

III. Vorlesung.

Andere Ableitung der gewonnenen Beziehungen nebst Darlegung des Zusammenhangs mit Veränderungen fester Stoffe.

Wir haben in der ersten Vorlesung den Ausdruck

$$\frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} = -\frac{Q_T}{T^2} \dots \dots \dots 1)$$

kennen gelernt. Q_T war die Wärmetönung bei konstantem Volumen und T^0 . Von diesem Ausdrucke gelangen wir zu den Formeln, die wir in der zweiten Vorlesung aus dem Entropiebegriff abgeleitet haben, sobald es uns gelingt die maximale Arbeit A als Funktion der Konzentrationsverhältnisse darzustellen.

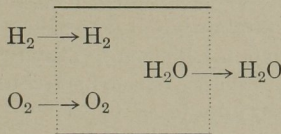


Fig. 4.

Diese Aufgabe hat van't Hoff¹⁾ mit Hilfe der Vorstellung eines Reaktionsraumes gelöst, den wir den Gleichgewichtskasten nennen wollen. In diesem Kasten herrscht beständig chemisches Gleichgewicht, während durch die linke Seitenwand die beim Umsatz verschwindenden Stoffe zugeführt, durch die rechte die

Die Vorstellung von van't Hoff.

¹⁾ »Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts« von J. H. van't Hoff, Ostwalds Klassiker Nr. 110, herausgegeben von G. Bredig, Leipzig 1900.

beim Umsatz entstehenden Stoffe abgeführt werden. Es ist also die linke Seitenwand, wie für den Fall der Wasserbildung in der Figur 4 dargestellt, nur für die beim Umsatz verbrauchten, die rechte nur für die beim Umsatz entstehenden Stoffe durchlässig. Auf diese Art können wir beliebige Mengen umgesetzt denken, ohne Arbeit zu leisten oder aufzuwenden, falls wir nur dafür sorgen, daß die zutretenden und die abgeführten Stoffe stets die Konzentration besitzen, die ihnen im Gleichgewicht eigentümlich ist. Sind uns nun die Stoffe in irgend welchen anderen Mengenverhältnissen gegeben, und suchen wir ihre Reaktionsenergie bei diesen gegebenen Mengenverhältnissen, so bietet sich uns ein einfacher Weg.

Der Umweg durch den Gleichgewichtskasten als Mittel der Bestimmung von A.

Wir können uns nämlich denken, daß die zum Umsatz bestimmten Stoffe zunächst einzeln durch isotherme Volumenänderung unter Leistung maximaler Arbeit auf die Konzentration gebracht werden, die sie im Gleichgewichtskasten haben. Danach denken wir sie mit diesen Konzentrationen in den Gleichgewichtskasten eingeführt, dort ohne Leistung oder Aufwand von Arbeit umgesetzt und die entstehenden Stoffe mit der Gleichgewichtskonzentration abgeführt. Bringen wir dann letztere wieder mit Leistung maximaler Arbeit isotherm auf den Konzentrationszustand, der uns interessiert, so ist das Ergebnis dasselbe, als wenn wir den Umsatz ohne Konzentrationsänderungen und Gleichgewichtskasten direkt unter Leistung maximaler Arbeit bei der betreffenden Temperatur durchgeführt hätten.

Die maximale Arbeit ist unabhängig vom Weg.

Nun kann die maximale Arbeit nicht vom Weg abhängen, auf dem wir vom Anfangs- zum Endzustand gelangen. Wäre dies der Fall, so könnten wir auf dem einen Wege hin- auf dem anderen zurückgehend bei konstanter Temperatur einen Arbeitsüberschufs erhalten. Dieser Arbeitsüberschufs würde gewonnen werden, obwohl alles und jedes in den ursprünglichen Zustand zurückkehrte. Dieser Satz hat etwas unmittelbar Einleuchtendes. Seine Wurzel liegt aber nicht da, wo man sie zunächst sucht, nämlich im Gesetz von der Erhaltung der Energie. Man erkennt nämlich bei näherer Überlegung leicht, daß diese Arbeit nicht aus Nichts entstanden sein müßte, sondern aus Wärme hervorgegangen sein könnte, die sich bei konstanter Temperatur ohne irgend welche nebenläufige Veränderung in Arbeit verwandelte. Man kommt also nicht in Widerspruch mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie, wenn man einen solchen Vorgang für möglich erklärt. Warum er nach unserer Erfahrung trotzdem

für ausgeschlossen gelten muß, wollen wir etwas näher betrachten.

Wir wollen dazu einmal als möglich gelten lassen, daß Wärme ohne irgend welche bleibende Veränderung bei konstanter Temperatur zu Arbeit wird. Eine solche Annahme bedeutet, daß man die Erfindung eines Fahrzeuges für möglich hält, welches dem Meerwasser Wärme entnimmt, sie in Arbeit umsetzt, und, indem es durch Reibung die Arbeit wieder zu Wärme verwandelt, sie dem umgebenden Meere zurückgibt. Ein Schiff dieser Art wäre nicht weniger ein Perpetuum mobile wie ein Apparat, der Arbeit aus nichts erzeugte. Ostwald¹⁾ hat diese Art des perpetuum mobile die zweite genannt. Die Erfahrung sagt uns, daß sie ebenso unmöglich wie die erste und bekanntere Art ist, bei welcher Arbeit aus nichts geschaffen wird.. Führen wir die Unmöglichkeit des perpetuum mobile erster Art, wie immer seine Ausführung gedacht sei, auf das Gesetz von der Erhaltung der Energie als gemeinsame Wurzel zurück, so können wir mit Boltzmann²⁾ die gemeinsame Quelle der Unmöglichkeit aller Formen des perpetuum mobile zweiter Art in dem unveränderlichen Vorzeichen der Zeit erblicken, die nach unserer festen inneren Gewisheit nie rückwärts, sondern stets vorwärts geht. Wenn wir nach dem Grunde fragen, warum wir gewiß sind, daß wir nach dem Erwachen aus einem Schlafe die Welt und uns selbst stets älter und nie jünger vorfinden, so können wir zur Antwort nur geben, daß der Ablauf der Dinge in unserer Welt eine feste zeitliche Richtung hat. In allen räumlichen Dingen bedarf die Richtung einer besonderen Prüfung. Wenn wir mit dem Gesicht nach vorwärts in einem Wagen einschlafen, so sind wir nach dem Erwachen keineswegs sicher, daß wir voran gekommen sind. Der Wagen kann stillgestanden sein oder umgewendet und sich rückwärts bewegt haben. In räumlichen Dingen besteht also eine feste Richtung nicht. Das Bewußtsein der festen zeitlichen Richtung ist ein Erfahrungsergebnis, welches seine Quelle lediglich in der Beobachtung hat, daß nichts, was in der realen Welt geschieht, freiwillig vollständig rückgängig wird. Das Pendel, welches noch so fein aufgehängt ist, kommt langsam zur Ruhe und setzt sich danach ohne Anstoß nie wieder in Bewegung. Nie wird Reibung negativ und bewirkt, daß eine

Das Perpetuum
mobile zweiter
Art.

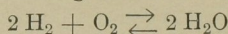
¹⁾ Ostwald, Lehrbuch d. Allgem. Chemie II, 474, Leipzig 1893.

²⁾ Wied. Ann. 60 (1897) 392.

Maschine freiwillig angeht, indem sie die Lager abkühlt, in denen sie läuft und diese Wärme in Arbeit verwandelt. Gemischte Gase oder Flüssigkeiten entmischen sich niemals freiwillig, indem sie zu den höheren Konzentrationen zurückkehren, die sie vor der Vermischung besaßen. Warmes Wasser, das wir durch Vermischung von heißem und kaltem bereitet haben, geht nie freiwillig in einen kalten und heißen Anteil auseinander. Jeder einzelne dieser nach unserem Gefühl unmöglichen Vorgänge würde erlauben, ein Perpetuum mobile zweiter Art herzustellen, wenn er geschähe. Jedes Perpetuum mobile zweiter Art würde uns erlauben die Zeit umzukehren. Das Bild der Welt, in welcher die Zeit zurückschreitet, vermittelt unserem Auge ein Kinematograph, welcher rückwärts läuft. Unserer Phantasie wird es zugänglich, wenn wir uns denken, daß wir uns von der Erde mit einer Geschwindigkeit entfernen könnten, welche jene des Lichtes übertrifft, so daß die Bilder der Vorgänge unserer Welt in zeitlich verkehrter Folge — wie im umgekehrt laufenden Kinematographen — auf unser erdwärts gewandtes Auge fielen¹⁾.

Die Reaktions-
energie, abge-
leitet aus der
Vorstellung von
van 't Hoff.

Kehren wir zu dem Arbeitsprozeß zurück, der zu unserer Betrachtung Anlaß gab, und verfolgen wir sein Ergebnis an Hand des Satzes, daß die maximale Arbeit nicht vom Weg abhängt, zunächst im Falle der Wasserdampfbildung aus den Elementen, so werden wir zweckmäßig von der Voraussetzung ausgehen, daß die drei beteiligten Stoffe im Gleichgewichte bei T^0 die Konzentrationen $c'_{\text{H}_2\text{O}}$, c'_{H_2} , c'_{O_2} besitzen. Die Energie, die aus ihrem Umsatz bei T^0 der absoluten Skala in dem Falle zu gewinnen ist, daß die Konzentrationen $c_{\text{H}_2\text{O}}$, c_{H_2} , c_{O_2} betragen, ist dann darstellbar als die algebraische Summe der drei Arbeiten, welche mit der Überführung der in der Gleichung



¹⁾ Die Entropielehre, angewandt auf die wirklichen, nicht idealen Vorgänge, lehrt, daß bei allen den angeführten Beispielen (Reibung, Diffusion, Wärmeleitung) die Entropie aller beteiligten Gebilde in Summa wächst, während bei den umkehrbaren Prozessen, die wir allein behandeln, die Entropie eines einzelnen Gebildes zwar zu- oder abnimmt, die Entropie aller bei einem Vorgang irgend beteiligter Gebilde in Summa (wozu z. B. die Entropie umgebender Wärmebehälter oder diejenige der Atmosphäre zählt) dieselbe bleibt. Daher der Satz von Clausius, den wir S. 34 erwähnten und den wir übrigens schon bei W. Thomson (Phil. Mag. (4) 4, 304) seinem populären Inhalte nach ausgesprochen finden.

auftretenden Mengen von 2H_2 und O_2 zu den Gleichgewichtskonzentrationen und der Rückführung von $2\text{H}_2\text{O}$ von der Gleichgewichtskonzentration $c'_{\text{H}_2\text{O}}$ zur gegebenen Konzentration $c_{\text{H}_2\text{O}}$ verknüpft sind. Nach unserer früheren Darlegung (s. S. 19) sind diese Arbeiten:

$$A_{(\text{H}_2)} = 2 R T \ln \frac{c_{\text{H}_2}}{c'_{\text{H}_2}} \text{ für } 2 \text{ Mole } \text{H}_2 \text{ von } c_{\text{H}_2} \text{ zu } c'_{\text{H}_2}$$

$$A_{(\text{O}_2)} = R T \ln \frac{c_{\text{O}_2}}{c'_{\text{O}_2}} \gg 1 \gg \text{O}_2 \gg c_{\text{O}_2} \gg c'_{\text{O}_2}$$

$$A_{(\text{H}_2\text{O})} = 2 R T \ln \frac{c'_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \gg 2 \gg \text{H}_2\text{O} \gg c'_{\text{H}_2\text{O}} \gg c_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Die Summe ist

$$A = 2 R T \ln \frac{c_{\text{H}_2}}{c'_{\text{H}_2}} + R T \ln \frac{c_{\text{O}_2}}{c'_{\text{O}_2}} + 2 R T \ln \frac{c'_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}},$$

oder umgeformt

$$A = R T \ln \frac{c'_{\text{H}_2\text{O}}^2}{c'_{\text{H}_2}^2 \cdot c'_{\text{O}_2}} - R T \ln \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^2}{c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}.$$

Den Quotienten

$$\frac{c'_{\text{H}_2\text{O}}^2}{c'_{\text{H}_2}^2 \cdot c'_{\text{O}_2}} = K_c,$$

welcher für das Gleichgewicht bei T charakteristisch ist, heißt man die Gleichgewichtskonstante. Man kann nun den gewonnenen Ausdruck verallgemeinern, indem man beachtet, daß

$$\ln \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^2}{c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}} = \sum \nu' \ln c'$$

ist. Damit erhält man

$$A = R T \ln K_c - R T \sum \nu' \ln c' \quad \dots \quad 2)$$

Es ist zweckmäßig, sich zu vergegenwärtigen, daß man bei dieser ganzen Betrachtung genau so gut Partialdrucke wie Konzentrationen als Maß nehmen kann. Der Ausdruck bleibt deshalb vollständig korrekt, wenn wir dafür schreiben

$$A = R T \ln K_p - R T \sum \nu' \ln p' \quad \dots \quad 3)$$

Doch ist der Zahlenwert von K_p in diesem Falle gemeinhin ein anderer, wenn nicht zufällig $\sum \nu'$ gleich Null und darum der Wert $\sum \nu' \ln p'$ mit $\sum \nu' \ln c'$ auch dem Zahlenwerte nach übereinstimmt.

Mit Hilfe dieser Überlegungen finden wir

$$\frac{A}{T} = R \ln K_c - R \sum \nu' \ln c'.$$

Dies kann ohne weiteres in unsern früheren Ausdruck 1) eingesetzt werden und liefert

$$\frac{dR \ln K_c}{dT} - \frac{dR \Sigma \nu' \ln c'}{dT} = -\frac{Q_T}{T^2} \quad \dots \quad 4)$$

Das Glied $\frac{dR \Sigma \nu' \ln c'}{dT}$ aber ist in diesem Ausdruck Null, da weder R noch $\Sigma \nu'$, noch schliesslich irgend eine Konzentration sich dadurch ändern kann, dass wir bei konstantem Volumen die Temperatur um dT ändern. Wir erhalten also, indem wir die Konstante R zugleich herausziehen,

$$\frac{R d \ln K_c}{dT} = -\frac{Q_T}{T^2} \quad \dots \quad 5)$$

dieser Ausdruck (5) hat durch van 't Hoff die grösste Bedeutung gewonnen. Seine Integration liefert weiter

$$R \ln K_c = \text{const.} - \int \frac{Q_T}{T^2} dT \quad \dots \quad 6)$$

oder

$$RT \ln K_c = \text{const.} T - T \int \frac{Q_T}{T^2} dT \quad \dots \quad 7)$$

Indem wir mit 2) vergleichen, folgt

$$A = RT \ln K_c - RT \Sigma \nu' \ln c' = -T \int \frac{Q_T}{T^2} dT - RT \Sigma \nu' \ln c' + \text{const.} T.$$

Einführung des Kirchhoffschen Satzes.

Indem wir nun schliesslich für Q_T den Wert einführen, den uns der Kirchhoffsche Satz (siehe S. 49 Formel 3a) liefert, folgt:

$$A = -T \int \frac{Q_0 + \sigma'_v T + \sigma'' T^2}{T^2} dT - RT \Sigma \nu' \ln c' + \text{const.} T. \quad 8)$$

oder schliesslich

$$A = Q_0 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \Sigma \nu' \ln c' + \text{const.} T. \quad 9)$$

Partialdrucke an Stelle der Konzentrationen.

Wollen wir auf der andern Seite mit den Partialdrucken rechnen, so ergibt sich zunächst:

$$\frac{dR \ln K_p}{dT} - \frac{dR \Sigma \nu' \ln p'}{dT} = -\frac{Q_T}{T^2}$$

(Q_T ist wieder die Wärmetönung bei konstantem Volumen und T^0 .)

Nun ist $\frac{d \ln p'}{dT}$ nicht Null, da der Druck sich ändert, wenn wir bei konstantem Volumen erwärmen. Die Grösse dieser Änderung ergibt sich aber leicht aus dem Gasesetz:

$$\frac{d \ln p'}{dT} = \frac{d \ln RT c'}{dT} = \frac{d \ln R}{dT} + \frac{d \ln T}{dT} + \frac{d \ln c'}{dT}$$

Von den drei Werten $\frac{d \ln R}{dT}$, $\frac{d \ln T}{dT}$ und $\frac{d \ln c'}{dT}$ sind bei der Erwärmung bei konstantem Volumen alle Null aufser dem zweiten, und somit folgt:

$$\frac{d R \ln K_p}{dT} - \frac{d R \Sigma \nu' \ln T}{dT} = - \frac{Q_T}{T^2}$$

Das aber ist

$$\frac{d R \ln K_p}{dT} - R \Sigma \nu' \frac{1}{T} = - \frac{Q_T}{T^2} \dots \dots \dots 10)$$

oder wenn wir die Glieder passend umstellen und zur besseren Verdeutlichung bei Q_T noch den Index (v) zufügen, der zeigt, dafs die Wärmetönung bei konstantem Volumen gemeint ist,

$$\frac{d R \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_{(v)T} + R T \Sigma \nu'}{T^2} = - \frac{Q_{(v)T}}{T^2}$$

$Q_{(v)T}$ bezeichnet die Wärmetönung bei konstantem Druck und T^0 .

Die Integration liefert uns

$$R \ln K_p = \text{konst.} - \int \frac{Q_{(v)T}}{T^2} dT \dots \dots \dots 11)$$

Und durch Multiplikation mit T ergibt sich, wie zuvor

$$R T \ln K_p = \text{konst.} T - T \int \frac{Q_{(v)T}}{T^2} dT \dots \dots \dots 12)$$

Weiter folgt ganz wie im zuvor erläuterten Falle

$$A = - T \int \frac{Q_{(v)T}}{T^2} dT - R T \Sigma \nu' \ln p' + \text{konst.} T \dots \dots \dots 13)$$

Wir führen jetzt nach dem Kirchhoffschen Satze den Unterschied der spez. Wärmen bei konstantem Druck ein

$$Q_{(p)T} = Q_0 + \sigma'_p T + \sigma'' T^2 \dots \dots \dots 14)$$

und erhalten

$$A = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - \sigma'' T^2 - R T \Sigma \nu' \ln p' + \text{konst.} T \dots \dots \dots 15)$$

Wir haben damit dieselben Ausdrücke wiedergewonnen, die unsere zweite Vorlesung uns kennen gelehrt hat. Flagrant tritt bei diesem neuen Ableitungswege hervor, dafs trotz der Einführung der Wärmetönung bei konstantem Druck ($Q_{(p)T}$) die äufsere Arbeit der Atmosphäre nicht berücksichtigt wird. Denn der Reaktionsablauf wird in dem Gleichgewichtskasten gedacht, dessen Wände wohl zum Teil durchlässig, aber nicht verschiebbar sind, der Atmosphäre also nicht gestatten, gegen unser System unter Arbeitsleistung vorzurücken oder vor ihm unter Arbeitsleistung zurückzuweichen.

Die thermo-
dynamisch un-
bestimmt
bleibende Kon-
stante.

Vergleichen wir näher mit den Ausdrücken, die wir aus der Entropievorstellung in der zweiten Vorlesung gewonnen haben, so erscheint uns die Integrationskonstante dort in etwas anderem Lichte. Sie setzte sich nach den früheren Darlegungen im Falle der Formel 22a (S. 50) zusammen aus dem Unterschied der wahren spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe einerseits und der latenten Wärme der Reaktion andererseits, wenn diese bei $T = 1$ und ausgeglichenen Konzentrationen ($\sum \nu' \ln c'$ gleich Null) geschah. Diesen speziellen Wert der latenten Wärme bezeichnete dort der Buchstabe k . Diese Beziehung tritt hier bei dem veränderten Ableitungsweg nicht mehr in die Erscheinung, läßt sich aber leicht erkennen, wenn wir die Werte T gleich 1 und $\sum \nu' \ln c'$ gleich Null einführen und damit aus 9) erhalten

$$A_1 = Q_0 - \sigma'' + \text{const.} \dots \dots \dots 16)$$

Es ist nämlich nach der Grundformel (Vorlesung I S. 15)

$$A = U - q.$$

Bezeichnen wir jenen Wert der latenten Wärme q , der für $T = 1$ und $\sum \nu' \ln c' = \text{Null}$ gilt, wie früher mit k , so folgt

$$A_1 = U_1 - k.$$

Hier können wir dann für U_1 die Wärmetönung bei der absoluten Temperatur 1^0 einführen und erhalten

$$A_1 = Q_0 + \sigma'_v + \sigma'' - k \dots \dots \dots 17)$$

Vergleichen wir dies mit 16, so ergibt sich alsbald der frühere Wert unserer Konstanten (Vorlesung II, 22a und 28)

$$\text{const.} = \sigma'_v + 2\sigma'' - k \dots \dots \dots 18)$$

Andere Art der
Verknüpfung.

Wir können aber schließlic die ganze Betrachtung noch ein wenig anders führen. Wir können nämlich von dem Ausdrücke

$$A = U + T \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots 19)$$

ausgehen, indem wir einführen:

$$A = U + T \frac{dA}{dT} = Q_T + T \frac{dA}{dT} = Q_0 + \sigma'_v T + \sigma'' T^2 + T \frac{dA}{dT} \quad 20)$$

und den so entstehenden Ausdruck nach T bei konstantem Volumen differenzieren. Dies liefert¹⁾

$$\frac{dA}{dT} = \sigma'_v + 2\sigma'' T + T \frac{d^2 A}{dT^2} + \frac{dA}{dT}$$

¹⁾ Wir werden aus dieser Beziehung späterhin (S. 80) noch einen besonderen Schluß ziehen, den wir hier vorbereiten wollen. Wenn nämlich $T \frac{d^2 A}{dT^2}$ gleich Null ist, so ist es auch der Unterschied der

oder

$$- T \frac{d^2 A}{dT^2} = \sigma'_v + 2 \sigma'' T 21)$$

War $\sigma'_v + \sigma'' T$ (s. S. 49) der Unterschied der mittleren spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe zwischen O_u T bei konstantem Volumen, so ist $\sigma'_v + 2 \sigma'' T$ der Unterschied der wahren spez. Wärmen (bei constanten Volumen) bei T^0 . Formen wir um in

$$\frac{d^2 A}{dT^2} = - \frac{\sigma'_v}{T} - 2 \sigma'' 22)$$

und integrieren, so folgt 23):

$$\frac{dA}{dT} = - \sigma'_v \ln T - 2 \sigma'' T + f(v)^2) 24)$$

Nun läßt sich leicht an der Hand der Überlegungen van 't Hoff's zeigen, daß die Funktion der Volumenverhältnisse $f(v)$ in dieser Gleichung bis auf eine Konstante x , die unbestimmt bleibt, übereinstimmt mit

$$- R \Sigma v' \ln c'.$$

Wir erhalten also

$$\frac{dA}{dT} = - \sigma'_v \ln T - 2 \sigma'' T - R \Sigma v' \ln c' - x.$$

spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe und umgekehrt, wie aus den Gleichungen 20) und 21) hervorgeht. Nun ist $\frac{d^2 A}{dT^2}$ die Veränderung des Temperaturkoeffizienten bei wechselnder Temperatur. Wir schließens daraus, daß dort, wo die spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe gleich sind, $\frac{dA}{dT}$ bei allen Temperaturen denselben Wert hat. Dort wo die spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe (bei konst. Volumen) gleich sind, ist es aber auch die Wärmetönung bei konstantem Volumen. Folglich bedeutet Konstanz der Wärmetönung bei konstantem Volumen auch Konstanz von $\frac{dA}{dT}$ bei allen Temperaturen. Schließlich ist $- T \frac{dA}{dT}$ gleich der latenten Wärme q (s. S. 20). Ist $\frac{dA}{dT}$ konstant, so ist auch $\frac{q}{T}$ bei allen Temperaturen gleich groß. Daraus folgt endlich: Ist die Wärmetönung konstant, so ist $\frac{q}{T}$ bei allen Temperaturen identisch.

2) Genau wie in der entsprechenden Ableitung Vorl. I Gleichung 23 erscheint hier statt der Integrationskonstante eine Funktion jener Variablen, welche bei der Integration konstant gesetzt war; das ist hier eine Funktion der Volumen- oder Konzentrationsverhältnisse.

Durch Einsetzung in 20) folgt schliesslich

$$A = Q_0 - \sigma_v' T \ln T - \sigma'' T^2 - R T \sum \nu' \ln c' + (\sigma_v' - x) T \quad 24)$$

Durch Vergleich mit (9) und (18) erkennen wir, dass x gleich $k - 2\sigma''$ ist. Der Ausdruck $(\sigma_v' - x)$ ist derselbe, den wir früher $(\sigma_v' + 2\sigma'' - k)$ nannten, und den wir in Formel 9) unter dem einfachen Zeichen const. erhielten. Dass er formal anders aussieht je nach dem Ableitungsgange liegt an dem Umstande, dass bei der Integration stets eine Konstante unbestimmt bleibt.

Die einzige Unbekannte bleibt also, wie wir schon in der zweiten Vorlesung sahen, die latente Wärme der Gasreaktion, wenn dieselbe bei der absoluten Temperatur $T = 1^0$ und bei ausgeglichenen Konzentrationen ($\sum \nu' \ln c' = 0$) fortschreitet oder richtiger fortschreitend gedacht wird. Wie diese Unbekannte mit dem Gradintervall der Temperaturskala zusammenhängt, wird der erneuten Darlegung nicht bedürfen.

Die Näherungsformeln.

Es bleibt uns jetzt übrig, jene Modifikationen kennen zu lernen, welche unsere Formeln für Zwecke praktischer Benutzung erfahren können. Denn da wir in Wirklichkeit oft recht wenig befriedigend über die Gröfsen der Wärmetönung oder der spez. Wärmen unterrichtet sind, so ist es von der allergröfsten Wichtigkeit zu wissen, was wir etwa ohne deren Kenntnis noch thermodynamisch folgen können.

Die Näherung von van 't Hoff.

Am wichtigsten ist die Betrachtung, welche van 't Hoff an die Formel

$$R \frac{d \ln K_c}{dT} = - \frac{Q_{(v)} T}{T^2} \dots \dots \dots 5)$$

geknüpft hat. Beachtet man nämlich, dass die Wärmetönung (Q_T) bei konstantem Volumen stets nur langsame Änderungen mit wechselnder Temperatur erfährt, so kann man ohne Bedenken annehmen, dass sie zwischen zwei leidlich nahe gelegenen Temperaturen T' und T'' den konstanten Mittelwert Q_m hat. Integriert man nun den Ausdruck (5) zwischen diesen Grenzen, so folgt

$$R \ln K_c(T'') - R \ln K_c(T') = Q_m \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right)$$

oder

$$R \ln \frac{K_c(T'')}{K_c(T')} = Q_m \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right) \dots \dots \dots 25)$$

Mit Hilfe der experimentellen Bestimmung von K_c bei den Temperaturen T' und T'' kann man also die mittlere Wärmetönung zwischen T' und T'' (bei konstantem Volumen) leicht finden.

Sind T'' und T' hohe Temperaturen, die nicht weit auseinander liegen, so kann der auf diese Art ermittelte Wert von Q_m erheblich von dem kalorimetrisch bei gewöhnlicher Temperatur gefundenen Wert der Wärmetönung (bei konstantem Volumen) verschieden sein. Der Vergleich beider Zahlen erlaubt uns dann die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur zu erkennen und den Gang zu beurteilen, den der Unterschied der spez. Wärmen entstehender und verschwindender Stoffe mit der Temperatur nimmt. Das Mittel ist prinzipiell außerordentlich wichtig, um die Änderung der spez. Wärmen mit der Temperatur zu bestimmen oder zu kontrollieren. Eine Realisierung durch Bodenstein werden wir beim Falle der Jodwasserstoffdissoziation kennen lernen. Praktisch hat diese Bestimmung ihre Schwierigkeiten, weil $K_c(T'')$ und $K_c(T')$ sehr genau ermittelt werden müssen.

Es ist nämlich $\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}$ stets eine sehr kleine Zahl. Wenn T'' z. B. 1800° , T' aber 2000° der absoluten Skala bedeutet, so ist $\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}$ gleich $\frac{1}{1800} - \frac{1}{2000}$, d. i. $5,55 \cdot 10^{-5}$. Die mittlere Wärmetönung, die wir in diesem Falle als die Wärmetönung, bei 1900° abs. ansprechen dürfen, ist also:

$$Q_m = \frac{R}{5,55 \cdot 10^{-5}} \ln \frac{K_c(1800)}{K_c(2000)}$$

oder wenn wir dekadische Logarithmen einführen und für R den Wert 1,98 setzen:

$$Q_m = 0,829 \cdot 10^5 \log \frac{K_c(1800)}{K_c(2000)}$$

Nehmen wir nun beispielsweise an, daß das Verhältnis der beiden Konstanten, das ja seinerseits aus einer Reihe experimenteller Bestimmungen nicht immer einfacher Art abgeleitet wird, um 10% zu groß gefunden wird, so wird Q_m bereits um $0,829 \cdot 10^5 \log 1,1$, d. h. um rund 2500 cal. unrichtig herauskommen. Ein Irrtum von dieser Größe macht aber jede Berechnung der Änderung der spez. Wärmen mit der Temperatur aus Q_m (Wärmetönung bei 1900° abs.) und der Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur illusorisch.

Bei diesem Sachverhalt ist es natürlich, daß man die Bestimmung von Q_m häufig nur zu der Kontrolle verwendet, ob die Werte von K_c bei den beiden Temperaturen im annähernd

richtigen Verhältnis stehen. Man weiß meist so viel über die spez. Wärmen, um wenigstens schätzen zu können, wie groß die Wärmetönung bei einer anderen Temperatur sein kann. Ergibt sie sich aus den Gleichgewichtskonstanten dann nach (25) ähnlich dieser Schätzung, so werden die Gleichgewichtskonstanten jedenfalls annähernd im richtigen Verhältnis stehen, wodurch die Richtigkeit ihrer Bestimmung eine wesentliche Kontrolle erfährt.

Während die Vernachlässigung der Änderung der Wärmetönung in einem engen Temperaturintervall ohne Bedenken ist, kann ihre Vernachlässigung bei allen Temperaturen schon erheblichere Fehler bedingen. Wir erhalten also eine minder gute Näherung mit dem Ausdruck

$$A = Q_v - RT \sum v' \ln c' + \text{konst. } T \dots 25a)$$

Der Ausdruck dient wesentlich zur Berechnung von Gleichgewichten, indem A gleich Null und $\sum v' \ln c$ gleich K_c gesetzt wird. Diese in der theoretischen Physik sehr gern benutzte Näherung, die z. B. Planck allen seinen Beispielen zugrunde legt¹⁾, hat eine interessante Begründung. Sie ruht auf der Vorstellung, daß die spezifische Wärme der Verbindung bei konstantem Volumen sich additiv aus der spez. Wärme der Bestandteile zusammensetzt.

Diese Vorstellung finden wir wohl zuerst bei Buff²⁾ (1860) und im unmittelbaren Anschlusse daran bei Clausius³⁾ (1861) entwickelt. Beide stützen sich dabei auf Regnaults Ergebnisse. Clausius gibt (l. c. und später nach Regnaults definitiven Zahlen berichtigt als Zusatz B zu seiner sechsten thermodynamischen Abhandlung⁴⁾) eine Tabelle, in der er die Beobachtungsergebnisse mit den Werten zusammenstellt, die aus der Annahme folgen, daß alle zweiatomigen Gase dieselbe spezifische Wärme bei konstantem Volumen haben, daß ferner die dreiatomigen Gase $1\frac{1}{2}$ fach, die vieratomigen doppelt so große Werte der spez. Wärme (bei konstantem Volumen) haben usw. Die Übereinstimmung ist sehr unvollkommen. Die Abweichungen überschreiten gelegentlich 30% des Eigenwertes. Regnault⁵⁾ steht deshalb der Auffassung, die Buff und Clausius vertreten, in seiner kritischen Betrachtung des Tatsachenmaterials skeptisch, wenn nicht ablehnend gegen-

¹⁾ Nähere Erläuterung siehe Vorlesung V S. 140

²⁾ Buff, Liebigs Ann. d. Chemie u. Pharm. 115 (1860) 301.

³⁾ Clausius, Liebigs Ann. d. Chemie u. Pharm. 118 (1861) 106.

⁴⁾ Abhandlungensammlung Bd. II, Braunschweig 1864, S. 286.

⁵⁾ Mem. Inst. de France 26 (1862).

Die in der theoretischen Physik gebräuchliche Näherung.

Die zugrunde liegende Annahme von Buff und Clausius.

ber. Die Auffassung von Buff und Clausius ist zunächst eine Ausdehnung der Regel von Neumann (1831) und Kopp (1864), nach welcher sich die spezifische Wärme fester Verbindungen additiv aus der spezifischen Wärme [der festen Bestandteile zusammensetzt, auf die Verhältnisse bei den Gasen. Vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie stellt sie eine Anwendung des Berthelotschen Prinzipes dar, das wir am Schlusse der ersten Vorlesung besprochen haben. Zwar ist die Buff-Clausius'sche Annahme, welche in Gleichung 25a zum Ausdruck kommt, wie man aus dieser Gleichung abliest, keine hinreichende Bedingung dafür, dafs Wärme (Q_v) und Arbeit (A) [bei ausgeglichenen Massenwirkungen, d. h. wenn $\sum v' \ln c'$ Null ist] übereinstimmen, und es bleibt vielmehr zwischen ihnen der Unterschied konst. T , aber es liegt auf der Hand, dafs das Verschwinden der Glieder $\sigma'_v T \ln T$ und $\sigma'' T^2$, welche in 25a weggelassen sind, eine notwendige Bedingung für die von Berthelot behauptete Übereinstimmung von Q_v und A darstellt. Vom Standpunkte der atomistischen Betrachtung, den Clausius einnimmt, hat die von Buff und ihm vertretene Vorstellung noch eine weitere Bedeutung. Clausius fragt nämlich nach der Wirkung, welche die Wärme, die man einem Gase zuführt, auf die Moleküle übt. Er teilt sie in einen Anteil, der nur erwärmend wirkt, und in einen solchen, der die innere Beschaffenheit des Moleküls ändert, indem er insbesondere auf den Molekularzusammenhang lockernd wirkt. Durch diese Teilung gelangt Clausius naturgemaf zur Untersuchung des Grenzfalles, in welchem die Wärme nur auf den thermischen Zustand und gar nicht auf die molekulare Beschaffenheit der Gasteilchen wirkt. Für diesen Grenzfall kann er mathematisch die von Buff und ihm vertretene Vorstellung als richtig ableiten. Für Clausius gehört deshalb das additive Verhalten der spez. Wärme zum Charakter der vollkommenen Gase. Die Bedeutung der atomistischen Betrachtung für die thermodynamischen Fragen wird sehr verschieden angesehen. Unzweifelhaft sind mit ihrer Hilfe wichtige Entdeckungen gemacht worden, und Boltzmann¹⁾ hat gezeigt, dafs sich die mechanische Wärmetheorie auf atomistischem Boden mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung vollkommen darstellen laft. Auf der anderen Seite gewährt die von Gibbs²⁾, Helmholtz

Clausius'
molekular-
mechanische
Vorstellung.

¹⁾ Vorlesungen über Gastheorie, II. Teil, Leipzig 1898.

²⁾ Thermodyn. Studien, deutsch von Ostwald, Leipzig 1892.

(l. c.), Planck¹⁾ und Mach²⁾ vorgenommene Abstreifung des atomistischen Gewandes den wärmetheoretischen Beziehungen eine zwingendere Beweiskraft und eine gröfsere Einfachheit, die insbesondere in Machs Darstellung zur Geltung kommt. Wenn man den atomistischen Boden aufgibt und nicht mehr die Eigenschaften und Bewegungen der unseren Sinnen unzugänglichen Moleküle, sondern nur noch die Wärme- und Arbeitsgröfsen der molaren Massen betrachtet, die der Beobachtung unmittelbar zugänglich sind, so verliert die Buff-Clausius'sche Anschauung den Charakter eines Postulats, den sie bei Clausius besitzt, und erscheint lediglich als Erfahrungssatz. In diesem Sinne führt sie Planck in seine thermodynamischen Betrachtungen ein, während wir sie hier der Unvollkommenheit wegen, mit der die Erfahrung sie stützt, bei den allgemeinen Betrachtungen nicht benutzen. Historisch ist die erste Anwendung der Thermodynamik auf die Chemie unter Benutzung der Buff-Clausius'schen Näherungsannahme erfolgt. Auf die Anwendbarkeit der Wärmetheorie auf chemische Vorgänge hat Clausius nur im allgemeinen hingewiesen. Den grundlegenden Fortschritt von diesem gelegentlichen Hinweis zu erfolgreicher Durchführung der thermodynamischen Behandlung chemischer Fälle verdanken wir Horstmann³⁾. Seine Entwicklungen entbehren noch der Vollkommenheit, welche später durch Gibbs, Helmholtz und van 't Hoff⁴⁾ erreicht worden ist. Sie lehnen sich unmittelbar an Clausius' Ausführungen an und kommen wesentlich auf Gleichung 25a) hinaus. Es fehlt dabei nicht an dem Hinweis auf die Veränderlichkeit der Wärmetönung mit der Temperatur und deren Einfluss. Aber im Gedankenkreise von Clausius stehend, mußte Horstmann naturgemäfs dieser Möglichkeit eine untergeordnete Bedeutung beilegen. Es ist von erheblichem Interesse, die Ausführungen von Horstmann mit denen von Le Chatelier, die wir im Eingang der ersten Vorlesung erwähnten, zu vergleichen. Beide behandeln dieselben

Historisches zu
Formel 25 a.

¹⁾ Thermodynamik, 2. Aufl., Leipzig 1905.

²⁾ Prinzipien der Wärmelehre, 2. Aufl., Leipzig 1900.

³⁾ Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, herausgegeben von J. H. van 't Hoff, Leipzig 1903 (Ostwalds Klassiker Nr. 137). Man vergl. die historische Anmerkung van 't Hoff's auf Seite 73 dieser Schrift.

⁴⁾ Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts. Übersetzt und herausgegeben von Bredig. Leipzig 1900 (Ostwalds Klassiker Nr. 110).

Beziehungen und zum Teil dieselben Beispiele. Zwischen ihnen aber liegt ein halbes Menschenalter, während dessen namentlich Helmholtz und van 't Hoff der Anwendung der Thermodynamik auf die Chemie die Wege geebnet haben. Die Vorstellung von Buff-Clausius ist bei Le Chatelier nicht mehr vorhanden.

Führt man in die Gleichung 25a wie früher statt c den Aus- Die gröbste
Näherung.
druck $\frac{p}{RT}$ ein, so folgt

$$A = Q_v + RT \Sigma v' \ln T - RT \Sigma v' \ln p' + \text{konst.}' T.$$

Betrachtet man das Glied $\ln T$ als konstant, was bei engen Temperaturgrenzen angeht, oder ist $\Sigma v'$ gleich Null, so kann man die Formel schreiben

$$A = Q - RT \Sigma v' \ln p' + \text{konst.}'' T 26)$$

Diesen Ausdruck hat Bodländer¹⁾ benutzt. Indem man ihn für das ganze Gebiet der Temperaturen anwendet, bedient man sich einer Näherung, die wiederum unvollkommener ist als die vorige, sofern die Molekülzahlen auf beiden Seiten der chemischen Gleichung verschieden sind.

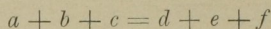
Für Q setzt man bei Bodländers Formel die Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur. Ob man dabei die Wärmetönung bei konstantem Druck oder Volumen nimmt, macht nichts aus, da es sich nur um eine grobe Näherungsformel handelt und beide Werte bei gewöhnlicher Temperatur stets nahe zusammenliegen. Die dieser Näherung zugrunde liegende Vorstellung, daß die spez. Wärmen der Gase bei konstantem Druck ein additives Verhalten zeigen, ist, wie schon Clausius betont hat, älter und unvollkommener als die von Buff und ihm vertretene Vorstellung, welche in 25a zum Ausdruck gelangt. Sie läßt sich insbesondere weder mit atomistischen Vorstellungen begründen noch mit Berthelots Prinzip vereinigen. So würde sich die Brauchbarkeit und Bedeutung von 26 auf die Fälle beschränken, in denen man mit Hilfe einer möglichst einfachen Interpolationsformel Arbeits- und Gleichgewichtswerte, die für gewisse Temperaturen beobachtet sind, für dazwischen liegende Punkte der Temperaturskala angenähert berechnen will, wenn sie nicht auf einem den Gasreaktionen innig verwandten Gebiet, nämlich bei jenen Dissoziationserscheinungen, bei welchen neben festen Stoffen ein einzelnes Gas beteiligt ist, eine empirische Wichtigkeit hätte.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie VIII (1902) 833.

Zur Erläuterung derselben fügen wir diesen theoretischen Betrachtungen einige Überlegungen hinzu, welche die Verhältnisse der Reaktionen fester Stoffe mit denen der Gase verbinden.

Die Mitwirkung
fester Stoffe bei
der Reaktion.

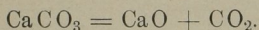
Überall, wo neben den Gasen feste Stoffe am Umsatz teilnehmen, können wir mit Hilfe ganz ähnlicher Ableitung dieselben Formeln gewinnen, die wir für Gasreaktionen gefunden haben. Wenn z. B. statt einer Gasreaktion ein Umsatz



studiert werden soll, wo c und f feste Stoffe sind, so denken wir uns, gerade wie im Eingang dieser Vorlesung ausgeführt wurde, einen Gleichgewichtskasten, der alle sechs Stoffe im Zustande des chemischen Gleichgewichtes enthält. Genau wie dort ausgeführt, speisen wir die gasförmigen Stoffe a und b mit der Gleichgewichtskonzentration ein und ziehen die gasförmigen Stoffe d und e ebenso ab. Der Umsatz schreitet dann im Gleichgewichtskasten ohne Arbeitsleistung so lange fort, als der Vorrat an den festen Stoffen c und f reicht, den wir unbegrenzt groß denken können. Veränderlich sind hier nur die Konzentrationen der Stoffe a, b, d, e . Nur diese vier Stoffe können also durch isotherme Ausdehnung auf andere Konzentrationen gebracht werden. Danach finden wir für die Energie unserer Reaktion genau denselben Ausdruck (2) bzw. (3), in welchem nur die gasförmigen Stoffe nicht aber die festen in dem Gliede $\sum v' \ln c'$ bzw. $\sum v' \ln p'$ auftreten. Die weitere Behandlung des Falles ist Schritt für Schritt dieselbe wie bei gasförmigen Systemen. Nur für die Wärmetönung und die spezifischen Wärmen sind jetzt auch die festen Stoffe mitbestimmend¹⁾.

¹⁾ Hinsichtlich der spez. Wärmen der festen Stoffe ist hier eine Bemerkung zu machen. Die spezifische Wärme fester Stoffe bei konstantem Druck zu bestimmen bildet eine ebenso einfache Aufgabe, wie andererseits ihre spez. Wärme bei konstantem Volumen schwer zugänglich ist. Glücklicherweise kommt es auf die letztere, solange nur einheitliche feste Stoffe und nicht feste Lösungen veränderlicher Zusammensetzung zu betrachten sind, nicht an. Wir haben bei der Ableitung (Seite 21, 22) die Volumengrößen konstant gesetzt, während wir um dT erwärmen, weil diese Erwärmung ohne Arbeitsleistung geschehen sollte. Auf diese Weise gewannen wir die Ausdrücke, die sich auf konstantes Volumen bzw. konstante Konzentrationen bezogen und in denen auch die spezifische Wärme bei konstantem Volumen auftrat. Nun dehnen sich aber die festen Stoffe im Vergleich mit den Gasen so wenig beim Erwärmen aus, daß wir bei kleinem äußeren Druck

Unter den einschlägigen Fällen beansprucht nun eine Gruppe für uns ein besonderes Interesse. Es sind dies die Dissoziationen, bei denen allein ein gasförmiger Bestandteil auftritt, wie z. B.



Auf einen solchen Vorgang können wir unsere Überlegungen in folgender Art anwenden¹⁾. Wir denken uns Kalk neben kohlen-saurem Kalk in einem Kasten, der sich auf hoher Temperatur befindet. Es wird in diesem Kasten ein gewisser Kohlensäure-druck K_p herrschen, der dem Gleichgewichte der drei Stoffe entspricht. Denken wir jetzt von den Wänden des Kastens eine für Kohlensäure durchlässig und ziehen wir diese Kohlen-säure unter dem im Kasten herrschenden Druck heraus, so wird der Vorgang im Kasten stetig im Gleichgewichte, also ohne Arbeitsleistung, fortschreiten. Der Vorgang findet sein Ende nur durch Erschöpfung des Vorrates an kohlen-saurem Kalk, den wir beliebig groß denken können. Fragen wir nun nach der Reaktionsenergie A des Zerfalls von Kalziumkarbonat bei einem anderen Kohlensäuredruck p_{CO_2} , so können wir uns zur Beant-wortung vorstellen, daß wir zunächst in der geschilderten Art das Karbonat ohne Arbeitsleistung unter Gewinn von Kohlen-säure vom Drucke K_p zerlegen und diese Kohlensäure danach vom Drucke K_p isotherm und reversibel auf den Druck p_{CO_2} bringen. Dies liefert die Arbeit

$$A = RT \ln K_p - RT \ln p_{\text{CO}_2}$$

die mit der Reaktionsenergie des direkten Zerfalls, nach der gefragt war, identisch sein muß, da die maximale Arbeit nicht vom

(z. B. 1 Atm.) die durch Zurückschiebung dieses Druckes bei der Aus-dehnung geleistete Arbeit ruhig vernachlässigen dürfen. Wir können also die spez. Wärme der festen Stoffe bei konstantem Druck unbesorgt der spez. Wärme beim Wegfall der äußeren Arbeit gleichsetzen, die wir übrigens im Vakuum realisieren können. Damit aber wird ersicht-lich, daß uns für die Gasreaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen, bei kleinen Drucken (z. B. 1 Atm.) die spez. Wärme der festen Stoffe bei konstantem Volumen gleichgültig sein kann und immer die in gewöhnlicher Art bei konstantem Druck bestimmte spez. Wärme ge-nommen werden darf.

¹⁾ Der oft theoretisch erörterte Fall bietet eine gewisse Kom-plikation, weil, wie Raoult Comp. Rend. 92 (1881) S. 189, 1110, 1457 gezeigt hat, die Erdalkalioxyde bei hoher Temperatur mit Kohlensäure basische Karbonate bilden. Wir gehen auf diese Seite der Sache nicht ein.

Die Spaltung
des kohlen-
sauren Kalkes.

Wege abhängt, auf dem wir sie gewinnen. Ganz wie früher können wir nun den Zusammenhang dieser Reaktionsenergie mit der Zerfallswärme Q (bei konstantem Druck) ableiten und erhalten:

$$R \frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_p}{T^2} \dots \dots \dots (27)$$

Wird nun die Zerfallswärme in erster Annäherung als unabhängig von der Temperatur angenommen, so erhalten wir weiter durch Integration:

$$R \ln K_p = \frac{Q_p}{T} + \text{konst.} \dots \dots \dots (28)$$

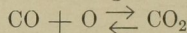
Diese Formel ist völlig gleichartig mit dem Ausdrucke, den wir früher (26) gewonnen haben, wie alsbald zu erkennen ist, wenn wir sie umformen in

$$O = Q_p - RT \ln K_p + \text{konst.} T \dots \dots \dots (29)$$

wo der Wert O uns sagt, daß bei dem Drucke K_p die Reaktionsenergie verschwindet.

Die Bedeutung der Dissoziationsgleichgewichte für die Gasreaktionen.

Von dieser Formel kann man einen sehr nützlichen Gebrauch machen, wenn man die in ihr auftretende Konstante kennt. Man kann nämlich dann mit ihrer Hilfe von den Betrachtungen über Gasreaktionen auf solche zwischen festen Stoffen und Gasen übergehen. Nehmen wir an, daß wir voraussagen wollen, ob ein gewisses Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure ein Metalloxyd, z. B. FeO bei T^0 reduzieren oder das entsprechende Metall (Fe) oxydieren wird, so können wir mit ihrer Hilfe zunächst denjenigen Partialdruck des Sauerstoffs berechnen, der mit Eisen und Eisenoxydul bei T^0 im Gleichgewichte ist. Kennen wir andererseits das Gleichgewicht



insoweit, daß wir wissen, welcher Sauerstoffdruck bei T neben den gegebenen Drucken von Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehen kann, so ist die Frage gelöst. Ist nämlich der Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffs, der mit den gegebenen Mengen von Kohlenoxyd und Kohlensäure im Gase verträglich ist, höher als jener, der neben Eisen und Eisenoxydul bestehen kann, so wird Eisen unter Sauerstoffverbrauch oxydiert. Diesen Sauerstoff gibt die Kohlensäure her, die sich dabei in Kohlenoxyd verwandelt. Erneut man das Gasgemisch beständig, so läuft der Vorgang so lange weiter, bis alles Eisen verbraucht ist. Erneut man es nicht, so kommt er dann zum Stehen, wenn der Partialdruck der Kohlensäure so weit gesunken, jener des Kohlenoxydes so weit gestiegen ist, daß der mit diesen Partialdrucken

nach dem Gasgleichgewicht verträgliche Sauerstoffpartialdruck zugleich mit Eisen und Eisenoxydul im Dissoziationsgleichgewichte ist. Hat man von Haus aus solche Partialdrucke von Kohlenoxyd und Kohlensäure, daß der Partialdruck des Sauerstoffs, der daneben bestehen kann, den Dissoziationsdruck des Eisenoxyduls unterschreitet, so zerfällt letzteres, indem es Sauerstoff abgibt, der vom Kohlenoxyd aufgenommen wird. Dies geht bei Erneuerung des Gasgemisches bis zum völligen Verbrauch des Oxyduls, ohne Erneuerung des Gemisches so weit, bis die Partialdrucke der Kohlensäure und des Kohlenoxyds neben Sauerstoff vom Dissoziationsdruck des Oxyduls beständig sind.

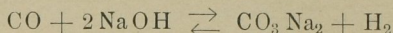
Man kann dieselbe Betrachtung auf den Übergang des Eisenoxyduls in Eisenoxyd und auf den entsprechenden Übergang von Eisenoxydul in Eisenoxyduloxyd anwenden. Die genauere Untersuchung, die für diesen Fall durch Baur und Glaessner¹⁾ ausgeführt worden ist, ergibt natürlich gewisse Abweichungen, weil die Näherungsannahme über die Wärmetönung nicht genügend genau ist, raubt aber der Formel (28) nicht ihre Bedeutung zu informativischen Zwecken. Ganz gleichartige Überlegungen gelten für die Oxydations- bzw. Reduktionswirkung feuchten Wasserstoffs²⁾.

¹⁾ Z. f. physik. Chemie 43 (1903) 354.

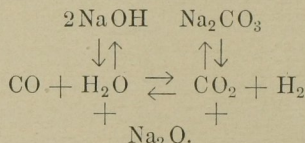
²⁾ Unmittelbar hierher gehörige Fälle finden wir auch z. B. in dem Verhalten des Wasserstoffs zu Chlorsilber und Bromsilber, welches J o u n i a u x [Compt. Rend. 129 (1889) 883; 132 (1901) 1270; 133 (1901) 228] studiert hat. Dabei greift die Dissoziation des Halogenmetalls in Halogen- gas und Metall mit der umkehrbaren Bildung von Halogenwasserstoffsäure- gas aus Halogen- gas und Wasserstoffgas zusammen. Wenn der Jodwasser- stoffdruck irgend einer wässrigen Jodwasserstoffsäure, deren Jodwasser- stoffgehalt zwischen 0,015 norm. und 0,167 norm. liegt, für gewöhnliche Temperatur bekannt wäre, so liefse sich aus D a n n e e l s elektrischen Messungen [Z. f. physik. Chemie 33 (1900) 442] leicht das entspre- chende Gleichgewicht zwischen Jodsilber, Wasserstoff und Jodwasser- stoff und weiterhin mit Hilfe der in der nächsten Vorlesung erörterten Messungen von B o d e n s t e i n über das Jodwasserstoffgleichgewicht das Dissoziationsgleichgewicht des Jodsilbers berechnen. Es sind hier ferner P é l a b o n s [Ann. Chim. Phys. VII, 25 (1902) 365] Untersu- chungen über das Verhalten des Wasserstoffs zu den Schwermetallsul- fiden anzuführen, bei denen die Dissoziation von Schwefelmetall in Metall und Schwefeldampf mit dem Gasgleichgewicht zwischen Schwefel- dampf, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff zusammengreift. Hier wäre der Vergleich mit B e r n f e l d s [Z. f. phys. Chemie 25 (1898) 46] Messungen an Schwefelmetallelektroden durchführbar.

Andere Bei-
spiele.

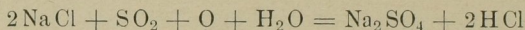
Alle Reduktionswirkungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff (oder technisch von Wassergas und Halbwassergas), alle Oxydationen durch Kohlensäure und Wasserdampf lassen sich so behandeln. Ja, wenn man näher zusieht, so erkennt man, daß ein großer Teil der Umsetzungen fester Stoffe mit Gasen in dieser Art auf Gasgleichgewichte und ein oder mehrere Dissoziationsgleichgewichte zurückzuführen sind. So können wir z. B. die Einwirkung von Kohlenoxyd auf geschmolzenes Ätznatron¹⁾



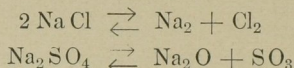
wenn wir wollen, auffassen als ein Zusammengreifen der Dissoziation von Soda in Kohlensäure und Natriumoxyd und der Dissoziation von Ätznatron in Wasser und Natriumoxyd mit der »Wassergasreaktion«, wie folgendes Schema dartut.



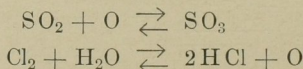
Wir können ferner z. B. den bekannten Sulfatprozefs nach Hargreaves



auflösen in die beiden Dissoziationsgleichgewichte



und in die beiden Gasgleichgewichte



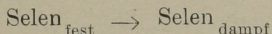
von denen das eine der Anhydridschwefelsäure-Fabrikation, das andere dem Deacon-Prozefs zugrunde liegt.

Analogie zum
Verdampfungs-
vorgang.

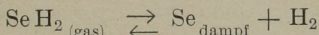
Zwei feste Stoffe wie Kalk und kohlen-saurer Kalk, die mit einem Gas (Kohlensäure) im Dissoziationsgleichgewichte stehen, wirken als Druckregulatoren auf dieses Gas. Sie nehmen es auf, wenn sein Druck zu steigen strebt und geben es ab, wenn er zu sinken sucht. Sie üben also dieselbe Wirkung, welche die Gegenwart des gasförmigen Stoffes in einer zweiten Formart z. B. im festen Zustand üben würde. In diesem Falle entspricht

¹⁾ Haber u. Bruner, Z. f. Elektrochem. X. (1904) 708.

der Dampfdruck des Gases auf das vollkommenste dem Dissoziationsdruck im früheren Falle. Die Verhältnisse sind deshalb ganz analog, wenn sich ein Gasgleichgewicht statt mit einem Dissoziationsgleichgewicht mit einer Verdampfung verknüpft. Ein Beispiel dieser Art hat Pelabon¹⁾ studiert. Es besteht in der umkehrbaren Bildung von gasförmigem Selenwasserstoff aus festem Selen und gasförmigem Wasserstoff. Dabei verknüpft sich das Gleichgewicht



mit dem Gleichgewicht



Ähnliche Studien besitzen wir über die Schwefelwasserstoffbildung aus flüssigem Schwefel und Wasserstoffgas.²⁾

Die Dissoziationsgleichgewichte würden danach eine gleich ausführliche Behandlung rechtfertigen, wie die Gasgleichgewichte. Darauf können wir hier nicht eingehen. Wir begnügen uns, eine Seite der Sache, nämlich die Konstante der Nährungsformel (28) bei unveränderlicher Wärmetönung zu betrachten.

Wir haben Anhaltspunkte für den merkwürdigen Satz, daß diese Konstante für sehr viele einfache Dissoziationsvorgänge, bei denen nur ein Gas neben festen Stoffen auftritt, einen ähnlichen Wert hat, welcher der Zahl 32 naheliegt. Die Formel (28) geht also für den Fall, daß der durch K_p dargestellte Dissoziationsdruck des Gases in Atmosphären gleich eins wird, über in

$$-\frac{Q}{T} = \text{ca. } 32 \dots \dots \dots 30) \quad \text{Die Konstante der Formel (28).}$$

Die Zahl ist um etwa sieben Einheiten auf- und abwärts schwankend gefunden worden. Le Chatelier³⁾, der auf diesen überraschenden Zusammenhang zunächst hinwies, ermittelt in den wenigen ihm zu Gebote stehenden Beispielfällen Werte, die unter 32 liegen. Forcrand⁴⁾, der sich neuerdings damit befaßt hat, vielfach etwas höhere.

Man fragt sich angesichts dieser Tatsache zunächst, ob die Übereinstimmung beim Zahlenwerte 32 an den spez. Wärmen oder an der Natur des Dissoziationsvorganges gelegen ist. Es

¹⁾ Z. f. phys. Chemie 26 (1898) 659.

²⁾ Bodenstein, Z. f. phys. Chemie 29 (1899) 315 und Pelabon, l. c.

³⁾ Ann. des Mines [8] 13 (1888) 157.

⁴⁾ Ann. chim. Phys. (VII) 28 (1903) 384 u. 531.

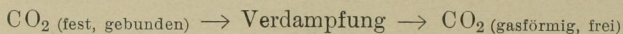
empfiehlt sich dazu, den Dissoziationsvorgang ein wenig anders zu behandeln. Wir wollen dies am Schulfall der Dissoziation des kohlen-sauren Kalkes durchführen.

Die Dissoziation
als Ver-
dampfung
betrachtet.

Man kann diese Dissoziation auffassen als den Übergang der Kohlensäure aus dem festen, gebundenen in den gasförmigen, freien Zustand. Sie ist dann dem Verdampfungsvorgang, mit dem wir sie schon vorher in Vergleich gestellt haben, auf das vollkommenste ähnlich. In der Tat können wir auch die Gleichung 27 ohne weiteres aus der Auffassung der Reaktion als Verdampfungsvorgang gewinnen. Nach Clapeyron und Clausius wird jeder Verdampfungsvorgang durch die thermodynamische Beziehung regiert:

$$q = T (v_a - v_b) \frac{dp}{dT} \dots \dots \dots 27a)$$

Hier bezeichnet q die (latente) Wärme des Verdampfungsvorganges, welche beim Vorgang der Dampfbildung verbraucht wird, v_a das Volum im Gaszustand, v_b das Volumen im festen (bzw. flüssigen) Zustand und p den Dampfdruck bei T^0 . Wärme und Volumina sollen für die Menge von 1 Mol gelten. Diese Gleichung auf unseren Vorgang angewandt, den wir schreiben können



mufs mit der Gleichung (27) gleichbedeutend sein, die wir aus einer anderen Auffassung desselben Vorganges gewannen. Zum Vergleiche überlegen wir, dafs wir die bei der Abspaltung der Kohlensäure freiwerdende Zerfallswärme in 27 Q_p , in 27a aber die bei demselben Vorgang verbrauchte Wärme q genannt haben. Es ist also q gleich $-Q_p$. Der Gleichgewichtsdruck, den wir in 27 mit K_p bezeichneten, heifst in 27a p . Wir beachten ferner, dafs das Volumen v_b der festen, gebundenen Kohlensäure (d. i. der Unterschied der Raumerfüllung von 1 Mol festem Kalziumkarbonat und 1 Mol festem Kalk) Tausende von Malen kleiner als das Volumen v_a eines Moles gasförmiger Kohlensäure unter dem Gleichgewichtsdruck der Dissoziation ist. Die Differenz $v_a - v_b$ ist also von v_a nicht merklich verschieden. Die Kohlensäure aber gehorcht bei den Verhältnissen des Dissoziationsgleichgewichtes (d. h. bei den winzigen Drucken bei niederer und den mäfsigen Drucken bei hoher Temperatur) dem Gasgrundgesetz so gut wie vollkommen, so dafs wir v_a ersetzen dürfen durch RT/p . Damit erhalten wir aus 27a indem wir setzen

$$q = -Q_p \quad v_b = 0 \quad v_a = \frac{RT}{p} \quad p = K_p$$

den Ausdruck

$$- Q_p = \frac{RT}{K_p} \cdot \frac{dK_p}{dT}$$

oder umgeformt

$$R \frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_p}{T^2}$$

Dies aber ist mit 27 identisch.

Wir vertauschen nun zwecks Übergang zur integrierten Form die ungenaue Annahme konstanter Wärmetönung gegen den genaueren Ausdruck, welchen der Kirchhoffsche Satz liefert

Einführung des Kirchhoffschen Satzes beim Verdampfungsvorgang

$$Q_p = Q_0 + \sigma'_p T + \sigma'' T^2.$$

Der Unterschied der spez. Wärmen, welcher hier auftritt, ist der Unterschied der spez. Wärme eines Moles Kohlensäure im festen, gebundenen und im gasförmigen, freien Zustand. Die spez. Wärme der festen, gebundenen Kohlensäure ist uns leicht zugänglich. Denken wir uns, daß wir einerseits ein Mol kohlen-sauren Kalk, andererseits ein Mol Kalk auf T^0 erhitzt in ein Eis-kalorimeter fallen lassen und die Wärmeabgabe messen, so gewinnen wir die mittlere spez. Wärme des kohlen-sauren Kalks einerseits, des Kalks andererseits zwischen 273^0 abs. und T^0 (abs.). Die Differenz ist die mittlere spez. Wärme der gebundenen, festen Kohlensäure in diesem Intervall. Diese Versuche kann man bei verschiedenen Werten von T ausführen und damit die Werte der mittleren spez. Wärme der festen, gebundenen Kohlensäure in einem großen Gebiet finden. Man wird so einen Ausdruck $a + bT$ (dem eventuell noch ein Glied cT^2 hinzuzufügen ist, dessen Berücksichtigung wir der Einfachheit wegen unterlassen) für die mittlere spez. Wärme der festen, gebundenen Kohlen-säure zwischen 0^0 (abs.) und T^0 ableiten können. Subtrahieren wir von diesem Ausdruck den Ausdruck $a' + b'T$ für die mittlere spez. Wärme von 1 Mol gasförmiger, freier Kohlensäure bei konstantem Druck, so erhalten wir die Werte σ'_p und $\sigma'' T^2$. Die mit Einführung dieser Größen ausgeführte Integration liefert statt 28 den Ausdruck

$$R \ln K_p = \frac{Q_0}{T} - \sigma'_p \ln T - \sigma'' T + \text{konst.}$$

Die Einführung der Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 290^0 abs.), die in der Gleichung 30 auftritt, kann wiederum nach dem Kirchhoffschen Satz erfolgen, indem man bildet

$$Q_p^{(290)} = Q_0 + \sigma'_p \cdot 290 + \sigma'' \cdot 290^2.$$

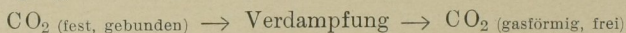
Setzt man dies in die vorangehende Gleichung ein, die man zugleich für die Temperatur, bei welcher $R \ln K_p$ Null ($K_p = 1$) ist, umbildet, so erhält man

$$-\frac{Q_p^{(290)}}{T} = -\sigma'_p \left(\ln T + \frac{290}{T} \right) - \sigma'' \left(T + \frac{290^2}{T} \right) + \text{konst.} \quad 30a)$$

Die linke Seite ist in 30) und 30a) völlig identisch. Die rechte Seite von 30a) ist also erfahrungsgemäß sehr allgemein gleich ca. 32. Betrachten wir nun die Beispiele, an denen man diese Tatsache zu prüfen pflegt, so sind es entweder Karbonate, die Kohlensäure abspalten, oder feste Hydrate, welche Wasserdampf abgeben, oder Ammoniakverbindungen, die Ammoniak verlieren, oder schliesslich Oxyde, deren Sauerstoff frei wird. Nun sind die spezifischen Wärmen im festen gebundenen Zustand nach Kopp¹⁾ für

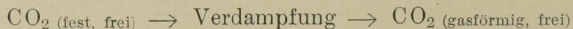
O ₂	CO ₂	H ₂ O
8,0	9,8	8,6.

Für Stickstoff ist der Wert der Atomwärme im festen gebundenen Zustand unsicher; deshalb ist der Wert für Ammoniak weggelassen. Die drei anderen Werte liegen den mittleren spez. Wärmen derselben Stoffe in Gasform (pro Mol bei konstantem Drucke zwischen 0° und T°) nahe genug, um ohne Gefahr annehmen zu dürfen, daß σ'_p und σ'' und folglich die damit behafteten Glieder von 30a) klein sind. So betrachtet, läuft die in 30) zum Ausdruck gebrachte Tatsache darauf hinaus, daß bei dem Übergang



und bei analogen Reaktionen die Konstante der maßgeblichen Formel (30a) einen übereinstimmenden Zahlenwert hat und daß die Näherungsformeln (28) und (30) annähernd dieselbe Konstante aufweisen, weil die vernachlässigten Glieder in den züglichen Beispielfällen gerade klein sind.

Hängt der Zahlenwert von 32 aber mit dem Vorgang der Verdampfung zusammen, so ist es naheliegend, zu vermuten, daß er sich auch bei der gewöhnlichen Verdampfung, also bei



wiederfinden und dort annähernd den Quotienten aus der Verdampfungswärme durch diejenige Temperatur darstellen wird,

¹⁾ Man sehe die Zusammenstellung bei Ostwald Allgem. Chem. I (1891) 982.

bei welcher der Dampfdruck des festen Stoffes gleich 1 Atm. ist. Das ist nun, wie Forcrand (l. c.) zeigt, wirklich der Fall.

Zur Verdeutlichung kann man noch etwas anders vorgehen, indem man auf einen Satz zurückgreift, der die Reaktionen fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen betrifft. Wir wollen solche Reaktionen kurzweg »feste« nennen. Von »festen« Reaktionen läßt sich dann sagen, daß Wärmetönung und maximale Arbeit sehr nahe übereinstimmen.

Der Satz von
den festen
Reaktionen.

Dieser Satz ist prinzipiell einleuchtend, erstens weil nach der Regel von Kopp-Neumann die spez. Wärme einer festen Verbindung gleich der Summe der spez. Wärmen der verbindungs-bildenden Atome ist. Nun ist ja jede chemische Reaktion nur eine Umordnung der Atome zu neuen Verbänden. Bewahren aber die Atome in allen Verbänden die gleiche spez. Wärme, so haben auch Ausgangs- und Endstoffe die gleiche spez. Wärme, und alle Unterschiede der spez. Wärme verschwindender und entstehender Stoffe entfallen. Zweitens aber entfallen bei den festen Reaktionen die Einflüsse der veränderlichen Konzentrationen, d. h. die Massenwirkungen. Bodländer¹⁾ hat den Satz in sehr anschaulicher Art auf Grund folgender Überlegung geprüft. Die gesättigte Lösung einer festen Verbindung ist mit ihr im Gleichgewichte. Es muß deshalb ebensoviel Arbeit kosten, den Stoff in der gesättigten Lösung zu spalten wie ihn im festen Zustande zu spalten. Nun ist die gesättigte Lösung vieler fester Stoffe eine stark verdünnte; so z. B. die gesättigte Lösung von Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber in Wasser. Diese Salze sind in den gesättigten wässerigen Lösungen so gut wie ausschließlich als Ionen vorhanden. Bezeichnen wir als Löslichkeit l des Salzes diejenige Anzahl Salzmole, welche 1 l der gesättigten Lösung enthält, so wird 1 l gesättigte wässrige Jodsilberlösung l Mole JAg enthalten, wo l sehr klein ist. Wegen der so gut wie vollständigen Jonisation wird die Konzentration jedes der beiden Ionen (J⁻ bzw. Ag⁺) in der gesättigten Lösung ebenfalls l betragen. Die Arbeit, welche erforderlich ist, um die Ionen von der Konzentration l auf die Konzentration 1 (ein Mol pro Liter) zu bringen, ist bekannt. Die Arbeit, welche erforderlich ist, um die Ionen aus der Konzentration 1 in den festen, elementaren Zustand durch elektrische Abladung überzuführen, ist ebenfalls bekannt. Beide zusammen müssen nach dem Ausgangssatze

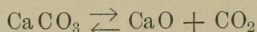
¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 27 (1898) 55.

über die »festen« Reaktionen mit der negativ genommenen Bildungswärme, d. h. mit der Zerlegungswärme der festen Verbindung aus ihren festen Komponenten, übereinstimmen. Es muß, mit anderen Worten gesagt, dieselbe Arbeit gewonnen werden können, wenn man die festen Komponenten direkt in die feste Verbindung überführt, oder wenn man sie erst in Ionen von der Konzentration 1 Mol pro Liter verwandelt und darauf umkehrbar bis zu jener Konzentration verdünnt, die der Löslichkeit ihrer Verbindung gleich ist. Diese Arbeit aber soll nach dem in Rede stehenden Satze gleich der Wärmetönung der »festen« Reaktion sein. Auf diese Art kann man die Löslichkeiten mit Hilfe des Satzes über die festen Reaktionen aus den Bildungswärmen der festen Stoffe und aus den elektrischen Kräften an passenden Elektroden berechnen, was Bodländer mit Erfolg getan hat.

Einen andere Stütze haben Haber und Tolloczko²⁾ erbracht, in dem sie zeigten, daß bei der Elektrolyse fester, ungeschmolzener Stoffe die Gegenkraft der Polarisierung der Wärmetönung der Reaktion sehr nahe entspricht.

Dissoziation u. Verdampfung quantitativ verknüpft durch den Satz von den »festen« Reaktionen.

Nehmen wir den Satz über die »festen Reaktionen« als gegeben, so können wir nun folgenden Gedankenweg einschlagen, um zu den Dissoziationen und der bei ihnen nach (30) auftretenden Konstante ca. 32 zu gelangen. Wir wollen die Betrachtung nicht am allgemeinen Falle, sondern am speziellen Beispiel der Dissoziation



durchführen. Wir bilden zweimal ein Mol Kohlensäure von Atmosphärendruck aus kohlensaurem Kalk, einmal nämlich beim Siedepunkt der festen Kohlensäure und einmal dort, wo die Dissoziationsspannung der Kohlensäure über dem kohlensauren Kalk-Ätzkalkgemenge 1 Atm. Druck entspricht. Beidemale gilt

$$A = U - q$$

nach unserer Grundformel. Wir führen nun die Näherungsannahme ein, daß U , d. h. die Abnahme der Gesamtenergie, bei beiden Temperaturen denselben Wert hat. Eine früher angestellte Überlegung (S. 80, Anm. 1) erlaubt uns dann den Schluß, daß $\frac{q}{T}$ in beiden betrachteten Fällen denselben Wert haben wird. Die latente Wärme q des Vorganges beim Siedepunkt der festen Kohlensäure läßt sich nun sehr einfach finden, wenn wir den

²⁾ Z. f. anorg. Chem. 41 (1904) 407.

dort stattfindenden Vorgang spalten in eine feste Reaktion, bei der Wärme und Arbeit nach der erläuterten Regel übereinstimmen, und in eine Verdampfung. Wir denken dies so, daß zuerst das feste Karbonat in Kalk und feste Kohlensäure übergeführt wird, wobei die latente Wärme Null ist, und daß danach die feste Kohlensäure unter Atmosphärendruck (Sdp. $194,8^{\circ}$ abs.) verdampft. Die »Verdampfungswärme« ist gleich der gesamten latenten Wärme der umkehrbaren Kohlensäurebildung aus Kreide bei 1 Atm. Druck und $194,8^{\circ}$ abs. Diese Wärme beträgt nach Favre¹⁾ — 6257 cal. ($\pm 2\%$ Fehler). Bei jener Temperatur anderseits, bei der das Karbonat im Gleichwichte mit Kohlensäure von Atmosphärendruck steht, ist A gleich Null und die latente Wärme q gleich der Änderung der Gesamtenergie, welche wir durch die Wärmetönung des Dissoziationsvorganges messen. Diese beträgt — 42000 cal. Ist $\frac{q}{T}$ in beiden Fällen gleich, so folgt

$$\frac{6257}{194,8} = \frac{42000}{T_x}$$

T_x bezeichnet die Dissoziationstemperatur, bei der der Kohlensäuredruck 1 Atm. erreicht. Bei dieser Ableitung ist die äußere Arbeit gegen den atmosphärischen Druck auf Grund unserer früheren Überlegung (siehe S. 54) vernachlässigt, nach welcher A und U bei Berücksichtigung dieser äußeren Arbeit eine gleiche und darum für unsere Ableitung belanglose Vermehrung um $RT\Sigma v'$ erfahren. Doch bedarf es der Beachtung, daß dabei für Kohlensäure von Atmosphärendruck bei ihrem Siedepunkt die Gültigkeit des Gasgrundgesetzes angenommen wird, was für diese tiefe Temperatur sicherlich nur eine rohe Näherung bedeutet.

Ob man bei unserer Überlegung statt des kohlensauren Kalkes ein anderes Karbonat zugrunde legt, muß gleich bleiben, solange die Annahme genügend stimmt, daß die spez. Wärme der Kohlensäure bei konstantem Druck die gleiche ist, wenn die Kohlensäure an die Base als Karbonat gebunden oder wenn sie frei als Gas besteht. Ohne diese Annahme kann Übereinstimmung nicht erwartet werden, da nach der Theorie $\frac{q}{T}$ nur in diesem einzigen Falle für jeden fest gegebenen Kohlensäuredruck —

¹⁾ Ann. chim. Phys. (5) 1, 250 (1874). Behn (Drudes Annalen 1 (1900) 270) findet 142,4 cal. pro Gramm, womit sich der Wert pro Mol auf 6265,6 cal. berechnet.

hier den Druck von 1 Atm. — denselben Wert bei allen Temperaturen bewahrt. Der Wert $\frac{6257}{194,8}$ beträgt, wie man durch Ausführung der Division leicht feststellt, 32,12. Ist die Dissoziationswärme geteilt durch 32 gleich der Temperatur T_x , bei welcher der Kohlensäuredruck eine Atmosphäre erreicht, so berechnet sich T_x für einige Karbonate wie folgt:

	Wärmen	$\frac{\text{Wärmen}}{32} = T_x$	$T_x - 273^\circ = t_x$ ° C
Ag CO ₃	16 500 (?)	513	240
Ca CO ₃	42 000	1312	1039
Ba CO ₃	55 900	1747	1474
Na ₂ CO ₃	89 960	2811	2538

Belege für (30). Von diesen Zahlen stimmt die erste mit der Beobachtung von Joulin¹⁾, der t_x zu ca. 225° C bestimmte, die zweite mit der Beobachtung von Debray, der t_x gegen 1000° C fand. Die dritte findet Forcrand im Einklang mit der Wahrnehmung, daß das Baryumkarbonat bei der stärksten Glut eines Gasofens zerlegt wird. Die vierte bringt Forcrand damit in Zusammenhang, daß Soda äußerst stabil gegen die stärkste Hitze ist. (Das ist übrigens nicht so gewiß als es nach Forcrand scheint, da man beim Glühen der Soda Gewichtsverluste findet. Bekanntlich ist dies der Grund, warum man bei der Titerstellung mit Soda vorschreibt, diese Normalsubstanz nur so weit zwecks Trocknung zu erhitzen, daß sie noch nicht zum Glühen kommt.) Le Chatelier (l. c.) hat für t_x bei Kalziumkarbonat ziemlich abweichend von Debray 812° C beobachtet. Bei dem Silberkarbonat ist die Dissoziationswärme unsicher. Sehr scharf ist also die Übereinstimmung nicht, aber sie beruht auf einleuchtenden Zusammenhängen und erscheint natürlich. In analoger Art zeigt Forcrand, daß für zahlreiche Ammoniakdoppelsalze, die in der Hitze Ammoniak abspalten, die Dissoziationswärme geteilt durch die Temperatur, bei der das Ammoniak 1 Atm. Druck über dem Salze hat, dieselbe Zahl gibt wie die Verdampfungswärme festen Ammoniaks, geteilt durch den Ammoniaksiedepunkt unter Atmosphärendruck. Dasselbe zeigt Forcrand von der Dissoziationswärme eines kristallwasserhaltigen Salzes (Sr Cl₂ 6 H₂ O) und der Temperatur, bei welcher der Wasserdampfdruck dieses Salzes 1 Atm. beträgt im Vergleich mit der Verdampfungswärme des Eises und der Siedetemperatur des Wassers.

¹⁾ Ann. chim. Phys. (4) 30 (1873) 276.

Dafs also die Konstante der Näherungsformel 30) nahe dem Quotienten aus der Verdampfungswärme und Siedetemperatur des Stoffes liegt, der bei der Dissoziation gasförmig auftritt, lehrt uns, dafs diese Konstante ihre Quelle wesentlich in der Änderung der Formart hat, die bei der Dissoziation an dem gasförmig werdenden Stoffe eintritt, und dafs bei dem Übergang fest-gasförmig bei sehr verschiedenen Stoffen allgemein etwa $30 T_x$ cal. an Wärme verbraucht werden, wenn T_x die Temperatur des Siedens unter Atmosphärendruck ist.

Beziehung
zu Troutons
Regel.

Diese Tatsache erinnert uns an einen Satz, den Desprez und Pictet in unvollkommener Art, später präziser Trouton als Regel entwickelt haben, danach für die homogenen Flüssigkeiten die (absolute) Siedetemperatur unter Atmosphärendruck dividiert in die Verdampfungswärme (in Grammkalorien) ebenfalls eine Konstante, und zwar gleich ca. 21 ist. Dieser Satz findet, wie van 't Hoff¹⁾ ausführt, seine Erklärung in der atomistischen Theorie der übereinstimmenden Zustände von van der Waals. Die Ausdehnung der Regel von Desprez-Pictet-Trouton auf den Übergang fest-gasförmig durch Forcrand lehrt uns, dafs die Beziehungen von latenter Wärme und Änderungstemperatur der Formart noch allgemeinere Regelmäßigkeiten besitzen, die eine Ausdehnbarkeit jener Theorie auf den festen Zustand möglich erscheinen lassen. Vielleicht dienen dieselben dazu, den Begriff der Entropie deutlicher zu machen, denn jene Zahl 32 bzw. im Falle der Desprez-Pictet-Troutonschen Regel 21 ist nichts anderes als die Entropieänderung bei der Änderung der Formart unter 1 Atm. Druck. Die Bedeutung der Entropieänderung für die einfachsten Veränderungen der Stoffe ist danach eine augenscheinliche.

¹⁾ Vorlesungen, II. Aufl., 1903, S. 52; vergleiche dazu Nernst, Theoretische Chemie, IV. Aufl., S. 328; an beiden Stellen sind zahlreiche Beispiele gegeben. Andere Beispiele siehe bei Forcrand l. c. und bei Traube, Berl. Ber. 31 (1898) 1562. Forcrands Bedenken gegen van 't Hoff's Deutung scheinen mir nicht schwerwiegend.