

117. Ergänzungen zur chemischen Thermodynamik nach *Schottky, Ulich und Wagner*

von **Hs. H. Günthard** und **E. Heilbronner**.

(I. II. 49.)

I. Die chemische Thermodynamik nach *Schottky, Ulich und Wagner*¹⁾ scheint uns in systematischer Hinsicht, sowie in der Darstellung und der Einfachheit der Gedankenführung den anderen Darstellungen überlegen zu sein. Da die von diesen Autoren angegebenen Stammbäume der thermodynamischen Zustandsgrößen in ihrer Leistungsfähigkeit beschränkt sind und die Berechnung beliebiger Ableitungen nicht erleichtern, werden in der vorliegenden Arbeit:

1. den schon vorhandenen Stammbäumen der freien Energie und der freien Enthalpie noch zwei weitere Stammbäume, nämlich die der inneren Energie und der Enthalpie zugefügt;

2. ausgehend von den in den Stammbäumen enthaltenen Ableitungen eine allgemeine Methode zur Berechnung beliebiger Ableitungen mittels Funktionalmatrizen angeben;

3. die Anwendung der Methode der *Jacobischen* Funktionaldeterminanten auf die chemische Thermodynamik erweitert.

Diese letzte Methode wurde für Systeme konstanter Masse und ohne chemische Veränderung bereits von *Shaw* eingeführt²⁾. Eine weitere bekannte Methode, um für solche Systeme beliebige Ableitungen berechnen zu können, bilden die von *Bridgman* angegebenen Tabellen³⁾.

II. Liste der verwendeten Symbole⁴⁾.

1. Zustandsfunktionen:

P = Druck.

V = Volumen.

T = Temperatur.

S = Entropie.

λ = Reaktionslaufzahl.

1) *W. Schottky, H. Ulich und C. Wagner*, Thermodynamik, Berlin 1929. *H. Ulich*, Chemische Thermodynamik, Leipzig 1930.

2) *A. N. Shaw*, Phil. Trans. Roy. Soc. A. **334**, 299 (1935). Diese Arbeit wird unter anderen in folgenden Werken ausführlich referiert: *O. A. Hougen* und *K. M. Watson*, Chemical Process Principles, Part 2, New York 1947; *H. Margenau* und *G. M. Murphy*, The Mathematics of Chemistry and Physics, S. 17, New York 1943.

3) *P. W. Bridgman*, Condensed Collection of Thermodynamic Formulas, Harvard University Press, Cambridge Mass. 1926. Phys. Rev. (2) **3**, 273 (1914). Diese Tabellen haben besonders in die amerikanischen Lehrbücher der Thermodynamik Eingang gefunden, so auch in: *G. N. Lewis* und *M. Randall*, Thermodynamics, S. 163, New York 1923.

4) Report on Physico-Chemical Symbols. Comptes Rendus de la XIV^e Conférence de l'Union Internationale de Chimie, 109 (1947).

U = Innere Energie.

H = Enthalpie.

F = Freie Energie.

G = Freie Enthalpie.

X = Eine beliebige Zustandsfunktion der vorhergehenden Reihe.

2. Für den Reaktionsablauf charakteristische Grössen¹⁾:

$$\mathfrak{P} = \frac{\partial P}{\partial \lambda_{(V, T)}} = \text{Änderung des Druckes pro Formelumsatz.}$$

$$\mathfrak{V} = \frac{\partial V}{\partial \lambda_{(P, T)}} = \text{Änderung des Volumens pro Formelumsatz.}$$

$$\mathfrak{S}_V = \frac{\partial S}{\partial \lambda_{(V, T)}} = \text{Änderung der Entropie pro Formelumsatz unter konstantem Volumen.}$$

$$\mathfrak{S}_P = \frac{\partial S}{\partial \lambda_{(P, T)}} = \text{Änderung der Entropie pro Formelumsatz unter konstantem Druck.}$$

$$\mathfrak{U} = \frac{\partial U}{\partial \lambda_{(V, T)}} = \text{Änderung der inneren Energie pro Formelumsatz.}$$

$$\mathfrak{H} = \frac{\partial H}{\partial \lambda_{(P, T)}} = \text{Änderung der Enthalpie pro Formelumsatz.}$$

$$\mathfrak{F} = \frac{\partial F}{\partial \lambda_{(V, T)}} = \text{Änderung der freien Energie pro Formelumsatz.}$$

$$\mathfrak{G} = \frac{\partial G}{\partial \lambda_{(P, T)}} = \text{Änderung der freien Enthalpie pro Formelumsatz.}$$

3. Ferner bedeuten:

C_P = Wahre Wärmekapazität bei konstantem Druck.

C_V = Wahre Wärmekapazität bei konstantem Volumen.

M = Funktionalmatrix.

J = *Jacobi'sche* Funktionaldeterminante.

4. Anmerkung:

Diejenigen der Zustandsfunktionen, die bei partiellen Ableitungen konstant gehalten werden sollen, sind jeweils, wenn nichts anderes vermerkt ist, als untere, eingeklammerte Indizes angegeben.

III. Thermodynamische Stammbäume.

Die thermodynamischen Stammbäume enthalten die ersten, zweiten und gemischten Ableitungen einer Zustandsfunktion (Mutterfunktion) nach deren unabhängigen Variablen²⁾. Für die Aufstellung der Stammbäume der inneren Energie und der Enthalpie wurden folgende totale Differentiale zugrunde gelegt:

$$dU = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{P}{T} \right] dV + C_V dT + \mathfrak{U} dz \quad (\text{III, 1})$$

¹⁾ Nach einem Vorschlag von *Schottky, Ulich* und *Wagner* (loc. cit.) werden diese Grössen mit gothischen Buchstaben bezeichnet. Wir sind von der Liste der Symbole, die diese Autoren verwenden, nur insofern abgewichen, als wir immer denjenigen gothischen Buchstaben verwenden, der dem nach der Reaktionslaufzahl abgeleiteten Symbol entspricht.

²⁾ *W. Schottky, H. Ulich* und *C. Wagner*, loc. cit. S. 126; *H. Ulich*, loc. cit. S. 78.

$$dH = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{V}{T} \right] dP + C_P dT + \xi d\lambda \tag{III, 2}$$

In den folgenden Tabellen (Tabellen 1, 2, 3 und 4) stehen in der ersten Zeile die Abkömmlinge der ersten Generation. Es sind dies die partiellen Ableitungen der Mutterfunktion nach den Variablen, die in der gleichen Zeile über den Abkömmlingen stehen. Die zweite Generation stellt die weitere Differentiation nach einer der drei unabhängigen Variablen dar. Sie ist in der zweiten Zeile der Tabellen Nr. 1 bis 4 angegeben, wobei sich auch hier die Variablen in der Reihenfolge, nach der abgeleitet wurde, über den betreffenden Ausdrücken befinden. Bei den partiellen Ableitungen nach einer der unabhängigen Variablen sind die anderen sinngemäss konstant zu halten. Der Übersichtlichkeit halber wurden die unteren, eingeklammerten Indizes in den Stammbäumen weggelassen.

Die bereits von *Schottky*, *Ulrich* und *Wagner* angegebenen Stammbäume für die freie Energie und die freie Enthalpie sind in unserer Bezeichnungsweise als Tabellen 3 und 4 nochmals angegeben.

Tabelle 1.

U-Stammbaum (Mutterfunktion = U).

1. Generation	V $T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{P}{T} \right]$			T C_V			λ Π		
2. Generation	V, V $T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial V} \right]$	V, T $T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2}$	V, λ $T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\mathfrak{P}}{T} \right]$	T, V $\frac{\partial C_V}{\partial V}$	T, T $\frac{\partial C_V}{\partial T}$	T, λ $\frac{\partial C_V}{\partial \lambda}$	λ, V $\frac{\partial \Pi}{\partial V}$	λ, T $\frac{\partial \Pi}{\partial T}$	λ, λ $\frac{\partial \Pi}{\partial \lambda}$

Tabelle 2.

H-Stammbaum (Mutterfunktion = H)

1. Generation	P $-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{V}{T} \right]$			T C_P			λ ξ		
2. Generation	P, P $-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial V}{\partial P} \right]$	P, T $-T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2}$	P, λ $-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\mathfrak{B}}{T} \right]$	T, P $\frac{\partial C_P}{\partial P}$	T, T $\frac{\partial C_P}{\partial T}$	T, λ $\frac{\partial C_P}{\partial \lambda}$	λ, P $\frac{\partial \xi}{\partial P}$	λ, T $\frac{\partial \xi}{\partial T}$	λ, λ $\frac{\partial \xi}{\partial \lambda}$

Tabelle 3.

F-Stammbaum (Mutterfunktion = F)

1. Generation	V $-P$			T $-S$			λ \mathfrak{F}		
2. Generation	V, V $-\frac{\partial P}{\partial V}$	V, T $-\frac{\partial P}{\partial T}$	V, λ $-\mathfrak{B}$	T, V $-\frac{\partial S}{\partial V}$	T, T $-\frac{C_V}{T}$	T, λ \mathfrak{S}_V	λ, V $\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial V}$	λ, T $\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$	λ, λ $\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda}$

Tabelle 4.
G-Stammbaum (Mutterfunktion = G)

1. Generation	P V			T - S			λ G		
2. Generation	P, P $\frac{\partial V}{\partial P}$	P, T $\frac{\partial V}{\partial T}$	P, λ B	T, P $\frac{\partial S}{\partial P}$	T, T $\frac{C_P}{T}$	T, λ Ξ _P	λ, P $\frac{\partial G}{\partial P}$	λ, T $\frac{\partial G}{\partial T}$	λ, λ $\frac{\partial G}{\partial \lambda}$

Aus diesen Stammbäumen lassen sich schon eine Reihe von Beziehungen der chemischen Thermodynamik direkt ablesen. Als illustrierende Beispiele seien unter Benützung des H-Stammbaumes (Tabelle 2) angegeben:

A) Die Kirchhoffsche Formel:

$$\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial T_{(P, \lambda)}} = \frac{\partial C_P}{\partial \lambda_{(P, T)}}$$

erhalten durch Gleichsetzung der Abkömmlinge der zweiten Generation, die unter den Variablenpaaren λ, T respektive T, λ stehen.

B) Die Differentialgleichung, die die Druckabhängigkeit der Reaktionsenthalpie beschreibt:

$$\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial P_{(\lambda, T)}} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\mathfrak{B}}{T} \right]_{(\lambda, P)}$$

aus der zweiten Generation unter den Variablenpaaren λ, P und P, λ.

IV. Funktionalmatrizen zur Berechnung beliebiger Ableitungen.

In den Formeln der chemischen Thermodynamik kommen Ableitungen der Form

$$\frac{\partial X_1}{\partial X_2(x_2, x_3)} \tag{IV, 1}$$

vor, worin X₁, X₂, X₃, X₄ vier beliebige Zustandsfunktionen aus dem Satz der folgenden neun sein können: P, V, T, S, λ, U, H, F und G. Es existieren 1512 solche Ableitungen.

Die formale Berechnung beliebiger solcher Ableitungen lässt sich am einfachsten mit Hilfe von Funktionalmatrizen durchführen. Ausserdem sollen alle diese Ableitungen in Funktion von Grössen angegeben werden, die einer Messung zugänglich sind und Ableitungen nach den unabhängigen Variablen darstellen.

Für die praktischen Zwecke der chemischen Thermodynamik liegt der Gebrauch der unabhängigen Variablen V, T, λ oder P, T, λ am nächsten.

In den folgenden Tabellen 5 und 6 sind diese Ableitungen in Funktion derer alle anderen berechnet werden sollen, zusammengestellt.

Tabelle 5.

$P, \lambda = \text{konstant.}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial T_{(P, \lambda)}} &= C_P \\ \frac{\partial S}{\partial T_{(P, \lambda)}} &= C_P - P \frac{\partial V}{\partial T_{(P, \lambda)}} \\ \frac{\partial U}{\partial T_{(P, \lambda)}} &= C_P - P \frac{\partial V}{\partial T_{(P, \lambda)}} \\ \frac{\partial H}{\partial T_{(P, \lambda)}} &= C_P \\ \frac{\partial F}{\partial T_{(P, \lambda)}} &= -S - P \frac{\partial V}{\partial T_{(P, \lambda)}} \\ \frac{\partial G}{\partial T_{(P, \lambda)}} &= -S \end{aligned}$$

Tabelle 6.

$T, \lambda = \text{konstant.}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial P_{(T, \lambda)}} &= - \frac{\partial V}{\partial T_{(T, \lambda)}} \\ \frac{\partial S}{\partial P_{(T, \lambda)}} &= -P \frac{\partial V}{\partial P_{(T, \lambda)}} - T \frac{\partial V}{\partial T_{(T, \lambda)}} \\ \frac{\partial U}{\partial P_{(T, \lambda)}} &= -P \frac{\partial V}{\partial P_{(T, \lambda)}} - T \frac{\partial V}{\partial T_{(T, \lambda)}} \\ \frac{\partial H}{\partial P_{(T, \lambda)}} &= -V - T \frac{\partial V}{\partial T_{(T, \lambda)}} \\ \frac{\partial F}{\partial P_{(T, \lambda)}} &= -P \frac{\partial V}{\partial P_{(T, \lambda)}} \\ \frac{\partial G}{\partial P_{(T, \lambda)}} &= -V - T \frac{\partial V}{\partial T_{(T, \lambda)}} \end{aligned}$$

Das Rechnen mit Funktionalmatrizen stützt sich auf den Satz¹⁾:

$$\left(\frac{\partial}{\partial X_1} \quad \frac{\partial}{\partial X_2} \quad \frac{\partial}{\partial X_3} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial X_4} \quad \frac{\partial}{\partial X_5} \quad \frac{\partial}{\partial X_6} \right) \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial X_4}{\partial X_1} & \frac{\partial X_4}{\partial X_2} & \frac{\partial X_4}{\partial X_3} \\ \frac{\partial X_5}{\partial X_1} & \frac{\partial X_5}{\partial X_2} & \frac{\partial X_5}{\partial X_3} \\ \frac{\partial X_6}{\partial X_1} & \frac{\partial X_6}{\partial X_2} & \frac{\partial X_6}{\partial X_3} \end{pmatrix} \quad (\text{IV, 2})$$

Für die rechte Seite der Gleichung (IV, 2) gelten die Regeln der Matrizenmultiplikation, wenn die Elemente der Funktionalmatrix bei der Komposition der Zeilen und Spalten als konstant betrachtet werden. Durch Multiplikation dieser Gleichung von rechts mit der Reziproken der Funktionalmatrix ergeben sich die Ableitungen nach X_4 , X_5 und X_6 ²⁾.

Um die unbequeme Berechnung der Reziproken der Funktionalmatrix zu umgehen, wird diese Berechnung in den folgenden zwei Schritten, spezialisiert auf die unabhängigen Variablen P, T, λ , ausgeführt.

1. Schritt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial X_1} \quad \frac{\partial}{\partial \lambda} \quad \frac{\partial}{\partial T} \right) &= \left(\frac{\partial}{\partial P} \quad \frac{\partial}{\partial \lambda} \quad \frac{\partial}{\partial T} \right) \cdot (M_1) \quad (\text{IV, 3}) \\ (M_1) &\equiv \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial X_1}{\partial P(\lambda, T)} \right)^{-1} & - \frac{\partial X_1}{\partial \lambda(P, T)} \left(\frac{\partial X_1}{\partial P(\lambda, T)} \right)^{-1} & - \frac{\partial X_1}{\partial T(P, \lambda)} \left(\frac{\partial X_1}{\partial P(\lambda, T)} \right)^{-1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

¹⁾ E. Goursat, Cours d'Analyse mathématique. Paris 1922, Tome Ie. H. C. Aitken, Matrices and Determinants. London (1944).

²⁾ Die Reziproke existiert unter der Voraussetzung, dass X_1, X_2, X_3 einerseits und X_4, X_5, X_6 andererseits unter sich unabhängig sind, das heisst, dass die Determinante der Funktionalmatrix nicht verschwindet.

In den Zeilenmatrizen sind im mathematischen Sinn jeweils bei den partiellen Ableitungen die beiden anderen unabhängigen Variablen konstant zu halten.

2. Schritt:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial X_1} & \frac{\partial}{\partial X_2} & \frac{\partial}{\partial T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial X_1} & \frac{\partial}{\partial \lambda} & \frac{\partial}{\partial T} \end{pmatrix} \cdot (M_2) \quad (IV, 4)$$

$$(M_2) \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \frac{\partial X_2}{\partial X_1(\lambda, T)} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial \lambda(\lambda, T)} \right)^{-1} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial T(\lambda, T)} \right)^{-1} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die Zeilenmatrix der rechten Seite von (IV, 4) kann aus der Gleichung (IV, 3) berechnet werden, während für die Elemente der zweiten Zeile der Funktionalmatrix (M_2) folgende Beziehungen gelten, die alle unter Benützung der Gleichung (IV, 3) aufgestellt wurden.

$$\frac{\partial X_2}{\partial X_1(\lambda, T)} = \frac{\partial X_2}{\partial P(\lambda, T)} \left(\frac{\partial X_1}{\partial P(\lambda, T)} \right)^{-1} \quad (IV, 5)$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial \lambda(\lambda, T)} = - \frac{\partial X_2}{\partial P(\lambda, T)} \frac{\partial X_1}{\partial \lambda(\lambda, T)} \left(\frac{\partial X_1}{\partial P(\lambda, T)} \right)^{-1} + \frac{\partial X_2}{\partial \lambda(\lambda, T)} \quad (IV, 6)$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial T(\lambda, \lambda)} = - \frac{\partial X_2}{\partial P(\lambda, T)} \frac{\partial X_1}{\partial T(\lambda, T)} \left(\frac{\partial X_1}{\partial P(\lambda, T)} \right)^{-1} + \frac{\partial X_2}{\partial T(\lambda, \lambda)} \quad (IV, 7)$$

Mit Hilfe der oben angegebenen Gleichungen lassen sich nun alle beliebigen partiellen Ableitungen der Form (IV, 1) berechnen, wenn man berücksichtigt, dass folgende Beziehung (IV, 8) gilt:

$$\frac{\partial X_1}{\partial X_2(X_3, X_4)} = \frac{\partial X_1}{\partial T(X_3, X_4)} \left(\frac{\partial X_2}{\partial T(X_3, X_4)} \right)^{-1} \quad (IV, 8)$$

V. Funktionaldeterminanten.

Diese von *Shaw* (loc. cit.) in die Thermodynamik eingeführte Methode kann auf die chemische Thermodynamik erweitert werden.

Die Eigenschaften der *Jacobischen* Funktionaldeterminanten seien hier nur kurz zusammengefasst, soweit sie für die Benützung der nachstehenden Tabellen notwendig sind. Für weitere Einzelheiten sei auf die einschlägige Literatur verwiesen¹⁾.

Die *Jacobische* Determinante ist wie folgt definiert:

$$J(X_1, X_2) = \begin{vmatrix} \frac{\partial X_1}{\partial X_3} & \frac{\partial X_1}{\partial X_4} \\ \frac{\partial X_2}{\partial X_3} & \frac{\partial X_2}{\partial X_4} \end{vmatrix} \quad (V, 1)$$

wobei $X_1 = X_1(X_3, X_4)$ und $X_2 = X_2(X_3, X_4)$ sein sollen.

¹⁾ Zum Beispiel: *H. Margenau* und *G. M. Murphy*, *The Mathematics of Chemistry and Physics*, New York (1943).

Für die Funktionaldeterminanten gelten folgende Rechenregeln:

$$J(X_1, X_2) = -J(X_2, X_1) \tag{V, 2}$$

$$J(X_1, X_1) = 0 \tag{V, 3}$$

$$\frac{J(X_1, X_3)}{J(X_2, X_3)} = \frac{\partial X_1}{\partial X_2(X_3)} \tag{V, 4}$$

$$J(X_1, X_2)_{X_2} = 0 \tag{V, 5}$$

In der Gleichung (V, 5) bedeutet der tiefgesetzte Index, dass die betreffende Grösse konstant gehalten werden soll.

Die Anwendung auf die Thermodynamik ergibt sich dadurch, dass das totale Differential

$$dX_1 = \frac{\partial X_1}{\partial X_2} dX_2 + \frac{\partial X_1}{\partial X_3} dX_3 \tag{V, 6}$$

in folgender Form geschrieben werden kann:

$$J(X_1, X_4) = \frac{\partial X_1}{\partial X_2} J(X_2, X_4) + \frac{\partial X_1}{\partial X_3} J(X_3, X_4) \tag{V, 7}$$

oder symmetrischer:

$$0 = J(X_2, X_3) J(X_1, X_4) + J(X_3, X_1) J(X_2, X_4) + J(X_1, X_2) J(X_3, X_4) \tag{V, 8}$$

wobei X_4 hier eine weitere unabhängige Variable bedeutet. Die Erweiterung der Gleichung (V, 8) auf dreireihige Determinanten bietet keine Vorteile.

Zur Ableitung der folgenden *Shawschen* Tabellen wurden als totale Differentiale verwendet¹⁾:

$$dU = T dS - PdV + \mathfrak{F} d\lambda \tag{V, 9}$$

$$dH = T dS + V dP + \mathfrak{G} d\lambda \tag{V, 10}$$

$$dF = -S dT - P dV + \mathfrak{F} d\lambda \tag{V, 11}$$

$$dG = -S dT + V dP + \mathfrak{G} d\lambda \tag{V, 12}$$

Für die Abkürzungen der *Jacobischen* Determinanten, die nur die unabhängigen Variablen enthalten, wurden soweit wie möglich die von *Shaw* verwendeten Symbole benützt, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass im allgemeinen jetzt $J(P, V)$ von $J(T, S)$ verschieden ist (vgl. *Shaw*, loc. cit.). Die Symbole und ihre Bedeutung sind in der Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7.

Abkürzungen für die *Jacobischen* Funktionaldeterminanten der Form: $J(X_1, X_2)_{X_3}$.

$J(P, V)_{X_3} = b_{X_3}$	$J(V, S)_{X_3} = n_{X_3}$
$J(P, T)_{X_3} = l_{X_3}$	$J(V, \lambda)_{X_3} = e_{X_3}$
$J(P, S)_{X_3} = c_{X_3}$	$J(T, S)_{X_3} = w_{X_3}$
$J(P, \lambda)_{X_3} = r_{X_3}$	$J(T, \lambda)_{X_3} = k_{X_3}$
$J(V, T)_{X_3} = a_{X_3}$	$J(S, \lambda)_{X_3} = q_{X_3}$

¹⁾ *Ulich* (loc. cit.) bezeichnet sowohl \mathfrak{F} als auch \mathfrak{G} mit \mathfrak{R} , da beide Grössen den gleichen numerischen Wert aufweisen.

Gemäss der Gleichung (V, 8) existieren zwischen diesen Grössen folgende, in der Tabelle 8 zusammengefasste Beziehungen.

Tabelle 8.

Beziehungen zwischen den Funktionaldeterminanten der chemischen Thermodynamik.

$$J(X_1, X_2) \cdot J(X_3, X_4) + J(X_2, X_3) \cdot J(X_1, X_4) + J(X_3, X_1) \cdot J(X_2, X_4) = 0$$

X_1	X_2	X_3	X_4	
P	V	T	S	$b_{X_5} w_{X_5} + a_{X_5} c_{X_5} - l_{X_5} n_{X_5} = 0$
P	V	T	λ	$b_{X_5} k_{X_5} + a_{X_5} r_{X_5} - l_{X_5} e_{X_5} = 0$
P	V	S	λ	$b_{X_5} q_{X_5} + n_{X_5} r_{X_5} - c_{X_5} e_{X_5} = 0$
P	T	S	λ	$l_{X_5} q_{X_5} + w_{X_5} r_{X_5} - c_{X_5} k_{X_5} = 0$
V	T	S	λ	$a_{X_5} q_{X_5} + w_{X_5} e_{X_5} - n_{X_5} k_{X_5} = 0$

Zur vorstehenden Tabelle ist noch zu bemerken:

A) Die Gleichung (V, 8) ist nicht invariant gegen Vertauschungen zweier beliebiger Grössen, da die Variablen nicht in zyklischer Vertauschung vorkommen.

B) Für die in den Tabellen 9 bis und mit 13 jeweils enthaltenen Funktionaldeterminanten gilt immer nur eine der Beziehungen aus Tabelle 8, und zwar die, in der die konstant gehaltene Zustandsgrösse X_5 , welche über der betreffenden *Shawschen* Tabelle angegeben ist, in dem Satz X_1, X_2, X_3 und X_4 fehlt.

C) Für den Fall $\lambda = \text{konstant}$ (Tabelle 13) gilt ferner die Relation

$$b_\lambda = w_\lambda$$

die sich aus den bekannten *Maxwellschen* Beziehungen der Thermodynamik leicht ableiten lässt.

D) Für die Tabellen 14 bis und mit 17 gelten jeweils alle fünf in Tabelle 8 enthaltenen Beziehungen.

Um den *Shawschen* Formalismus möglichst weitgehend und unverändert zu übernehmen, wurde innerhalb einer jeden Tabelle eine bestimmte Variable konstant gehalten. Sie ist jeweils am Kopf der Tabelle angegeben.

Von den in den Tabellen 9 bis 17 enthaltenen Beziehungen sind theoretisch nur die Hälfte notwendig, um sämtliche partiellen Ableitungen der Form (IV, 1) zu berechnen. Zur Erleichterung der praktischen Handhabung, wurde trotzdem der vollständige Satz berechnet. Dies führt zu den folgenden 9 Tabellen:

Tabelle 9. $P = \text{konstant.}$

	V	T	S	λ	U	H	F	G
V	0	a_p	n_p	e_p	$T n_p + \mathfrak{E} e_p$	$T n_p + \mathfrak{E} e_p$	$-S a_p + \mathfrak{E} e_p$	$-S a_p + \mathfrak{E} e_p$
T		0	w_p	k_p	$T w_p + P a_p + \mathfrak{E} k_p$	$T w_p + \mathfrak{E} k_p$	$P a_p + \mathfrak{E} k_p$	$\mathfrak{E} k_p$
S			0	q_p	$P n_p + \mathfrak{E} q_p$	$\mathfrak{E} q_p$	$S w_p + P n_p + \mathfrak{E} q_p$	$S w_p + \mathfrak{E} q_p$
λ				0	$-T q_p + P e_p$	$-T q_p$	$S k_p + P e_p$	$S k_p$
	U			0	$-P (T n_p + \mathfrak{E} e_p)$		$S (\mathfrak{E} k_p + P a_p) + T (S w_p + P n_p + \mathfrak{E} q_p)$	$T (S w_p + \mathfrak{E} q_p) + P (S a_p - \mathfrak{E} e_p) + \mathfrak{E} S k_p$
	H			0	0		$T (S w_p + P n_p + \mathfrak{E} q_p) + \mathfrak{E} (S k_p + P e_p)$	$T (S w_p + \mathfrak{E} q_p) + \mathfrak{E} S k_p$
	F						0	$P (S a_p - \mathfrak{E} e_p)$
	G							0

Tabelle 10. $V = \text{konstant.}$

	P	T	S	λ	U	H	F	G
P	0	l_v	c_v	r_v	$T c_v + \mathfrak{E} r_v$	$T c_v + \mathfrak{E} r_v$	$-S l_v + \mathfrak{E} r_v$	$-S l_v + \mathfrak{E} r_v$
T		0	w_v	k_v	$T w_v + \mathfrak{E} k_v$	$T w_v - V l_v + \mathfrak{E} k_v$	$\mathfrak{E} k_v$	$-V l_v + \mathfrak{E} k_v$
S			0	q_v	$\mathfrak{E} q_v$	$-V c_v + \mathfrak{E} q_v$	$S w_v + \mathfrak{E} q_v$	$S w_v - V c_v + \mathfrak{E} q_v$
λ				0	$-T q_v$	$-T q_v - V r_v$	$S k_v$	$S k_v - V r_v$
	U			0	$-V (T c_v + \mathfrak{E} r_v)$		$T (S w_v + \mathfrak{E} q_v) + \mathfrak{E} S k_v$	$T (S w_v - V c_v + \mathfrak{E} q_v) + \mathfrak{E} (S k_v - V r_v)$
	H			0	0		$S (T w_v - V l_v + \mathfrak{E} k_v) + \mathfrak{E} (T q_v + V r_v)$	$T (S w_v - V c_v + \mathfrak{E} q_v) + S (\mathfrak{E} k_v - V l_v)$
	F						0	$V (S l_v - \mathfrak{E} r_v)$
	G							0

Tabelle 11. $T = \text{konstant}$.

P	V	S	λ	U	H	F	G
P	0	c_T	r_T	$T c_T - P b_T + \mathfrak{F} r_T$	$T c_T + \mathfrak{G} r_T$	$-P b_T + \mathfrak{F} r_T$	$\mathfrak{G} r_T$
V	0	n_T	e_T	$T n_T + \mathfrak{F} e_T$	$-V b_T + \mathfrak{G} e_T + T n_T$	$\mathfrak{F} e_T$	$-V b_T + \mathfrak{G} e_T$
S		0	q_T	$P n_T + \mathfrak{F} q_T$	$-V c_T + \mathfrak{G} q_T$	$P n_T + \mathfrak{F} q_T$	$-V c_T + \mathfrak{G} q_T$
λ			0	$-T q_T + P e_T$	$-T q_T - V r_T$	$P e_T$	$-V r_T$
			U	0	$-V(T c_T + \mathfrak{F} r_T) + P(V b_T - \mathfrak{G} e_T - T n_T)$	$T(P n_T + \mathfrak{F} q_T)$	$V(-T c_T + P b_T - \mathfrak{F} r_T) + \mathfrak{G}(T q_T - P e_T)$
			H		0	$T(P n_T + \mathfrak{F} q_T) + V(\mathfrak{F} r_T - P b_T) + \mathfrak{G} P e_T$	$T(\mathfrak{G} q_T - V c_T)$
			F			0	$P(V b_T - \mathfrak{G} q_T) - \mathfrak{F} V r_T$
			G				0

Tabelle 12. $S = \text{konstant}$.

P	V	T	λ	U	H	F	G
P	0	l_S	r_S	$-P b_S + \mathfrak{F} r_S$	$\mathfrak{G} r_S$	$-S l_S - P b_S + \mathfrak{F} r_S$	$-S l_S + \mathfrak{G} r_S$
V	0	a_S	e_S	$\mathfrak{F} e_S$	$-V b_S + \mathfrak{G} e_S$	$-S a_S + \mathfrak{F} e_S$	$-S a_S - V b_S + \mathfrak{G} e_S$
T		0	k_S	$P a_S + \mathfrak{F} k_S$	$-V l_S + \mathfrak{G} k_S$	$P a_S + \mathfrak{F} k_S$	$-V l_S + \mathfrak{G} k_S$
λ			0	$P e_S$	$-V r_S$	$S k_S + P e_S$	$S k_S - V r_S$
			U	0	$-\mathfrak{F}(P e_S + V r_S) + V P b_S$	$S(P a_S + \mathfrak{F} k_S)$	$P(S a_S + V b_S - \mathfrak{G} e_S) + \mathfrak{F}(S k_S - V r_S)$
			H		0	$V(S l_S + P b_S - \mathfrak{F} r_S) + \mathfrak{G}(S k_S + P e_S)$	$S(\mathfrak{G} k_S - V l_S)$
			F			0	$V(S b_S - \mathfrak{F} r_S) + P(S a_S + V b_S - \mathfrak{G} e)$
			G				0

Tabelle 13. $\lambda =$ konstant.

	P	V	T	S	U	H	F	G
P	0	b_λ	l_λ	c_λ	$T c_\lambda - P b_\lambda$	$T c_\lambda$	$-S l_\lambda - P b_\lambda$	$-S l_\lambda$
V		0	a_λ	n_λ	$T n_\lambda$	$T n_\lambda - V b_\lambda$	$-S a_\lambda$	$-S a_\lambda - V b_\lambda$
T			0	b_λ	$T b_\lambda + P a_\lambda$	$T b_\lambda - V l_\lambda$	$P a_\lambda$	$-V l_\lambda$
S				0	$P n_\lambda$	$-V c_\lambda$	$S b_\lambda + P n_\lambda$	$S b_\lambda - V c_\lambda$
				U	0	$-T V c_\lambda$ $-P (T n_\lambda - V b_\lambda)$	$T (S b_\lambda + P n_\lambda)$ $+ P S a_\lambda$	$T (S b_\lambda - V c_\lambda)$ $+ P (S a_\lambda + V b_\lambda)$
				H		0	$T (S b_\lambda + P n_\lambda)$ $- V (S l_\lambda + P b_\lambda)$	$T (S b_\lambda - V c_\lambda)$ $- V S l_\lambda$
				F			0	$S V l_\lambda$ $+ P (S a_\lambda + V b_\lambda)$
				G				0

Tabelle 14. U = konstant.

	P	V	T	S	λ	H	F	G
P	0	b_U	l_U	c_U	r_U	$T c_U + \mathfrak{G} r_U$	$-S l_U - P b_U + \mathfrak{F} r_U$	$-S l_U + \mathfrak{G} r_U$
V		0	a_U	n_U	e_U	$T n_U - V b_U + \mathfrak{G} e_U$	$-S a_U + \mathfrak{F} e_U$	$-S a_U - V b_U + \mathfrak{G} e_U$
T			0	w_U	k_U	$T w_U - V l_U + \mathfrak{G} k_U$	$P a_U + \mathfrak{F} k_U$	$-V l_U + \mathfrak{G} k_U$
S				0	q_U	$-V c_U + \mathfrak{G} q_U$	$S w_U + P n_U + \mathfrak{F} q_U$	$S w_U - V c_U + \mathfrak{G} q_U$
λ					0	$-T q_U - V r_U$	$S k_U + P e_U$	$S k_U - V r_U$
				H	0	$T (S w_U + P n_U + \mathfrak{F} q_U)$ $- V (S l_U + P b_U - \mathfrak{F} r_U)$ $+ \mathfrak{G} (S k_U + P e_U)$	$T (S w_U - V c_U + \mathfrak{G} q_U)$ $+ S (\mathfrak{G} k_U - V l_U)$	$T (S w_U - V c_U + \mathfrak{G} q_U)$ $+ S (\mathfrak{G} k_U - V l_U)$
				F		0	0	$P (S a_U + V b_U - \mathfrak{G} e_U)$ $+ V (S l_U - \mathfrak{F} r_U)$
				G				0

Tabelle 17. $G = \text{konstant.}$

	P	V	T	S	λ	U	H	F
P	0	b_G	l_G	c_G	r_G	$T c_G - P b_G + \mathfrak{F} r_G$	$T c_G + \mathfrak{G} r_G$	$-S l_G - P b_G + \mathfrak{F} r_G$
V		0	a_G	n_G	e_G	$T n_G + \mathfrak{F} e_G$	$T n_G - V b_G + \mathfrak{G} e_G$	$-S a_G + \mathfrak{F} e_G$
T			0	w_G	k_G	$T w_G + P a_G + \mathfrak{F} k_G$	$T w_G - V l_G + \mathfrak{G} k_G$	$P a_G + \mathfrak{F} k_G$
S				0	q_G	$P n_G + \mathfrak{F} q_G$	$-V c_G + \mathfrak{G} q_G$	$S w_G + P n_G + \mathfrak{F} q_G$
λ					0	$-T q_G + P e_G$	$-T q_G - V r_G$	$S k_G + P e_G$
					U	0	$-V(T c_G + \mathfrak{F} r_G)$ $-P(T n_G - V b_G + \mathfrak{G} e_G)$	$S(\mathfrak{F} k_G + P a_G)$ $+ T(S w_G + P n_G + \mathfrak{F} q_G)$
					H		0	$T(S w_G + P n_G + \mathfrak{F} q_G)$ $-V(S l_G + P b_G - \mathfrak{F} r_G)$ $+ \mathfrak{G}(S k_G + P l_G)$
					F			0

VI. Anwendungsbeispiele.

1. An Hand des Zusammenhanges zwischen der Reaktionsenthalpie (\mathfrak{H}) und der inneren Reaktionsenergie (\mathfrak{U}) sollen die beiden Berechnungsmethoden illustriert werden.

Das zu erhaltende Resultat ist in diesem Fall bereits bekannt und lautet¹⁾:

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{U} + \mathfrak{B} T \frac{\partial S}{\partial V_{(T, \lambda)}}$$

a) Methode der Funktionalmatrizen.

Bei der Benützung des Ausdruckes (IV, 2) ergibt sich, wenn man X_1 durch U ersetzt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V_{(\lambda, T)}} \quad \frac{\partial U}{\partial \lambda_{(V, T)}} \quad \frac{\partial U}{\partial T_{(V, \lambda)}} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial P_{(\lambda, T)}} \quad \frac{\partial U}{\partial \lambda_{(P, T)}} \quad \frac{\partial U}{\partial T_{(P, \lambda)}} \right) \cdot (M_1)$$

Dabei hat die Matrix (M_1) sinngemäss folgende Form:

$$(M_1) = \begin{pmatrix} \frac{\partial P}{\partial V_{(\lambda, T)}} & -\mathfrak{B} \frac{\partial P}{\partial V_{(\lambda, T)}} & \frac{\partial V}{\partial T_{(P, \lambda)}} & \frac{\partial P}{\partial T_{(P, \lambda)}} \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Führt man die durch die obenstehende Zeile angegebene Verknüpfung zwischen

$$\frac{\partial U}{\partial \lambda_{(V, T)}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial U}{\partial \lambda_{(P, T)}}$$

durch, so erhält man unter Berücksichtigung, dass:

$$U = H - P V \quad \text{und} \quad \frac{\partial U}{\partial \lambda_{(P, T)}} = \mathfrak{H} - P \mathfrak{B}$$

ist, den gesuchten Ausdruck:

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{U} + \mathfrak{B} T \frac{\partial S}{\partial V_{(T, \lambda)}}$$

b) Methode der *Jacobischen* Funktionaldeterminanten.

Da die Ableitung $\partial H / \partial \lambda_{(P, T)}$ gesucht ist, kann sowohl die Tabelle 9 ($P = \text{konstant}$) oder die Tabelle 11 ($T = \text{konstant}$) verwendet werden.

Bei Benützung der Tabelle 9 ergibt sich:

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda_{(P, T)}} = \frac{J(H, T)}{J(\lambda, T)} = \frac{J(T, H)}{J(T, \lambda)} = \frac{T w_P + \mathfrak{G} k_P}{k_P} = T \frac{w_P}{k_P} + \mathfrak{G}$$

Ersetzt man nun w_P und k_P durch die ihnen entsprechenden Funktionaldeterminanten, so erhält man:

$$\mathfrak{H} = T \frac{\partial S}{\partial \lambda_{(T, P)}} + \mathfrak{G}$$

¹⁾ Ulich (loc. cit.). Dort wird der Ausdruck $T \partial S / \partial V_{(T, \lambda)}$ mit \mathfrak{B} abgekürzt.

Durch eine einfache Transformation erhält man auch hier wieder den gesuchten Zusammenhang zwischen Reaktionsenthalpie und innerer Reaktionsenergie.

2. Zu erwähnen ist noch, dass auch die für den Reaktionsablauf charakteristischen Grössen in die Funktionalmatrizen eingesetzt werden dürfen. Man erhält auf diese Weise Ausdrücke, die Ableitungen nach einer solchen Grösse darstellen, oder in denen sie konstant gehalten wird.

So lässt sich zum Beispiel die Abhängigkeit der Reaktionslaufzahl von der Temperatur für einen isenthalpischen Prozess, der unter Erhaltung des chemischen Gleichgewichtes stattfindet, leicht auf diese Weise berechnen. Man erhält dabei:

$$\frac{d\lambda}{dT_{(\mathfrak{G}, H)}} = - \frac{-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{V}{T} \right] \left[\frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{B}} \right] + C_P}{T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{V}{T} \right] \left[\frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial \lambda} / \mathfrak{B} \right] + \mathfrak{G}}$$

VII. Zusammenfassung.

Es wurden: a) den von *Schottky*, *Ulrich* und *Wagner* angegebenen Stammbäumen der freien Energie und der freien Enthalpie diejenigen der inneren Energie und der Enthalpie zugefügt,

b) zwei allgemeine Methoden zur Berechnung beliebiger Ableitungen der Zustandsfunktionen der chemischen Thermodynamik angegeben, und

c) diese Methoden durch Beispiele illustriert.

Der eine von uns (*H. G.*) dankt der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

118. Konstitution von Odorosid A und Odorosid B. Die Glykoside von *Nerium odorum* Sol., 2. Mitteilung¹⁾²⁾³⁾.

Glykoside und Aglykone, 45. Mitteilung⁴⁾

von **S. Rangaswami** und **T. Reichstein**.

(4. II. 1949.)

Kürzlich beschrieben wir die Isolierung von 7 krystallisierten herzwirksamen Glykosiden aus der Stamm- und Zweigrinde des wohlriechenden Oleanders *Nerium odorum* Sol., die als Odoroside A—G

¹⁾ 1. Mitt. siehe *S. Rangaswami*, *T. Reichstein*, *Pharm. acta Helv.* (im Druck).

²⁾ Auszug aus der Diss. *S. Rangaswami*, Basel 1948.

³⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Seite 943.

⁴⁾ 44. Mitt. siehe *S. Rangaswami* und *T. Reichstein*, *Pharm. acta Helv.* (im Druck).