der niedrigen, dort herrschenden Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit verschwindend klein ist, einen erhitzten Katalysator bringt, so wird in der nächsten Nähe desselben das chemische Gleichgewicht sich einstellen, und es wird nach einiger Zeit durch Diffusion und Konvektion im ganzen Gasraume sich diejenige Zusammensetzung einstellen, die dem Gleichgewichte bei der Temperatur des Katalysators entspricht. Bei Wasserdampf kann man als Katalysator einfach einen Platindraht verwenden, dessen Temperatur aus seinem Widerstande bestimmt wird; diese Methode hat auf meinen Vorschlag mit gutem Erfolge Langmuir²⁾ angewandt.

¹⁾ Z. a. Ch. 49, 213 [1906].

²⁾ Am. Soc. 28, 1357 [1906]

3. Methode der halbdurchlässigen Wände. Bekanntlich ist bei hohen Temperaturen Platin für Wasserstoff durchlässig. Wenn man daher eine evakuierte Platinbirne in hochehitzen Wasserdampf bringt, so wird sich alsbald, wie Löwenstein¹⁾ in meinem Göttinger Laboratorium exakt zeigen konnte, derjenige Wasserstoffdruck einstellen, welcher der Konzentration des durch Dissoziation des Wasserdampfes frei gewordenen Wasserstoffes entspricht. Für sehr hohe Temperaturen kann man anstatt Platin Iridium verwenden, wie v. Wartenberg fand²⁾. Zurzeit ist diese überaus genaue Methode auf solche Fälle beschränkt, in denen Wasserstoff am Gleichgewichte teilnimmt.

4. Dampfdichtebestimmung bei sehr hohen Temperaturen. Bekanntlich gelang es Victor Meyer, das von ihm gefundene Verfahren der Luftverdrängung bis auf 1700° auszudehnen und so in vielen Fällen die Frage zu entscheiden, ob Dissoziation bei der betreffenden Temperatur in merklicher Weise vorhanden ist. Das früher ziemlich umständliche Verfahren ließ sich durch Anwendung elektrischer Öfen und vor allem Verkleinerung der Dimensionen sehr vereinfachen; zugleich konnte ich durch Verwendung von kleinen Iridiumbirnen hinreichend genaue Messungen bis über 2000° ausführen³⁾. Diese Methode ist zur Entscheidung der Frage, ob Dissoziation vorhanden ist, durchaus zweckmäßig, aber für genaue quantitative Messungen in der Regel nicht zu verwenden⁴⁾.

5. Explosionsmethode. Diese Methode hat uns bereits erlaubt, die Messungen bis gegen 3000° durchzuführen, und wir hoffen, durch weitere Ausbildung derselben noch erheblich höher zu gelangen. Die erforderlichen hohen Temperaturen gewinnt man durch Explosion eines Gasgemisches in einer geschlossenen Bombe, und man hat daher den Vorteil, daß man keine Gefäße aus feuerfestem Material gebraucht. Messungen des Maximaldruckes der Explosion sind bekanntlich schon vor längerer Zeit von verschiedenen Autoren versucht worden, doch waren die älteren Bestimmungen wegen Trägheit der benutzten Manometer sehr erheblich fehlerhaft. Erst den langjährigen Bemühungen meines Schülers und mehrjährigen trefflichen Assistenten Dr. Pier⁵⁾ gelang es, durch Anwendung einer Membran von hoher Schwingungszahl, deren Ausbauchung infolge des Explosionsdruckes in ihrem zeitlichen Verlauf mit Hilfe eines kleinen Spiegels photographisch registriert wurde, den wahren Druckverlauf und speziell den Maximal-

¹⁾ Ph. Ch. 54, 707 [1906].

²⁾ Verh. physik. Ges. 8, 97 [1906]. ³⁾ Nernst, l. c. S. 274.

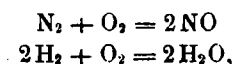
⁴⁾ Vergleiche darüber l. c. S. 486 und Löwenstein, l. c.

⁵⁾ Literatur vergl. Nernst, l. c. S. 46.

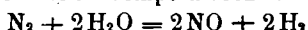
druck mit sehr großer Genauigkeit zu messen; da je nach der Art der Einstellung des chemischen Gleichgewichts bei der Maximaltemperatur der Explosion auch der Maximaldruck sich ändern wird, so erlaubt die Messung des letzteren einen Rückschluß auf das Gleichgewicht; zugleich findet man auf diesem Wege mit relativ großer Genauigkeit die spezifischen Wärmen der reagierenden Gase und zwar ebenfalls bis zu auf andere Weise unzugänglichen Temperaturen.

6. Elektromotorische Kraft. Helmholtz zeigte bereits 1889, daß sich die Dissoziation des Wassers aus der elektromotorischen Kraft der Polarisation theoretisch berechnen läßt, doch kann man gerade in diesem Falle die elektromotorische Gegenkraft der reversiblen Wasserzersetzung nicht direkt bestimmen. In andren Fällen erwies sich die Methode jedoch anwendbar; z. B. kann man aus der elektromotorischen Kraft der Chlorknallgas-Kette und der HCl-Dampfspannung der benutzten Salzsäure-Lösung die Dissoziation der Salzsäure bei gewöhnlichen Temperaturen und dann mit Hilfe der von Pier bis zu sehr hohen Temperaturen gemessenen Molekulärwärmen der reagierenden Gase auch die Dissoziation bei sehr hohen Temperaturen ermitteln.

7. Berechnung eines neuen Gleichgewichtes aus anderweitigen Gleichgewichtsmessungen. Für diese Methode haben wir bereits oben (S. 611) ein Beispiel kennen gelernt. Nachdem von meinen Mitarbeitern und mir das Gleichgewicht der beiden Reaktionen:



ermittelt worden war, ließ sich auch die Einwirkung von Stickstoff auf Wasserdampf bei hohen Temperaturen im Sinne der Gleichung:

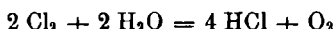


berechnen; von Tower¹⁾ wurde auf meine Veranlassung das Ergebnis der Rechnung geprüft. Ammoniak ist bei den hohen Temperaturen, um die es sich hier handelt, nicht mehr in merklichen Mengen beständig.

Speziell für die Dissoziation des Wasserdampfes sei noch auf folgende Nutzenanwendung hingewiesen. Die Dissoziation der Salzsäure:



ließ sich nach Methode 6 und auch auf andren Wegen recht genau feststellen. Das Gleichgewicht der Reaktion:



(Deacon-Prozeß) wurde von meinem Schüler Vogel von Falken-

¹⁾ B. 28, 2946 [1905].

stein genau ermittelt. Durch Kombination dieser Resultate ergibt sich die Dissoziation des Wasserdampfes¹⁾.

8. Wärmeleitung. In einem homogenen, gasförmigen Systeme muß, wie ich theoretisch nachwies²⁾, die Wärmeleitung ungewöhnlich hohe Werte annehmen, wenn sich darin ein Gleichgewicht sehr rasch einstellt, dessen Verschiebung mit großer Wärmeentwicklung verbunden ist. Bereits 1901 konnte in meinem Göttinger Laboratorium R. Goldschmidt den Nachweis führen, daß sich auf diesem Wege qualitativ Dissoziation bei sehr hohen, der genauen Messung damals unzugänglichen Temperaturen nachweisen ließ. Neuerdings hat auf v. Wartenbergs Vorschlag Stafford³⁾ die verschiedenen Dissoziationsstufen des Schwefels in unserem Laboratorium auf obigem Wege zu ermitteln versucht. Zur quantitativen Ermittlung von Dissoziation ist diese Methode in ihrer bisherigen Form aber im allgemeinen unzureichend, und ich möchte daher den von anderer Seite mitgeteilten Anwendungen dieser Methode zur Berechnung von Dissoziationen keine besondere Sicherheit zuschreiben.

Als ein Beispiel der Anwendung obiger Methoden möchte ich hier unsere Ergebnisse über die Dissoziation des Wasserdampfes mitteilen. Die Verbrennungswärme des Wasserstoffes ist gut bekannt, die spezifischen Wärmen sind von Pier nach der Explosionsmethode hinreichend genau gemessen worden. Der zweite Wärmesatz läßt sich also ohne Vernachlässigungen über ein Temperaturintervall anwenden, wie kaum in einem andren Falle.

Dissoziation von Wasserdampf.

T	100 x beob.	100 x ber.	Methode	Beobachter
700	$7,6 \cdot 10^{-9}$	$5,4 \cdot 10^{-9}$	7	Nernst
1300	0.0027	0.0029	2	Langmuir
1397	0.0078	0.0085	1	Nernst und v. Wartenberg
1480	0.0189	0.0186	1	» » »
1500	0.0197	0.00221	2	Langmuir
1561	0.034	0.00369	1	Nernst und v. Wartenberg
1705	0.102	0.107	3	Löwenstein
2155	1.18	1.18	3	v. Wartenberg
2257	1.77	1.76	3	»
2337	2.8	2.7	5	Bjerrum, Siegel
2505	4.5	4.1	5	» »
2684	6.2	6.6	5	» »
2731	8.2	7.4	5	» »
3092	13.0	15.4	5	» »

¹⁾ Nernst, Z. El. Ch. 1909, 687.

²⁾ Festschrift Boltzmann, S. 904 [1904].

³⁾ Ph. Ch. 77, 66 [1911].

Die in der dritten Kolonne verzeichneten Werte sind nach Gleichung (7) berechnet (vergl. w. u.), die im vorliegenden Falle folgende Form annimmt:

$$\log K = -\frac{24900}{T} + 1.335 \log T - 0.965 \cdot 10^{-4} T \\ + 0.137 \cdot 10^{-6} T^2 - 0.665 \cdot 10^{-10} T^3 + 0.19 \cdot 10^{-17} T^5 - 1.08.$$

Für die mittlere Molekularwärme des Wasserdampfes fand kürzlich Hr. Siegel¹⁾ durch Kombination der älteren Messungen von Pier mit seinen eigenen, die bis ca. 3000° geführt wurden:

$$C_p = 5.750 + 0.783 \cdot 10^{-3} T - 0.626 \cdot 10^{-6} T^2 \\ + 4.56 \cdot 10^{-10} T^3 - 2.18 \cdot 10^{-17} T^5;$$

diese Formel gilt von Zimmertemperatur bis etwa 3000°; hierdurch, wie auch ferner durch die von Pier für die Molekularwärmen von Sauerstoff und Wasserstoff gegebenen Formeln, sind die Koeffizienten des zweiten bis fünften Gliedes obiger Gleichung bestimmt, während der Koeffizient des ersten Gliedes aus der Wärmetönung der Reaktion folgt. Unbekannt bleibt nur die Integrationskonstante; daß sich das letzte Glied so bestimmen läßt, daß alle obigen Versuche sich in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnen lassen, beweist uns, daß sämtliche, nach ganz verschiedenen Methoden erhaltenen Messungsergebnisse in vortrefflicher thermodynamischer Übereinstimmung sich befinden.

Ich glaube also darauf hinweisen zu können, daß durch unsere Arbeiten eine größere Anzahl Methoden zur Untersuchung gasförmiger Gleichgewichte bis zu den höchsten Temperaturen geschaffen worden ist; dies war notwendig, weil die meisten Gasgleichgewichte sich überhaupt nur bei extrem hohen Temperaturen messen lassen.

Die Hoffnung, bei diesen Arbeiten auf Beziehungen zwischen Gleichgewicht und Wärmetönung zu stoßen, erfüllte sich deutlich unter den S. 614 angegebenen Bedingungen; zugleich aber ergab sich die Notwendigkeit, das ganze Problem von einer andren Seite, nämlich durch Betrachtungen über das Verhalten der chemischen Affinität bei sehr tiefen Temperaturen, in Angriff zu nehmen. Ich denke, daß auf diesem Wege die definitive Lösung theoretisch gefunden wurde; in experimenteller Hinsicht wurden allerdings unsere Arbeiten in ein ganz andres Gebiet gedrängt, nämlich in das der möglichst tiefen Temperaturen, und während bei den obigen Messungen blendende Weißglut uns die interessantesten Resultate gab, liefern im Folgenden die bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffes gemessenen Atomwärmen die wichtigsten Unterlagen der theoretischen Schluß-

¹⁾ Vergl. seine demnächst erscheinende Dissertation.

folgerungen. Nach dieser mehr experimentellen Einschiebung kehren wir zu unseren thermodynamischen Betrachtungen zurück.

Thermodynamische Betrachtungen.

In der Anwendung auf gasförmige Systeme führt der zweite Wärmesatz zu folgendem Ergebnis. Die Erfahrung lehrt, daß die spezifischen Wärmen mit der Temperatur immerhin nur langsam veränderlich sind, so daß es zunächst statthaft und praktisch ist, dafür einen Ausdruck von der Form:

$$(4) \quad c = c_0 + aT + bT^2 + \dots$$

als gültig anzunehmen; c_0 würde also die spezifische Wärme bei sehr niedrigen Temperaturen bedeuten.

Da nun ferner nach einem Satz von Kirchhoff die Wärmetönung U in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch die spezifischen Wärmen der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe bestimmt ist, so dürfen wir auch setzen:

$$(5) \quad U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots,$$

worin also U_0 die Wärmetönung nahe beim absoluten Nullpunkt bedeutet.

In die Gleichung der Reaktionsisochore:

$$(6) \quad U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

eingesetzt und integriert finden wir leicht:

$$(7) \quad \ln K = \frac{U_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 \dots + I,$$

worin I die Integrationskonstante bedeutet.

In obiger Gleichung befinden sich also auf der rechten Seite außer der Integrationskonstanten nur rein thermische Größen (Wärmetönung, spezifische Wärme bzw. ihre Temperaturkoeffizienten); über die Integrationskonstante selber sagt aber der zweite Wärmesatz gar nichts aus.

Bei sehr tiefen Temperaturen verschwindet der Einfluß aller andren Glieder und es wird:

$$RT \ln K = - U_0,$$

d. h. wir können das Gleichgewicht hier aus der Wärmetönung U_0 berechnen; bei endlichen Temperaturen aber wird sich zuerst der Einfluß von $\alpha T \ln T$ und RTI , sodann aber auch der der übrigen Glieder bemerkbar machen.

In experimenteller Hinsicht stoßen wir auf die Schwierigkeit, daß sich das Verhalten der Gase bei tieferen Temperaturen der Messung

entzieht, weil sie hier aufhören, in merklichen Konzentrationen existenzfähig zu bleiben.

Betrachten wir nunmehr das Gegenstück zum gasförmigen Gleichgewicht, nämlich eine Reaktion zwischen lauter festen Stoffen, so erscheint ein Grenzübergang zum absoluten Nullpunkt durchaus möglich, sowohl in theoretischer wie experimenteller Beziehung. Und gerade hier fällt auf, daß das Berthelotsche Prinzip häufig gut zutrifft, besonders wenn es sich um relativ große Wärmetönungen handelt. So drängte sich mir (1906) die Vermutung auf, daß es sich hier um ein Grenzgesetz handle, dergestalt, daß A und U beim absoluten Nullpunkte nicht nur einander gleich werden, sondern sich asymptotisch berühren. Hiernach würde also:

$$(8) \quad \lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} \quad (\text{für } T = 0)$$

sein müssen; doch ist zu beachten, daß obige Gleichung zunächst nur auf reine feste oder flüssige Stoffe anwendbar ist; Gase hören beim absoluten Nullpunkt auf, existenzfähig zu sein, und das Verhalten von Lösungen bedarf noch näherer Untersuchung.

Aus diesem einfachen Theorem ergeben sich nun eine Reihe von Konsequenzen, die eine völlige Bestätigung durch die Erfahrung gefunden haben; aber auch molekulartheoretisch läßt sich das Theorem auf Grund des Verhaltens der festen Stoffe bei tiefen Temperaturen gegenüber ihrem Energie-Inhalt gegenwärtig mit Sicherheit ableiten, wie Hr. Planck an dieser Stelle näher ausgeführt hat¹⁾.

Ich möchte im Folgenden eine Anzahl Beispiele, die mir besonders charakteristisch erscheinen, näher besprechen, doch wollen wir vorher das Theorem auf eine für praktische Anwendungen bequeme Form bringen.

Nehmen wir wieder an, was sicherlich in allen Fällen mit hinreichender Annäherung möglich ist, daß wir die spezifischen Wärmen fester und flüssiger Stoffe nach ganzen Potenzen der Temperatur entwickeln können, so muß auch die Wärmeentwicklung U die Form haben:

$$(9) \quad U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots;$$

führen wir dies in die Gleichung:

$$(1) \quad A - U = T \frac{dA}{dT}$$

¹⁾ B. 45, 5 [1912]. — Wegen der Literatur des neuen Wärmesatzes vergl. Nernst, l. c. S. 732 und besonders auch die Monographie von Pollitzer: »Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem«. Stuttgart 1912 bei Enke.

ein und integrieren, so ergibt sich, wie sich leicht durch Einsetzen in (1) verifizieren läßt:

$$(10) \quad A = U_0 + aT - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 + \dots,$$

worin a eine unbekannte Integrationskonstante bedeutet.

Durch Differentiation folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dT} &= a + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots, \\ \frac{dA}{dT} &= a - \alpha \ln T - \alpha - 2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 - \dots \end{aligned}$$

Wenn wir zur Grenze $T = 0$ übergehen, so liefert unser Theorem

$$(8) \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} \quad (\text{für } T = 0)$$

somit die Bedingungen

$$(11) \quad \alpha = 0 \quad \text{und} \quad a = 0$$

und somit wird:

$$(12) \quad U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots,$$

$$(13) \quad A = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - \dots$$

d. h. wir sehen, daß sich A (was durch die Benutzung der bisher bekannten Wärmesätze nicht möglich war) aus lauter thermischen Daten berechnen läßt.

Wir erkennen ferner, daß aus der Gleichung (8) durch Kombination mit (1):

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

sich ergibt.

Die Beziehung:

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

lehrt übrigens, daß bei tiefen Temperaturen die Atomwärmern der Elemente und Verbindungen streng additiv sein müssen; schon bei den ersten praktischen Anwendungen meines Theorems wurde ich zu der Vermutung geführt, daß sie bei tiefen Temperaturen sämtlich gegen sehr kleine Werte konvergieren müssen. Die experimentellen und theoretischen Arbeiten der neueren Zeit haben bekanntlich diese Vermutung nicht nur bestätigt, sondern sogar es wohl zur Gewißheit erhoben, daß bei tiefen Temperaturen die spezifischen Wärmen aller festen Körper sogar gegen Null konvergieren.

Wir wollen im Folgenden hiervon Gebrauch machen, und zwar finden wir dann, indem wir das sehr wichtige, von Debye theoretisch, von Eucken und ganz neuerdings auch von Schwerns und mir experimentell bestätigte Resultat hinzunehmen, wonach die spezifische

Wärme bei tiefen Temperaturen der dritten Potenz der absoluten Temperatur proportional sich ändert:

$$(14) \quad U = U_0 + \delta T^4, \quad A = U_0 - \frac{\delta}{3} T^4$$

als eine streng für tiefe Temperaturen gültige Gleichung.

Bei der Besprechung der folgenden Beispiele wollen wir uns hier auf die graphische Darstellung beschränken, indem ich wegen des speziellen Zahlenmaterials auf die entsprechenden Veröffentlichungen verweise. Es ist sogar durchaus möglich und in manchen Fällen auch zweckmäßig, die Beziehung zwischen Affinität und Wärmetönung auf rein graphischem Wege zu ermitteln.

Wir wollen nämlich etwa annehmen, daß die Wärmetönung bei einer einzigen beliebigen Temperatur gemessen sei, und daß wir die spezifischen Wärmen der reagierenden festen Körper bis zu sehr tiefen Temperaturen kennen. Dann sind wir in der Lage, indem wir für die der Messung unzugänglichen ganz tiefen Temperaturen das T^3 -Gesetz annehmen, die Wärmetönung als Temperaturfunktion mit großer Genauigkeit bis zum absoluten Nullpunkt zu zeichnen.

Das Integral der Gleichung:

$$(1) \quad A - U = T \frac{dA}{dT}$$

lautet:

$$(15) \quad A = -T \int \frac{U}{T^2} dT + cT;$$

für $T = 0$ wird:

$$A = U_0,$$

d. h., wie schon oben erwähnt, hier gilt das Gesetz von Berthelot unbeschränkt. Für höhere Temperaturen aber wird der Wert der Integrationskonstanten c maßgebend, und der zweite Wärmesatz läßt diesen Wert unbestimmt.

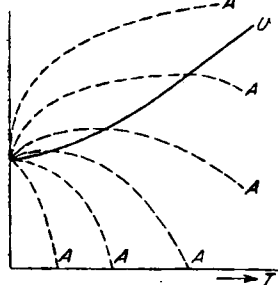


Fig. 1.

Nebenstehende graphische Darstellung wird dies veranschaulichen. Es möge die ausgezogene Kurve U die Abhängigkeit der Wärmeentwicklung von der absoluten Temperatur darstellen; U_0 ist also der Wert, den diese Größe beim absoluten Nullpunkt der Temperatur annimmt; dann ist jede der punktiert gezeichneten Kurven A eine Lösung der obenstehenden Gleichung, und man sieht sofort, daß es keinen

Punkt und daher auch keinen Wert für A gibt, durch den wir nicht aus der ganzen Kurvenschar eine A -Kurve legen könnten; es ist mit

andren Worten jeder beliebige Wert der Affinität A mit irgend einem experimentell gegebenen Verlauf der Wärmeentwicklung verträglich, der zweite Wärmesatz läßt uns also hier weitgehend im Stich. Nur für den absoluten Nullpunkt selber gibt er uns eine präzise Antwort, indem hier die Kurven der Wärmeentwicklung und Affinität sich schneiden, beide Größen also identisch werden, wie es Berthelot für alle Temperaturen als gültig angenommen hatte.

Wenn wir nun aber den neuen Wärmesatz hinzunehmen, so muß hiernach beim absoluten Nullpunkt die A -Kurve parallel der U -Kurve verlaufen, oder, mit andren Worten, aus der unendlichen Schar der A -Kurven wird eine, und nur eine, als möglich festgelegt.

Wünschen wir sie nicht rechnerisch aus Gleichung (15), in der also nach dem neuen Satze $c = 0$ zu setzen ist, sondern rein graphisch zu ermitteln, so haben wir sie, vom absoluten Nullpunkte anfangend, zunächst parallel der U -Kurve auszuziehen; die weitere Richtung (vergl. Fig. 2) ist in jedem Punkte durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dA}{dT} = \frac{A - U}{T}$$

gegeben. Mit einiger Übung läßt sich die A -Kurve auf diesem Wege rasch und hinreichend genau zeichnen.

Beispiele kondensierter Systeme.

Auch in kondensierten Systemen versagt bisweilen das Prinzip von Berthelot völlig; insbesondere ist beim Schmelzpunkt und beim Umwandlungspunkt die Affinität gleich null, weil die betreffenden beiden Phasen hier im Gleichgewicht sich befinden, während die Wärmeentwicklung (Schmelzwärme bzw. Umwandlungswärme) sogar beträchtliche Werte besitzen kann. Die Anwendung des neuen Wärmesatzes führt also hier zu besonders charakteristischen Konsequenzen, indem sich hier der früher nicht genügend erkannte Einfluß der spezifischen Wärmen als ausschlaggebend für die Lage des Schmelz- oder Umwandlungspunktes erweist. Als Beispiel betrachten wir die

Umwandlung des Schwefels. Von verschiedenen Autoren sind die Umwandlungswärme der rhombischen in den monosymmetrischen Schwefel, die dabei zu gewinnende maximale Arbeit und die spezifischen Wärmen beider Modifikationen gemessen worden; außer-

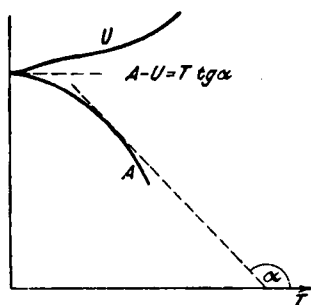


Fig. 2.

dem ist die Temperatur des Umwandlungspunktes genau bekannt¹⁾. Es zeigte sich, daß sich mit Hilfe der einfachen Formeln:

$$U = 1.57 + 1.15 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$A = 1.57 - 1.15 \cdot 10^{-5} T^2$$

alle Beobachtungen bis nahe auf die Beobachtungsfehler genau wiedergeben lassen.

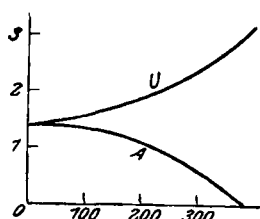


Fig. 3.

Ein der Wirklichkeit noch etwas näher kommendes Bild gibt beistehende Kurvenzeichnung; hier ist die U-Kurve nach den vorliegenden thermischen Messungen gezeichnet, die A-Kurve, wie oben beschrieben, graphisch ermittelt. Letztere stimmt mit den vorliegenden Messungen soweit überein, als es die Genauigkeit der vorhandenen thermischen Messungen gestattet; da für den Verlauf

der U-Kurve die sehr kleine Differenz der spezifischen Wärmen der beiden Schwefel-Modifikationen maßgebend ist, so läßt er sich selbstverständlich nur mit einer gewissen Genauigkeit angeben. Daß aber, worauf es uns hier lediglich ankommt, die beiden Kurven im Sinne des neuen Wärmesatzes einander tangieren, kann wohl als sicher festgestellt gelten.

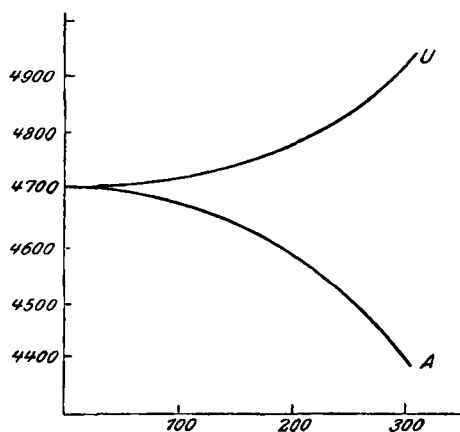
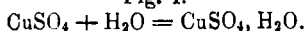
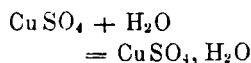


Fig. 4.



Bindung von Kristallwasser. Hier ist in neuester Zeit²⁾ besonders eingehend die Reaktion:



untersucht; gemessen wurde die Hydratationswärme mit flüssigem Wasser, die Dissoziationsspannungen bei höheren Temperaturen und die spezifische Wärme der beiden Salze und des Eises bis zu sehr tiefen Temperaturen.

Mit Hilfe des zweiten Wärmesatzes konnte man dann die Dissoziationsspannung π auch für den gewöhnlichen Null-

¹⁾ Einzelheiten vergl. Nernst, l. c. S. 736—737.

²⁾ A. Siggel, Z. El. Ch. 1913, 341.

punkt der Temperatur berechnen; bezeichnet p den Dampfdruck des Eises bei dieser Temperatur, so fand man:

$$A = RT \ln \frac{p}{\pi} = 4415 \text{ cal.};$$

andrerseits ergab sich mit Hilfe des neuen Wärmesatzes aus der Wärmetönung diese Reaktion bei der gleichen Temperatur (4910 cal) und aus den spezifischen Wärmen:

$$A = 4475 \text{ cal}$$

in befriedigender Übereinstimmung mit obigem Werte. Es berechnete sich schließlich für den absoluten Nullpunkt:

$$A_0 = U_0 = 4680 \text{ cal,}$$

und man sieht (was der häufigste Fall zu sein scheint), daß U mit der Temperatur wächst, während A abnimmt; letztere Größe würde aber erst bei so hohen Temperaturen die Temperaturachse schneiden, daß das Eis längst aufgehört hat zu existieren, und daß daher praktisch ein Umwandlungspunkt nicht vorhanden ist.

Ein derartiger Verlauf wird immer dann vorhanden sein, wenn die Molekularwärme des Krystallwassers kleiner ist als die des Eises; ein Beispiel für den umgekehrten Fall bietet Ferrocyankalium, das mit drei Molen Wasser krystallisiert. Das beistehende Diagramm ¹⁾

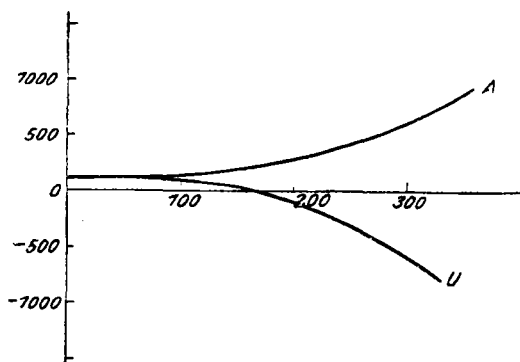
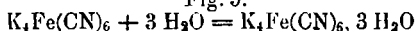


Fig. 5.



gibt die hier sehr eigenartigen Energieverhältnisse wieder; man ersieht daraus, daß bei $T = 160$ $U = 0$ wird und daß bei höheren Temperaturen U negativ wird, während A positiv bleibt und sogar ansteigt.

¹⁾ Schottky, Ph. Ch. 64, 441 [1908]; Nernst, Ber. d. Berliner Akad. 1910, S. 277.

Eis und wasserfreies Ferrocyanium können hier also zum Hydrat zusammentreten, obwohl die Verbindungswärme negativ ist, ganz im Gegensatz zum Prinzip von Berthelot, aber in voller Übereinstimmung mit den Konsequenzen des neuen Wärmesatzes, durch den dies Verhalten auf die absonderlich hohe spezifische Wärme des Krystallwassers im Ferrocyanium zurückgeführt wird. Die Kurven sind übrigens in Fig. 4 etwas über den Schmelzpunkt des Eises extrapoliert.

Affinität zwischen Silber und Jod. Als ich hier die Wärmeentwicklung und Affinität verglich, ergaben sich zunächst größere Differenzen, als aus dem Verlauf der spezifischen Wärmen nach unserem Theorem zu erwarten waren; ich veranlaßte daher Hrn. Ulrich Fischer¹⁾ zu einer gründlichen Untersuchung des Falles, der den sicheren Nachweis erbrachte, daß der Thomsensche Wert der Bildungswärme (13800 cal) ziemlich stark fehlerhaft ist. Fischer fand nämlich aus dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft des Silber-Jod-Elementes 15170, nach zwei ganz verschiedenen thermochemischen Methoden 14820 und 14980, im Mittel 14990, während mit Hilfe des neuen Wärmesatzes 15080 sich ergab; hier liegt also einer der bereits ziemlich zahlreichen Fälle vor, in denen dieser Satz zur Aufdeckung von Messungsfehlern geführt hat.

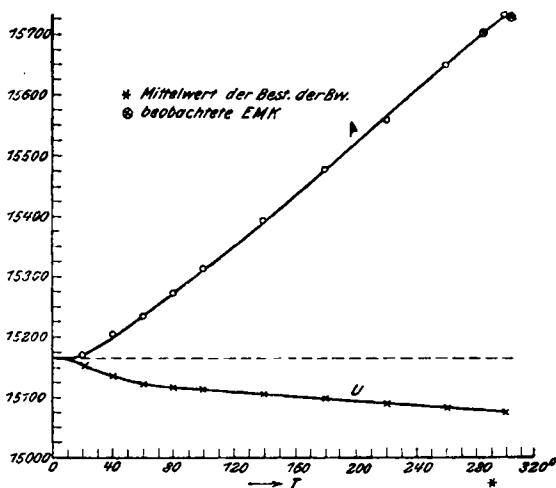


Fig. 6.

Beistehende Kurvenzeichnung zeigt den Verlauf der beiden Energiekurven; bis etwa 10° abs. findet eine praktisch vollständige Berührung statt, bei etwa 20° beträgt der Unterschied nur wenig über

¹⁾ Z. a. Ch. 41 [1912].

ein Promille. Von der gemeinschaftlichen, punktiert verlängerten Berührungslinie entfernt sich im Sinne der Gleichungen (14) zunächst U schneller als A; dann aber zeigt, infolge eines mehr oder weniger genauen Inkrafttretens des Gesetzes von Kopp-Neumann, U die Tendenz, von der Temperatur unabhängig zu werden, während, entsprechend der Fundamentalgleichung (1), A nahe linear mit der Temperatur sich ändert. Dieser Verlauf ist offenbar typisch.

Das Clark-Element. Diese galvanische Kombination mißt die Affinität der Reaktion:



Unter gewöhnlichen Umständen handelt es sich aber hier nicht um ein kondensiertes System, sondern es spielen auch in Lösung vor sich gehende Prozesse mit; kühlen wir jedoch auf -7° ab, so tritt Eis als Bodenkörper auf, und es findet dann die obige Reaktion zwischen lauter reinen Substanzen statt. Die Wärmetönung dieser Reaktion ist gut bekannt, und ebenso sind alle reagierenden Stoffe hinreichend tief (bis zur Temperatur des siedenden Wasserstoffs) gemessen worden¹⁾. Man berechnet zunächst die Wärmetönung bei $T = 234$, bei welcher Temperatur das Quecksilber erstarrt und die Wärmetönung sich daher um $2 \times 5.55 \text{ cal}$ (Schmelzwärme des Quecksilbers) ändert. Hierauf kann die U-Kurve bis zum absoluten Nullpunkt ausgezogen und mit Hilfe des Wärmethorems die A-Kurve berechnet werden. Für $T = 266$ liefert diese Berechnung eine elektromotorische Kraft von 1.456 Volt, welche Zahl mit dem beobachteten Wert identisch ist. Es läßt sich also die elektromotorische Kraft, die bekanntlich zugleich das Maß der chemischen Affinität ist, für den kryohydratischen Punkt ohne jede Vernachlässigung berechnen.

Beistehende Kurvenzeichnung liefert eine gute Übersicht über die hier vorliegenden Verhältnisse. Von tiefen

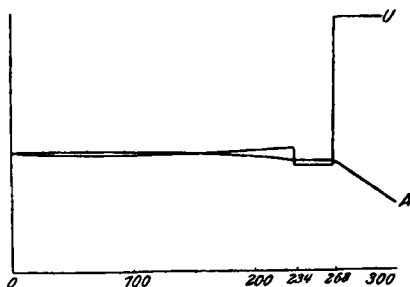


Fig. 7.

Temperaturen anfangend, sind A und U bis zum Quecksilber-Schmelzpunkt fast unmerklich verschieden. An letzterem Punkte beträgt z. B.

$$U = 67400, \quad A = 67000 \text{ cal.}$$

Infolge des Schmelzens des Quecksilbers sinkt an dieser Stelle U ein wenig unter A, und es muß daher A ein wenig nach oben biegen.

¹⁾ Pollitzer, l. c. S. 149 ff.

Bei $T = 266$ springt U um die sehr erhebliche Schmelzwärme des Eises, und es wird, da nunmehr U erheblich größer als A wird, $\frac{dA}{dT}$ relativ stark negativ werden, wie es ja auch der Erfahrung entspricht.

Wie man sieht, haben sich durch Kombination des neuen Wärmesatzes mit den beiden vorhandenen Wärmesätzen die Energieverhältnisse hier vollkommen aufklären lassen. Die von dem neuen Wärmesatze geforderte Berührung der A - und U -Kurven kann in diesem Falle — übrigens eine häufige Erscheinung — bis zu relativ hohen Temperaturen als praktisch vollkommen bezeichnet werden.

Chemisches Gleichgewicht in gasförmigen Systemen.

Wenn wir die mit einer Anzahl reiner, fester oder flüssiger Stoffe im Gleichgewichte befindliche gasförmige Phase betrachten, so ist die Konzentration eines jeden einzelnen Gases durch den Dampfdruck des betreffenden festen Stoffes bestimmt. Wenn wir die Dampfdrucke der einzelnen festen Stoffe kennen, so ist also auch die Zusammensetzung der gasförmigen Phase bestimmt, und wenn wir daher die Affinität der Reaktion im kondensierten System angeben können, so ist uns demgemäß auch die Affinität der im gasförmigen Systeme sich abspielenden Reaktion bekannt.

Aus der Wärmetönung der Reaktion im kondensierten System erhalten wir diejenige für das gasförmige System, wenn die Verdampfungswärmen gegeben sind, und wenn wir obenein sämtliche in Betracht kommende spezifische Wärmen kennen, so können wir mit Hilfe des zweiten Wärmesatzes die chemische Affinität und damit auch das Gleichgewicht im gasförmigen Systeme für alle Temperaturen ermitteln.

Der obige Gedankengang führt bei seiner mathematischen Durchführung zu einem sehr einfachen Resultate. Wenn die Wärmetönung in einem homogenen gasförmigen Systeme durch den Ausdruck:

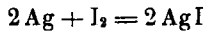
$$(5) \quad U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

gegeben ist, so liefert der zweite Wärmesatz die Beziehung:

$$\ln K = -\frac{U_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + \dots + I;$$

darin ist K die Konstante des Massenwirkungsgesetzes und I die Integrationskonstante, die der zweite Wärmesatz unbestimmt läßt. Durch Anwendung des neuen Wärmesatzes läßt sich letztere auf eine Summe von Integrationskonstanten der Dampfdruckformeln der reagierenden Stoffe zurückführen.

Es ist hier nicht der Ort, den Beweis hiervon, der sich übrigens vollkommen streng und ohne Zuziehung einer neuen Hypothese führen läßt, mitzuteilen¹⁾, aber an einem ganz einfachen Beispiel wollen wir uns von der Richtigkeit obiger Behauptung überzeugen. Wir haben oben gesehen, wie sich aus lauter rein thermischen Daten die Affinität der »kondensierten Reaktion«:



berechnen läßt; andererseits beträgt dieser Wert:

$$A = RT \ln \frac{p}{\pi}.$$

Wenn p , der Dampfdruck des festen Jods, bekannt ist, so können wir also auch π , die Dissoziationstension des Jodsilbers, berechnen; wir kennen also auch das Gleichgewicht zwischen festem Silber, Silberjodid und gasförmigem Jod für alle Temperaturen, wenn uns die Dampfdruckkurve des Jods gegeben ist, und dies ist der Fall, wenn wir neben der bereits für die Berechnung von A notwendigen spezifischen Wärme des festen Jods auch die des Joddampfes und außerdem entweder Verdampfungswärme und Dampfdruck bei je einer Temperatur oder den Dampfdruck bei zwei Temperaturen kennen.

Die oben erwähnten Integrationskonstanten, die also nur von der Natur des gasförmigen Moleküls abhängen, nicht von der Beschaffenheit des betreffenden Gleichgewichts, habe ich als die »chemischen Konstanten« bezeichnet; die neueren theoretischen Untersuchungen von Tetrode, Sackur²⁾ u. a. haben zu dem sehr bemerkenswerten Resultat geführt, daß sie nur vom Molekulargewicht des betreffenden Gases abhängen und mit dem Planckschen Wirkungsquantum h in engster Beziehung stehen.

Da zurzeit nur in den wenigsten Fällen die zu beobachtenden Daten sämtlich zur Verfügung stehen — die genaue Bestimmung der »chemischen Konstanten« für eine Anzahl Gase ist eine auch in rein theoretischer Hinsicht so wichtige Aufgabe, daß in verschiedenen Richtungen gegenwärtig in meinem Laboratorium dies Problem in Angriff genommen wird —, so wollen wir heute einige Näherungsformeln besprechen, die sich in sehr vielen Fällen bewährt haben.

Wir setzen die Verdampfungswärme:

$$\lambda = (\lambda_0 + 3.5 T - \epsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{p_0}\right);$$

dieser Ansatz genügt der Bedingung, daß einerseits die Verdampfungs-

¹⁾ Vergl. darüber l. c. S. 739.

²⁾ Vergl. darüber besonders auch Keesom, Physik. Zeitschr. **14**, 665 [1913].

wärme ein Maximum hat, was jetzt als völlig feststehend gelten muß, daß sie aber andererseits, was seit langem bekannt ist, beim kritischen Drucke π_0 (oder richtiger bei der kritischen Temperatur) verschwindet; für den Druck des gesättigten Dampfes setzen wir anstatt des Gasgesetzes:

$$p v = R T$$

die Gleichung:

$$p(v-v') = R T \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right),$$

die bis zu ziemlich hohen Drucken stimmt (v' = Volumen des kondensierten Stoffes). Dann folgt aus der Gleichung von Clausius-Clapeyron:

$$\lambda = T \frac{d p}{d T} (v-v')$$

die Dampfdruckformel:

$$(16) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{R T} + \frac{3.5}{R} T - \frac{\epsilon}{R} T + \text{konst.},$$

die zwar gewiß nicht exakt sein kann, aber, wie viele Arbeiten gelehrt haben, in Anbetracht der geringen Konstantenzahl den bisherigen Formeln wohl weit überlegen ist, wenn es sich um große Temperaturintervalle handelt¹⁾; für Anwendungen in dem oben dargelegten Sinne muß man den Dampfdruck meistens sehr weit extrapolieren.

Indem man ferner auch das dritte Glied der vorstehenden Gleichung vernachlässigt, gelangt man nach einigen Umformungen zu der sehr einfachen Näherungsformel:

$$(17) \quad \log K' = -\frac{Q}{4.57 T} + \sum \nu 1.75 \log T + \sum \nu C;$$

darin bedeutet K' die Gleichgewichtskonstante:

$$K' = \frac{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots}{p_1^{\nu'_1} \nu'_1 \dots};$$

Q ist die Wärmeentwicklung bei konstantem Druck für gewöhnliche Temperatur; die Summation ist über sämtliche Molekül-gattungen zu erstrecken, die in der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes vorkommen. C beträgt für Wasserstoff 1.6 und für die andren Gase nahe 3.

Die Formel (17) ist nur eine Näherungsformel, doch ist mir bisher kein Fall bekannt geworden, in der ein weitgehendes Versagen derselben sicher festgestellt ist; sie erklärt und erweitert ferner eine Anzahl Regelmäßigkeiten, zu denen man bereits früher rein empirisch gelangt war.

¹⁾ Vergl. auch z. B. H. v. Siemens, Ann. d. Physik [4] 42, 871 [1913].

So beträgt nach Le Chatelier und Matignon für Gasgleichgewichte, in denen nur ein Gas neben einem oder mehreren festen Körpern existiert (Sublimation fester Stoffe, Dissoziation des Calciumcarbonats usw.):

$$(18) \quad \frac{Q}{T'} = \text{ca. } 33,$$

wenn T' die Temperatur bezeichnet, bei der das betreffende Gas Atmosphärendruck besitzt. Die Näherungsformel liefert für diesen Fall:

$$\log p = -\frac{Q}{4.57 T} + 1.75 \log T + 3;$$

für $p = 1$ folgt in der Tat für gewöhnliche Temperaturen:

$$\frac{Q}{T'} = 4.57 (1.75 \log T + 3) = \text{ca. } 33.$$

Für sehr hohe Temperaturen sind erheblich höhere Werte des vorstehenden Quotienten zu erwarten; in der Tat findet, worauf mich Hr. stud. Winternitz aufmerksam macht, Langmuir¹⁾ für die Sublimationswärme des festen Wolframs 218000 cal., während aus den gemessenen Dampfdrücken sich als Temperatur, bei der letzterer dem Atmosphärendruck gleich wird, 5100° durch eine allerdings ziemlich weite Extrapolation ergibt. Nun ist:

$$\frac{218000}{5100} = 43,$$

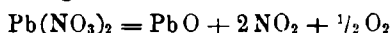
anstatt 33 nach obiger Regel; unsere Näherungsformel hingegen liefert:

$$(6.61 + 3) 4.57 = 43.9,$$

in hinreichender Übereinstimmung damit. Bei der Anwendung auf festen Wasserstoff wäre umgekehrt ein sehr viel kleinerer Wert als 33, nämlich etwa 15 zu erwarten.

Auch für Fälle, in denen mehrere Gase entstehen (z. B. Dissoziation des Salmiak) und auch für homogene Gasgleichgewichte lassen sich leicht mit Hilfe der obigen Näherungsformel analoge Regelmäßigkeiten ableiten.

Für die Dissoziation der Nitrate zweiwertiger Metalle, die z. B. im Sinne der Gleichung:



erfolgt, nimmt Formel (17) die Gestalt an:

$$\frac{Q}{T'} = 2.5 \cdot 4.57 (1.75 \log T + 3),$$

d. h. es gilt, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, auch nicht annähernd die Gleichung (18); so erklärt sich denn auch, was für

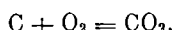
¹⁾ Physik. Zeitschr. 1914

Thomsen noch unbegreiflich sein mußte¹⁾, nunmehr sehr einfach die Tatsache, daß trotz größerer Bildungswärme die Nitrats bei tieferer Temperatur dissoziieren, als die Carbonate.

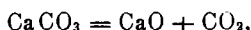
Überhaupt gibt uns die Näherungsformel (17) ein sehr gutes allgemeines Bild über das Verhalten heterogener Gleichgewichte, bei denen Gase an der Reaktion teilnehmen; die Abweichungen von Berthelots Prinzip werden um so größer, je stärker sich in der Gleichung:

$$\log K' = -\frac{Q}{4.25T} + \Sigma \nu (1.75 \log T + 3)$$

der Einfluß des zweiten Gliedes bemerkbar macht. In einer Reaktion, wie z. B.:



ist dieser Einfluß fast verschwindend, und hier ist daher die Wärmeentwicklung ein ziemlich genaues Maß der Affinität (vergl. S. 611). In einer Reaktion, wie z. B.:



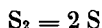
woselbst auf der rechten Seite der Gleichung ein gasförmiges Mol. mehr vorhanden ist, als auf der linken, kann bei höheren Temperaturen die Reaktion mit größter Vehemenz endotherm verlaufen, und noch viel mehr gilt dies für die Nitrats oder für Reaktionen, wie z. B.:



Die entsprechenden Überlegungen gelten natürlich auch für Reaktionen im homogenen gasförmigen System; des besonderen Interesses willen, wollen wir hier noch kurz auf den Fall eingehen, daß ein zweiatomiges Element in die Atome sich spaltet, wie z. B.



Wir verfügen (die Wasserstoff-Dissoziation vielleicht ausgenommen) zurzeit noch nicht über hinreichend genaue Daten, um die Rechnungen exakt durchzuführen, sind vielmehr lediglich auf die Näherungsformel angewiesen; doch hat sich diese bisher auch in diesem Falle gut bewährt. Aus dem von mir zuerst gemachten und von v. Wartenberg²⁾ später bestätigten Befunde, wonach mit Hilfe von Methode 4 (S. 616) sich die Dissoziation



bei 2320° (abs.) und Atmosphärendruck zu ca. 50% ergab, berechnet sich eine Dissoziationswärme von 90000 cal., während Budde³⁾ und und Bjerrum⁴⁾ nach der Explosionsmethode zu Werten von 80000

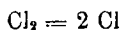
¹⁾ Einzelheiten darüber finden sich bei Pollitzer, l. c. S. 117—119.

²⁾ Nernst, Z. El. Ch. 9, 626 [1903]; v. Wartenberg, Z. a. Ch. 56, 331 [1908].

³⁾ Z. a. Ch. 78, 176 [1912].

⁴⁾ Ph. Ch. 81, 281 [1912].

—120000 geführt wurden; die von Pier ebenfalls nach letzterer Methode gemessene Dissoziation:



führte zur Dissoziationswärme von 113000 cal. und zwar ergab sich Chlor bei 2610° (abs.) zur Hälfte in die Atome gespalten. Russel fand bei einer Wiederholung dieser Versuche nach verfeinerten Methoden ganz kürzlich den nahestehenden Wert von 106 000 cal., in hinreichender Übereinstimmung mit den nach der Näherungsformel berechneten Werten. Da nach unseren mit der Explosionsmethode gewonnenen Ergebnissen Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff jedenfalls erst bei sehr viel höheren Temperaturen dissoziieren, als die erwähnten Gase, so sind hier entsprechend Werte der Dissoziationswärmen anzunehmen, die weit über 100000 cal. liegen.

Zusammenfassend dürfen wir also wohl sagen, daß sich der neue Wärmesatz an einem sehr umfangreichen und vielseitigen Tatsachenmaterial hat prüfen lassen, indem zahlreiche chemische Gleichgewichte aus thermischen Daten oder aus der Kombination von thermischen Daten mit Dampfdruck-Messungen berechnet worden sind.

Unabhängig davon läßt er sich, wie ich allerdings hier nicht näher ausführen konnte, aus der durch sehr viele Messungen der neuesten Zeit festgestellten Tatsache ableiten, wonach die spezifischen Wärmen fester und flüssiger Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen verschwindend kleine Werte annehmen.

Drittens berührt er sich, wie Hr. Planck neulich an dieser Stelle ausführte, nahe mit der Theorie der Energiequanten, und so geben denn auch die Erscheinungen der Wärmestrahlung, so seltsam dies im ersten Augenblicke klingt, unserem Satze von ganz anderer Seite her einen Stützpunkt.

Schließlich kann man, wie mir Hr. Kollege Planck einmal mündlich sagte, von einem so allgemeinen Satze, wie der, daß der Entropieinhalt der Materie beim absoluten Nullpunkte verschwindend klein ist, wohl nur annehmen, daß er entweder exakt richtig ist, wie die anderen Sätze der Wärmetheorie, oder aber von der Wahrheit sich zuweilen weit entfernt. Da sich nun bisher trotz vielen Suchens kein Fall gefunden hat, in dem dieser Satz versagt, er sich schließlich vielmehr auch in solchen Fällen bewährte, in denen scheinbar zuverlässige Messungen anfänglich sich mit ihm im Widerstreite befanden, so liegt in der Tat wohl die Vermutung nahe, daß wir es mit einem neuen, ebenfalls völlig exakten Wärmesatze zu tun haben.

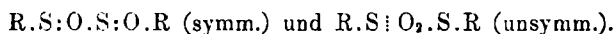
Selbstverständlich ist dieser Wärmesatz, ebensowenig wie der erste und zweite Wärmesatz der chemischen Thermodynamik, nicht

etwa nur auf chemische Prozesse anwendbar; auch für die Zustandsgleichung fester Körper, ferner für die thermoelektrischen und magnetischen, überhaupt wohl für jeden physikalischen Vorgang liefert er neue Gesichtspunkte¹⁾. Aber ebenso wie dieser neue Wärmesatz durch das eingehende Studium aller auf chemischem Gebiete vorliegenden Erfahrungen über die Beziehung der Wärme zur Arbeitsfähigkeit gefunden wurde, so dürfte auch in Zukunft sein wichtigstes Anwendungsgebiet in der Thermodynamik der stofflichen Umsetzungen liegen.

91. A. Gutmann: Über die Einwirkung von alkalischen Reduktionsmitteln auf Disulfoxyde und Sulfoxyde.

(Eingegangen am 10. Februar 1914.)

O. Hinsberg²⁾ hat in einer vor 5 Jahren erschienenen Abhandlung gezeigt, daß Naphthalin-thiosulfonsäure-naphthylester, kurz auch Naphthyl-disulfoxyd genannt, bei der Reduktion in saurer Lösung mit Natriumsulfit, Jodwasserstoff und Eisessig Naphthyl-disulfid lieferte, und daraus auf eine symmetrische Konstitution der Thiosulfonsäureester geschlossen, statt der bis jetzt allgemein geltenden unsymmetrischen, welche von R. Otto und A. Rössing³⁾ infolge der Entstehung von Disulfid, Sulfinat und kleiner Mengen Mercaptan bei der Einwirkung von Lauge auf Thiosulfonsäureester aufgestellt worden ist:



Es war daher von Interesse, über den Verlauf der Reaktion zwischen Thiosulfonsäureester und so schwachen alkalischen Reduktionsmitteln, wie sie das Arsenit und das Cyanid-Sulfid darstellen, Näheres zu erfahren.

Von den Thiosulfonsäureestern war zu erwarten, daß sie in Anbetracht der zweiwertigen und gleichartigen Bindung ihrer zwei Sauerstoffatome, wie sie bei einer symmetrischen Konstitution angenommen werden muß, mit den genannten Reduktionsmitteln überhaupt nicht oder im Falle der Einwirkung durch Abgabe von beiden unter sich ganz gleichgebundenen Sauerstoffatomen, wie nach O. Hinsberg in saurer Lösung, unter Reduktion zu Disulfiden, aus welchen sie ja auch durch Behandeln mit Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, Wasserstoffsperoxyd entstehen, reagieren würden. Da-

¹⁾ Vergl. darüber meine Zusammenstellung, Kgl. Akad. d. Wiss. 1913, 972.

²⁾ B. 41, 4298 [1908]. ³⁾ B. 19, 1240 [1886].