

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel IX. Anwendung des Wärmesatzes auf kondensierte Systeme

Kapitel IX.

Anwendung des Wärmesatzes auf kondensierte Systeme.

1. Die experimentelle Prüfbarkeit des Wärmesatzes. In den vorhergehenden drei Kapiteln sind die theoretischen Unterlagen des Wärmesatzes dargelegt worden; wir wollen nunmehr seinen praktischen Konsequenzen näher treten.

Der Fortschritt des neuen Wärmesatzes läßt sich dahin zusammenfassen, daß er eine eindeutige Beziehung zwischen der U - und der A -Kurve liefert, was die klassische Thermodynamik nicht vermochte; aber das Bedenken entsteht, ob er, weil seine Anwendung nur durch eine Extrapolation bis zum absoluten Nullpunkt oder wenigstens bis in seine nächste Nähe ermöglicht wird, zu praktisch realisierbaren Konsequenzen zu führen vermag.

Diese Frage aber hängt lediglich davon ab, ob wir die spezifischen Wärmen der in Betracht kommenden Stoffe unter den jeweiligen Umständen zu bestimmen vermögen; im Kapitel III u. IV haben wir gesehen, daß, wenigstens in gewissen Fällen, die Kenntnis der spezifischen Wärmen bis zu sehr tiefen Temperaturen auf experimentellem Wege zu erlangen ist.

Die Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt selber kann bei festen Körpern mit Hilfe des T^3 -Gesetzes von Debye mit vollster Sicherheit erfolgen, wenn man einmal bis zu hinreichend tiefen Temperaturen vorgedrungen ist.

Die vorstehenden Betrachtungen lehren, daß wenigstens unter gewissen Umständen eine scharfe experimentelle Prüfung unseres Wärmesatzes möglich sein muß; die näheren Bedingungen hierfür wollen wir jetzt zu erläutern suchen.

Kristallisierte Körper, die keine oder wenigstens keine rasch verlaufende allotrope Umwandlung erleiden, können wir offenbar ohne weiteres bis in die Nachbarschaft des absoluten Nullpunktes untersuchen.

Flüssigkeiten werden in der Regel bei starker Unterkühlung gefrieren und so ihre Untersuchung bis zu sehr tiefen Temperaturen herab unmöglich machen; wir kennen aber auch eine große Anzahl von Ausnahmen, insbesondere die Gläser; als ausgezeichnetes Beispiel sei Quarzglas genannt. Geschmolzener Quarz, der hinreichend rasch abgekühlt wird, kristallisiert nicht, sondern geht kontinuierlich in den Zustand des amorphen festen Quarzglases über, dessen spezifische Wärme ohne besondere Schwierigkeiten bis zu beliebig tiefen Temperaturen herab gemessen werden kann.

Für die Mehrzahl der uns bekannten Flüssigkeiten ist dies allerdings bisher nicht möglich gewesen, so z. B. auch nicht beim Wasser. Nachdem aber für eine Anzahl Flüssigkeiten die Aufgabe gelöst ist, werden wir die allgemeine Lösbarkeit der Aufgabe nicht mehr in Zweifel ziehen können, sei es, daß man Kunstgriffe findet, um durch ungeheuer rasche Abkühlung die Kristallisation zu verhindern, sei es, daß man geeignete Flüssigkeitsmischungen oder adsorbierte Flüssigkeiten untersucht und dann die Extrapolation auf den reinen Zustand vornimmt.

Erheblich schwieriger liegt die Frage bei den Gasen; um hier unsern Wärmesatz anwenden zu können, müßten wir die spezifische Wärme eines Gases bei konstantem Volumen bis zu sehr tiefen Temperaturen herab untersuchen; dies ist aber nach allen unseren Erfahrungen ganz unmöglich, weil bei hinreichend starker Abkühlung jedes uns bekannte Gas sich kondensiert.

Ähnlich wie bei Gasen liegt die Frage bei Lösungen; auch hier sind wir — mit Ausnahme von Mischkristallen, deren spezifische Wärme offenbar bis zu beliebig tiefen Temperaturen herab gemessen werden kann — im allgemeinen nicht in der Lage, die Entmischung und somit ein diskontinuierliches Verhalten bei starker Abkühlung zu verhindern.

Aus diesen Erwägungen heraus beschränkte ich schon in meiner ersten Arbeit (1905) die Anwendung meines Wärmesatzes auf reine, sei es feste oder flüssige kondensierte Substanzen; diese Beschränkung war aber nur eine solche rein praktischer, nicht prinzipieller Natur und sie konnte um so eher ertragen werden, als sich zugleich auf dem Umweg über kondensierte Systeme die Möglichkeit einer praktisch unbegrenzten Anwendbarkeit ergab (vgl. Kap. X).

Inzwischen hat sich, wie wir im Kapitel XIV näher ausführen werden, auf theoretischem Wege ergeben, daß auch auf Gase, und a fortiori natürlich auf Lösungen, mein Wärmesatz unmittelbar angewandt werden kann; in diesem Kapitel wollen wir uns mit der sehr viel einfacheren Anwendung auf kondensierte reine Substanzen beschäftigen, wie es auch zugleich der historischen Entwicklung entspricht.

2. Ausdehnung eines festen Körpers. Die Anwendung des zweiten Wärmesatzes auf diesen Vorgang enthält die S. 73 mitgeteilte Gleichung:

$$(43) \quad \dots \dots \dots p - \frac{\partial U}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T};$$

unser Wärmesatz liefert dann sofort

$$(59) \quad \dots \dots \lim \frac{\partial p}{\partial T} = 0 \text{ (für } T=0\text{),}$$

d. h. der Spannungskoeffizient muß (ähnlich wie die spezifische Wärme) bei tiefen Temperaturen verschwinden.

Da der Elastizitätskoeffizient nach allen bisher aufgestellten Molekulartheorien fester Körper und nach allen experimentellen Erfahrungen bei tiefen Temperaturen sich nur wenig mehr ändert und daher auch beim absoluten Nullpunkte einen endlichen Wert besitzt, so muß auch der thermische Ausdehnungskoeffizient bei tiefen Temperaturen gegen Null konvergieren, d. h. es muß auch

$$(60) \quad \dots \dots \lim \frac{\partial v}{\partial T} = 0 \text{ (für } T=0\text{)}$$

sein.

Wie Grüneisen (vgl. Kap. IV) gezeigt hat, müssen unter bestimmten einfachen Bedingungen Wärmeausdehnung und spezifische Wärme einander proportional sein; man kann also die zuletzt erwähnte Folgerung meines Wärmesatzes am einfachsten bei regulär kristallisierenden Stoffen prüfen, die einen großen βv -Wert besitzen und daher einen frühen Abfall der spezifischen Wärme aufweisen.

Tatsächlich konnten hier Ch. Lindemann (55) u. (58) und Röntgen¹⁾ eine angenäherte Proportionalität zwischen spezifischer Wärme und Wärmeausdehnung nachweisen und da für den ersteren Fall das Nullwerden bei tiefen Temperaturen als erwiesen gelten kann, so können wir das gleiche auch für die Wärmeausdehnung annehmen; übrigens lehren die erwähnten Arbeiten auch direkt — und zwar besonders die Messungen Röntgens am Diamanten —, daß bei tiefen Temperaturen der thermische Ausdehnungskoeffizient im Sinne unseres Satzes sehr stark abfällt.

Der Umstand, daß die Zustandsgleichung von von der Waals

$$\left(p + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v - b}$$

keineswegs mit Formel (59) in Übereinstimmung sich befindet, ist als ein neuer Beweis dafür anzusehen, daß jene Gleichung das Gebiet tieferer Temperaturen nicht erfaßt.

Historisch sei noch bemerkt, daß bereits in meiner Silliman lecture (1907) S. 122 auf eine Beziehung zwischen Wärmeausdeh-

1) Ber. der Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. 1913; vgl. auch die Berechnung der Zahlen durch Grüneisen (Conseil Solvay 1913).

nung und spezifische Wärme hingewiesen wurde; Formel (60) wurde dann später (1910) gleichzeitig von Planck¹⁾ und mir (38)²⁾ abgeleitet.

3. Schmelzpunkt. Es war Berthelot nicht entgangen, daß auf Vorgänge, wie das Schmelzen kristallisierter Stoffe, sein Prinzip nicht anwendbar ist. In der Tat, die Schmelzwärme ist immer positiv, d. h. beim Übergang vom flüssigen in den kristallinen Zustand wird stets Wärme entwickelt. Bei tiefen Temperaturen geht nun allerdings der Vorgang so vor sich, wie es das Prinzip von Berthelot verlangt, d. h. in dem Sinne, in dem Wärme entwickelt wird; es gefrieren mit anderen Worten die Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen. Bei hohen Temperaturen, nämlich oberhalb des Schmelzpunktes, verflüssigt sich der Kristall, d. h. es spielt sich der

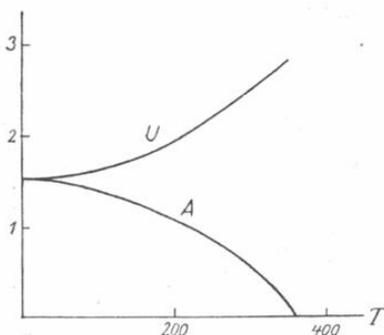


Fig. 13.

Vorgang hier in dem Sinne ab, in welchem Wärme absorbiert wird, also im Gegensatz zu der Forderung des Prinzips von Berthelot. Beim Schmelzpunkt selber sind schließlich beide Formen im Gleichgewicht, trotzdem hier natürlich keineswegs etwa die Schmelzwärme gleich Null ist.

Diese Fragen werden nun vollkommen durch unsern Wärmesatz geklärt. Gehen wir etwa vom

Schmelzpunkt aus und suchen die U -Kurve in das Gebiet tiefer Temperaturen herab zu zeichnen, so liefert die Tatsache, daß die spezifische Wärme im flüssigen Zustande größer ist als im kristallisierten, uns das Resultat, daß U mit fallender Temperatur abnimmt, d. h. U muß etwa, wie in Fig. 13 gezeichnet, verlaufen, wodurch dann auch der Verlauf von A gegeben ist. Aus letzterem folgt, daß A die Temperaturachse schneiden muß; Nullwerden von A bedeutet aber Gleichgewicht zwischen beiden Formen, d. h. der erwähnte Schnittpunkt ist der Schmelzpunkt.

Es ist hier der Ort, einem Mißverständnis vorzubeugen, das wohl gelegentlich in der Literatur aufgetreten ist, obwohl ich selbstverständlich wiederholt davor gewarnt habe. Strenggenommen ist die Gleichgewichtsbedingung nicht

$$\text{sondern} \quad A = 0, \\ A + p(v' - v'') = 0,$$

1) Thermodynamik 3. Aufl. S. 271.

2) Vgl. auch Theor. Chem. S. 750.

worin v' und v'' die spezifischen Volumina der beiden Modifikationen sind. Bei mäßigen Drucken aber spielt der zweite Ausdruck die Rolle eines verschwindend kleinen Korrektionsgliedes, dessen Vernachlässigung gerechtfertigt und üblich ist. Der Atmosphärendruck ist für kondensierte Systeme ein hinreichend kleiner Druck, und da die Bestimmung der thermischen Größen fast ausschließlich bei Atmosphärendruck erfolgt ist, so wollen wir uns im folgenden der vereinfachten Ausdrucksweise bedienen, oder wir wollen, um uns exakt auszudrücken, im folgenden voraussetzen, daß alle thermischen Messungen auf den Wert $p=0$ reduziert seien. Wie dem Einfluß des Druckes Rechnung zu tragen ist, lehrt die klassische Thermodynamik und braucht daher hier nicht auseinandergesetzt zu werden.

Was nun die quantitative Prüfung des Wärmesatzes im vorliegenden Fall anlangt, so müßten außer der Schmelzwärme die spezifischen Wärmen der kristallisierten Substanz und der unterkühlten Flüssigkeit bis zu tiefen Temperaturen herab, möglichst in beiden Fällen bis in das Gebiet des T^3 -Gesetzes, gemessen werden; die erste Messungsreihe wird im allgemeinen jetzt keine besonderen Schwierigkeiten mehr bieten, aber bei Untersuchung der flüssigen Form tritt der Umstand hindernd in den Weg, daß die Unterkühlung in den seltensten Fällen bis zu beliebig tiefer Temperatur herab möglich ist.

Ein gutes Beispiel wäre Quarz, dessen Schmelzfluß in der Form des Quarzglas es beliebig weit unterkühlt werden kann; die spezifischen Wärmen sind hier für beide Formen bis zu tiefen Temperaturen gemessen, aber die Schmelzwärme ist noch nicht bestimmt worden.

Aus den Untersuchungen Tammanns ist bekannt, daß Benzophenon und Betol weitgehender Unterkühlung fähig sind, doch stieß hier die genaue Untersuchung auf noch nicht völlig geklärte Schwierigkeiten (Koref 60), indem die erhaltenen Werte der spezifischen Wärmen ungewöhnlich große Schwankungen aufwiesen. Das Vakuumkalorimeter erlaubte nicht die Untersuchung der unterkühlten Substanzen; mit dem Kupferkalorimeter ergaben sich folgende Zahlen (60):

Benzophenon.		Betol (graphisch interpoliert).	
T	$\frac{dU}{dT}$	T	$\frac{dU}{dT}$
137	0,1526 — 0,1514 = 0,0012	130	0,148 — 0,144 = 0,004
295	0,3825 — 0,3051 = 0,0774	240	0,256 — 0,2205 = 0,0355
		320	0,362 — 0,295 = 0,067

Die obigen Werte sind für eine genaue Berechnung der Schmelzpunkte nicht sicher genug, wie schon oben erwähnt wurde; auch erstrecken sie sich nicht über ein hinreichend weites Temperaturintervall; sie reichen aber aus, um ein ungefähres Bild der A - und U -Kurven zu liefern, auch kann man sich durch eine graphische Darstellung leicht davon überzeugen, daß sich die Lage des Schmelzpunktes wenigstens annähernd aus den Schmelzwärmen¹⁾ und den obigen Werten der spezifischen Wärme ableiten läßt.

Die Frage liegt nahe: Gibt es in diesem scheinbar einfachen Falle nicht eine besonders einfache Formel für den Verlauf der A - und U -Kurven?

Von diesem Standpunkte aus wurde ich zu der einfachen Formulierung

$$(61) \quad U = U_0 + \beta T^2, \quad A = U_0 - \beta T^2$$

geführt, wonach also die beiden Kurven symmetrisch gegen die gemeinsame Tangente verlaufen müßten; man gelangt zu dieser Formulierung, indem man sich in den Gleichungen (36) und (37) S. 68 auf das erste Glied der Reihenentwicklung beschränkt. Dies würde bedeuten, daß für die Differenz der spezifischen Wärmen im flüssigen und kristallisierten Zustande die Beziehung

$$c - c' = 2\beta T$$

gelten würde. Für den Schmelzpunkt ($A = 0$) ergibt sich

$$T_0^2 = \frac{U_0}{\beta}.$$

Bezeichnen wir mit c_1^0 und c_2^0 die spezifischen Wärmen und mit U_0 die Umwandlungswärme beim Schmelzpunkt T_0 , so wird auch, wie leicht abzuleiten,

$$T_0 = \frac{U_0}{c_2^0 - c_1^0}.$$

Diese Gleichung gilt also nur unter der Voraussetzung, daß die Differenz der spezifischen Wärmen zwischen der festen Substanz und der unterkühlten Flüssigkeit der absoluten Temperatur proportional ansteigt. Dies scheint nun in der Tat in vielen Fällen annähernd erfüllt zu sein, indem Tamman²⁾ obige Beziehung rein empirisch auffand; so ist z. B. für Naphtalin

$$U_0 = 34,7, \quad c_1^0 = 0,332, \quad c_2^0 = 0,442$$

und somit $T_0 = \frac{34,7}{0,11} = 315$ (anstatt 353).

1) Gemessen von Tamman, Zeitschr. physik. Chem. **39**. 63 (1899).

2) Kristallisieren und Schmelzen, S. 42 ff. (Leipzig 1903).

Für Wasser, das im flüssigen Zustande bekanntlich, offenbar infolge starker Assoziation, große Anomalien bezüglich der spezifischen Wärme aufweist und wo daher die Entwicklung für U nicht mit dem zweiten Gliede abgebrochen werden darf, stimmt entsprechend obige Beziehung auch nicht annähernd, indem

$$T_0 = \frac{80}{1,00 - 0,51} = 163 \text{ (anstatt 273)}$$

sich ergibt.

Wasser gehört bekanntlich in vieler Beziehung zu den sich abnorm verhaltenden Stoffen; die Tamman'sche Beziehung dürfte also auf die sogenannten normalen Flüssigkeiten¹⁾ beschränkt sein, für die sie mit ziemlicher Annäherung zu gelten scheint.

Es sei aber noch ausdrücklich betont, daß es sich nur um eine Näherungsformel handeln kann, weil die Gleichungen (61) bei tiefen Temperaturen durch die Formeln (41)

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

zu ersetzen sind.

4. Umwandlungspunkt. Genau die gleichen Betrachtungen und Formeln gelten natürlich auch für die allotrope Umwandlung, indem an Stelle der Flüssigkeit hier die oberhalb des Umwandlungspunktes stabile Modifikation eintritt; in experimenteller Hinsicht aber haben wir hier den großen Vorteil, daß die Umwandlung häufig so langsam erfolgt, daß wir ohne besondere Schwierigkeiten beide Modifikationen bis in das Gebiet der tiefsten Temperaturen hinab untersuchen können.

Freilich sind wegen der Kleinheit der Umwandlungswärme die Unterschiede der spezifischen Wärmen beider Modifikationen nicht groß, der Gang der A -Kurve läßt sich daher nur mit einer beschränkten Genauigkeit festlegen; doch lehrt das insgesamt vorliegende Beobachtungsmaterial beim Schwefel, dem einzigen bisher eingehend untersuchten Beispiele dieser Art, daß im Sinne meines Wärmesatzes ein Tangieren, und zwar ein sehr inniges Tangieren, zwischen A - und U -Kurve bei tiefen Temperaturen stattfindet.

Es handelt sich hier bekanntlich um die Umwandlung von monoklinem in rhombischen Schwefel. Machen wir für die Umwandlung von 1 g Schwefel zunächst den einfachen Ansatz

$$U = U_0 + \beta T^2,$$

1) Vgl. z. B. Theor. Chem., S. 292.

d. h. nehmen wir an, daß, da nach dem ersten Wärmesatz

$$\frac{dU}{dT} = 2\beta T = c_2 - c_1$$

(c_2 und c_1 spezifische Wärmen der beiden Modifikationen) gilt, die Differenz der spezifischen Wärmen der beiden Modifikationen der absoluten Temperatur proportional ansteigt, so leiten wir aus dem gesamten bisherigen Beobachtungsmaterial folgende Werte für U_0 und β ab:

$$U = 1,57 + 1,15 \cdot 10^{-5} T^2.$$

Der obige einfache Ansatz genügt mit recht guter Annäherung allen bisherigen Messungen; zunächst gibt er die vorliegenden Werte von U gut wieder:

T	U (beob.)	U (ber.)	Beobachter
273	2,40	2,43	Broensted
368	3,19	3,13	Tammann

Ferner liefert er die von Broensted durch Löslichkeitsbestimmungen der beiden Modifikationen gefundenen Werte von A mit genügender Annäherung:

$$A = 1,57 - 1,15 \cdot 10^{-5} T^2$$

T	A (beob.)	A (ber.)
273	0,72	0,71
288,5	0,64	0,61
291,6	0,63	0,59
298,3	0,57	0,55

Schließlich finden wir aus

$$A = 0, T_0 = \sqrt{\frac{1,57}{1,15 \cdot 10^{-5}}} = 369,5 \text{ (anstatt } 273,1 + 95,4 = 368,5\text{)}.$$

Besonders scharf können wir die Gültigkeit der obigen Formeln für U und A aus den spezifischen Wärmen prüfen; als ich die obigen Formeln aufstellte, lagen nur wenige vereinzelt Messungen bei hohen Temperaturen vor; Koref und ich prüften und ergänzten dieselben besonders im Gebiete tiefer Temperaturen.

Wir haben oben die Beziehung

$$\frac{dU}{dT} = c_2 - c_1 = 2,30 \cdot 10^{-5} T$$

gefunden, die in folgender Tabelle geprüft wird:

Tabelle VI.

T	$\frac{dU}{dT}$	$2,30 T \cdot 10^{-5}$	Beobachter
83	$0,0854 - 0,0843 = 0,0011$	0,0019	Nernst
93	$0,0925 - 0,0915 = 0,0010$	0,0021	Nernst
138	$0,1185 - 0,1131 = 0,0054$	0,0032	Koref
198	$0,1529 - 0,1473 = 0,0056$	0,0046	Nernst
235	$0,1612 - 0,1537 = 0,0075$	0,0054	Koref
290	$0,1774 - 0,1720 = 0,0054$	0,0067	Wigand
293	$0,1794 - 0,1705 = 0,0089$	0,0067	Koref
299	$0,1809 - 0,1727 = 0,0082$	0,0069	Wigand
329	$0,1844 - 0,1764 = 0,0080$	0,0076	Regnault

Tatsächlich ist der Verlauf der spezifischen Wärmen also so, wie er durch obige Formeln und dadurch auch durch meinen Wärmesatz gefordert wird; immerhin sind systematische Abweichungen unverkennbar und ich bemerkte daher (1911) zu obiger Tabelle (Theor. Chem., VII. Aufl., S. 736):

„Es liegt wohl außerhalb der Beobachtungsfehler, daß die betreffende Differenz¹⁾ bei tiefen Temperaturen etwas kleiner, bei hohen etwas größer ist, als obiger Formel entspricht; doch sind die Unterschiede zu klein, als daß die Genauigkeit obiger Formeln dadurch merklich beeinflußt werden könnte. Jedenfalls haben die Versuche den durch die vorstehenden Formeln vorausgesagten Gang der spezifischen Wärmen gut bestätigt.“

1912 erschien die S. 49 besprochene Arbeit von Debye; hiernach kann der obige, durch seine Einfachheit allerdings bestechende Ansatz

$$(61) \quad U = U_0 + \beta T^2, \quad A = U_0 - \beta T^2$$

nicht mehr aufrecht erhalten werden, weil bei allen kondensierten Systemen im Gebiete der tiefsten Temperaturen die Gleichungen

$$(41) \quad U = U_0 + \delta T^4, \quad A = U_0 - \frac{\delta}{3} T^4$$

gelten müssen; es muß also bei tiefen Temperaturen $\frac{dU}{dT}$ schneller abfallen, als den Formeln (61) entspricht, wie es auch in obiger Tabelle VI zum Ausdruck kommt.

Fig. 13 (S. 84) gibt den Verlauf von A und U nach dem Formelsystem (61) wieder; Fig. 14 enthält eine graphische, mit Hilfe des S. 71 beschriebenen Kunstgriffs gewonnene Darstellung der U - und

1) $c_2 - c_1 = 2,30 T \cdot 10^{-5}$.

A -Kurven, in welchen also ohne Benutzung einer Gleichung lediglich die in Tabelle VI gewonnenen $\frac{dU}{dT}$ -Werte zum Zeichnen der U -Kurve verwandt worden sind. Die Zeichnung ist mit vieler Sorgfalt in großem Maßstabe von Herrn Dräger ausgeführt, Fig. 14 ist auf Grund einer verkleinerten photographischen Reproduktion hergestellt worden.

Unten befindet sich die $\frac{dU}{dT}$ -Kurve, die zur Zeichnung der U -Kurve dient und nach der Tabelle VI gezeichnet ist, natürlich

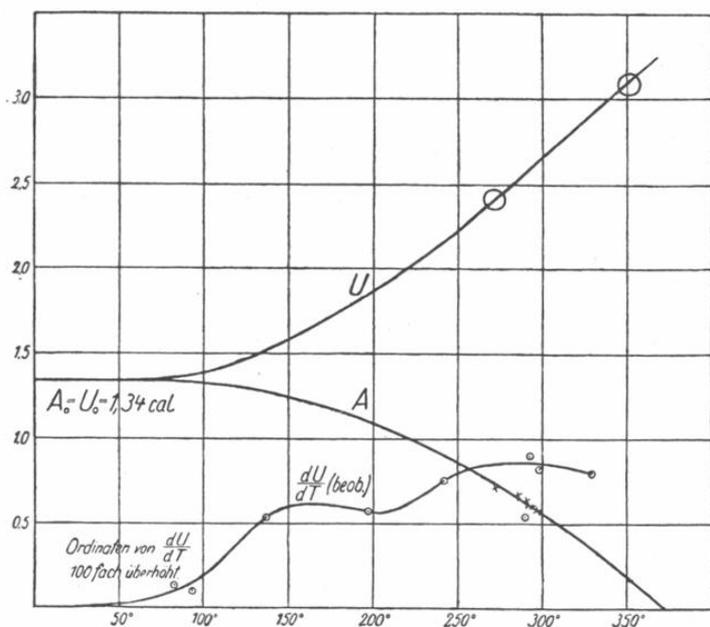


Fig. 14.

aber wegen der etwas großen Beobachtungsfehler nicht sehr regelmäßig verlaufen kann; immerhin verringert die große Anzahl der Messungen die Unsicherheit. Der Wert von Wigand fällt heraus und ist daher unberücksichtigt geblieben.

Die U -Kurve ist ferner so gelegt, daß sie den beiden vorliegenden Messungen S. 88 sich möglichst gut anschließt; letztere sind durch Kreise bezeichnet.

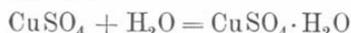
Die A -Kurve, die nunmehr eindeutig bestimmt ist, schmiegt sich den vorliegenden Messungen (durch Kreuzchen bezeichnet, vgl. Tabelle S. 88) vollendet gut an; sie schneidet die Temperaturachse bei 370° (anstatt bei 368,5°).

Aus den thermischen Daten hat sich also mit Hilfe unseres Wärmesatzes die A -Kurve in praktisch völliger Übereinstimmung mit der Erfahrung konstruieren lassen.

5. Bindung von Kristallwasser oder Hydratwasser. Die Affinität A dieser Reaktion läßt sich bekanntlich aus der Dampfspannung des betreffenden kristallwasserhaltigen Salzes und aus derjenigen des Wassers bei der betreffenden Temperatur berechnen; die Messung der spezifischen Wärmen von anhydrichem Salz und kristallwasserhaltigem Salz bietet keinerlei besondere Schwierigkeiten. Das Hindernis, welches darin besteht, daß man die spezifische Wärme des flüssigen Wassers nicht bis zu tiefen Temperaturen messen kann, läßt sich einfach dadurch umgehen, daß man die Reaktion auf Eis umrechnet.

Der Wärmesatz ließ sich hier an vielen Beispielen prüfen; wir wollen einige besonders eingehend untersuchte Beispiele besprechen (vgl. auch Schottky 16).

Kupfersulfat. Die Reaktion



wurde von A. Siggel (81) untersucht; gemessen wurde

die Hydratationswärme mit flüssigem Wasser, die Dissoziationsspannungen bei höheren Temperaturen und die spezifische Wärmen der beiden Salze und des Eises bis zu sehr tiefen Temperaturen.

Mit Hilfe des zweiten Wärmesatzes konnte man dann die Dissoziationsspannung π auch für den gewöhnlichen Nullpunkt der Temperatur berechnen; bezeichnet p den Dampfdruck des Eises bei dieser Temperatur, so fand man

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

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

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

in befriedigender Übereinstimmung mit obigem Werte (Fig. 15). Es berechnete sich schließlich für den absoluten Nullpunkt

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

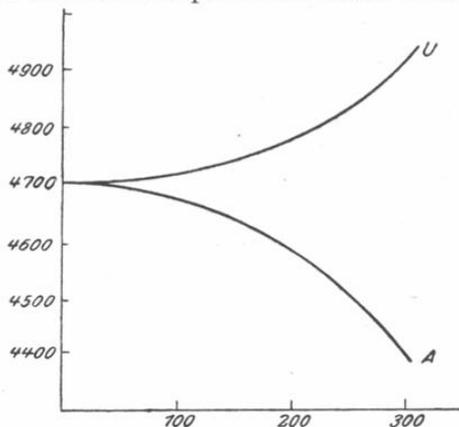
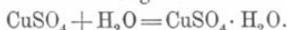
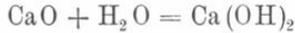


Fig. 15.



Calciumhydroxyd. In ganz analoger Weise hat W. Dräger (102) die Reaktion



untersucht, bei der es sich übrigens um eine sehr feste, wie man sich häufig ausdrückt, mehr chemische Bindung des Wassers handelt.

Gemessen wurde bei 15° die Hydrationswärme (15175 cal.); auf Eis bei $T = 273$ umgerechnet folgt

$$U_{273} = 13630 \text{ cal.}$$

Aus den spezifischen Wärmen oder, richtiger ausgedrückt, aus den Molekularwärmen läßt sich nunmehr die U -Kurve zeichnen und daraus mittels des S. 70 beschriebenen Verfahrens die A -Kurve ermitteln, wie in Fig. 16 dargestellt. Es folgt daraus

$$A_{273} = 13330.$$

Andererseits wurden die Dissoziationsspannungen des Calciumhydroxyds mit großer Genauigkeit im Temperaturintervall von 300°

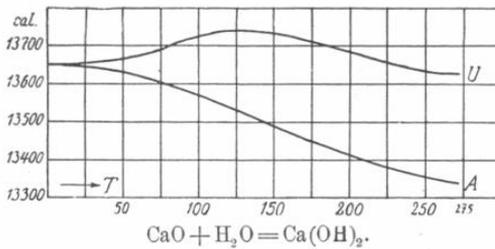


Fig. 16.

bis 444° gemessen und mit Hilfe des zweiten Wärmesatzes bis zu 0° (gew. Zählung) berechnet; dies ist möglich, weil die Dissoziationswärmen und die in Betracht kommenden Molekularwärmen (Wasserdampf, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO) gut bekannt sind. Es folgt für 0°

$$\pi = 6,0 \cdot 10^{-11} \text{ mm}$$

und somit, genau wie oben,

$$A_{273} = RT \ln \frac{p}{\pi} = 13540 \text{ cal.}$$

Die Übereinstimmung des aus thermischen Daten und des aus den Dissoziationsspannungen berechneten Wertes liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Ferrocyankalium. In allen bisher betrachteten Beispielen erkennt man (was der häufigste Fall zu sein scheint), daß U zunächst mit der Temperatur wächst, während A abnimmt; letztere Größe würde aber in den beiden zuletzt betrachteten Fällen erst bei so hohen Temperaturen die Temperaturachse schneiden, daß Eis längst aufgehört hat zu existieren und daß daher praktisch ein Umwandlungspunkt nicht vorhanden ist.

Ein derartiger Verlauf wird immer dann vorhanden sein, wenn die Molekularwärme des Kristallwassers kleiner ist als die des Eises; ein Beispiel für den umgekehrten Fall bietet Ferrocyankalium (36), das mit drei Molen Wasser kristallisiert. Das beistehende Diagramm Fig. 17 gibt die hier sehr eigenartigen Energieverhältnisse wieder; man ersieht daraus, daß bei $T=160$ $U=0$ wird und daß bei höheren Temperaturen U negativ wird, während A positiv bleibt und sogar ansteigt. Eis und wasserfreies Ferrozyankalium können hier also zum Hydrat zusammentreten, obwohl die Verbindungswärme negativ ist, ganz im Gegensatz zum Prinzip von Berthelot, aber in voller Übereinstimmung mit den Konsequenzen des neuen Wärmesatzes, durch den dies Verhalten auf die absonderlich hohe spezifische Wärme des Kristallwassers im Ferrocyankalium zurückgeführt wird. Die Kurven sind übrigens in Fig. 17 etwas über den Schmelzpunkt des Eises extrapoliert; sie sind teils nach Messungen von Schottky (16), teils nach eigenen gezeichnet.

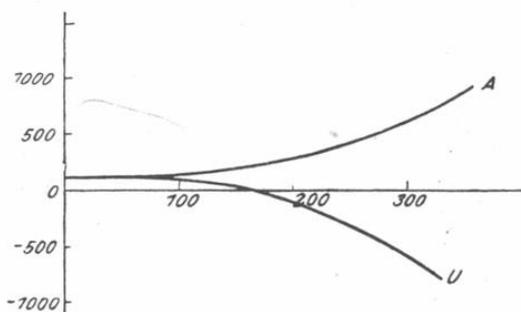


Fig. 17.
 $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O = K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$

6. Affinität zwischen Silber und Jod. Als ich hier die Wärmeentwicklung und Affinität verglich, ergaben sich zunächst größere Differenzen, als aus dem Verlauf der spezifischen Wärmen nach unserem Theorem zu erwarten waren; ich veranlaßte daher Hrn. Ulrich Fischer (74) zu einer gründlichen Untersuchung des Falles, die den sicheren Nachweis erbrachte, daß der Thomsensche Wert der Bildungswärme (13800 cal) ziemlich stark fehlerhaft ist. Fischer fand nämlich aus dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft des Silber-Jodelementes 15170, nach zwei ganz verschiedenen thermochemischen Methoden 14820 und 14980, im Mittel 14990, während mit Hilfe des neuen Wärmesatzes 15080 sich ergab; hier liegt also einer der bereits ziemlich zahlreichen Fälle vor, in denen dieser Satz zur Aufdeckung von Messungsfehlern geführt hat.

Koref und Braune (s. w. u.) bestätigten später die kalorimetrische Messung Fischers, indem sie für die Bildungswärme des Jodsilbers den Wert 15100 fanden.

Untenstehende Kurvenzeichnung, die Fischers Arbeit entnommen ist, zeigt den Verlauf der beiden Energiekurven; bis etwa 10° abs. findet eine praktisch vollständige Berührung statt, bei etwa 20° beträgt der Unterschied nur wenig über ein Promille. Von der gemeinschaftlichen punktiert verlängerten Berührungslinie entfernt sich im Sinne der Gleichungen (41) zunächst U schneller als A ; dann aber zeigt infolge eines mehr oder weniger genauen Inkrafttretens des Gesetzes von Kopp-Neumann U die Tendenz, von der Temperatur unabhängig zu werden, während entsprechend der Funda-

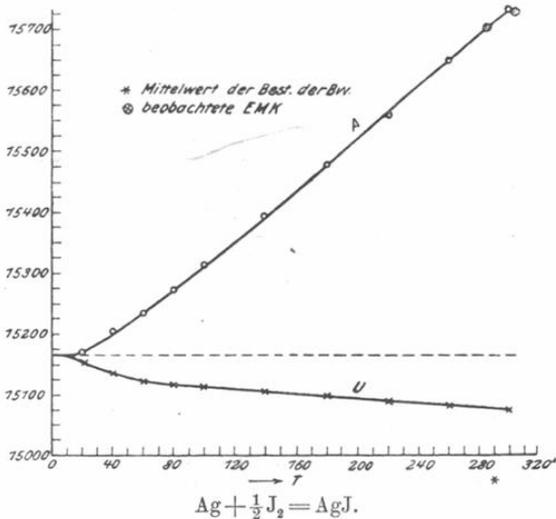


Fig. 18.

mentalgleichung (1). A nahe linear mit der Temperatur sich ändert. Dieser Verlauf ist offenbar typisch.

Die obigen Zahlen wurden von Fischer unter der Annahme der von Lindemann und mir aufgestellten Formel berechnet; als die Arbeit von Debye über die spezifische Wärme erschienen war, führte ich (79) die entsprechende Rechnung durch unter der Annahme der Debyeschen Funktion der spezifischen Wärme. Wie zu erwarten, ergaben sich praktisch nahezu identische Werte.

Auch der Umstand, daß nach den Versuchen Günthers (vgl. S. 45) für die Atomwärme des Jodes etwas andere Zahlen zu benutzen sind, macht hier wenig aus. Unter Benutzung der neuen von Frl. Miething berechneten Tabellen (S. 80) ergibt sich nämlich folgendes.

Wir gehen, wie Fischer, von einem durch Messung der elektromotorischen Kraft, z. B. bei $T=288$, gut bestimmten Werte von A aus; es folgt so:

$$\begin{aligned}
 U_0 &= A_{288} + F_{\text{Ag}} + F_{\text{J}} - F_{\text{AgJ}} \\
 &= 15700 + 1520 + 2502 - 4605 \\
 &= 15117.
 \end{aligned}$$

Die Bildungswärme bei $T=288$ berechnet sich dann

$$\begin{aligned}
 U_{288} &= 15117 + E_{\text{Ag}} + E_{\text{J}} - E_{\text{AgJ}} \\
 &= 15117 + 1309 + 1531 - 2944 \\
 &= 15014.
 \end{aligned}$$

Dies Beispiel mag zugleich zeigen, wie sehr die Rechnung durch Benutzung der erwähnten Tabellen sich vereinfacht. —

Es sei schließlich noch auf einige interessante Ausführungen in der Arbeit von Braune und Koref kurz hingewiesen. Das gewöhnliche (reine) AgJ ist gewöhnlich ein Gemenge von amorpher und kristallisierter Substanz und dies gilt sowohl für das von U. Fischer wie das von mir zuerst benutzte AgJ. Bei den elektromotorischen Messungen, die längere Zeit dauern, verwandelt sich die amorphe in die kristallinische Substanz, so daß sich die aus dem Temperaturkoeffizienten des Silber-Jodelementes von Fischer gewonnene Bildungswärme auf die kristallinische Modifikation bezieht; das gleiche gilt auch für die späteren Messungen von Koref und Braune und auch für die Messungen der spezifischen Wärme, die Schwers und ich angestellt haben (vgl. S. 44). Streng vergleichbar sind also nur folgende Zahlen:

<i>U</i> -Bestimmung von Fischer auf elektrochemischem Wege	15170 cal.
<i>U</i> -Bestimmung von Koref und Braune, thermochemisch	15100 „
<i>U</i> -Berechnung aus <i>A</i> unter Benutzung des Wärmesatzes und der spez. Wärmen von AgJ, wie sie in der Arbeit (95) gemessen wurden	15014 „

Der wahrscheinlichste Wert dürfte 15050 sein. — Der von U. Fischer thermochemisch gewonnene Wert 14990 ist etwas kleiner, wie dem Umstande entspricht, daß der Übergang von amorphem AgJ in kristallisiertes ein wenig Wärme entwickelt.

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



Unter gewöhnlichen Umständen handelt es sich aber hier nicht um ein kondensiertes System, sondern es spielen auch in Lösung vor sich gehende Prozesse mit; kühlen wir jedoch auf -7° ab, so tritt Eis als Bodenkörper auf, und es findet dann die obige Reak-

tion zwischen lauter reinen Substanzen statt. Die Wärmetönung dieser Reaktion ist gut bekannt und ebenso sind alle reagierenden Stoffe hinreichend tief (bis zur Temperatur des siedenden Wasserstoffs) gemessen worden. Man berechnet zunächst die Wärmetönung bei $T=234$, bei welcher Temperatur das Quecksilber erstarrt und die Wärmetönung sich daher um 2×555 cal. (Schmelzwärme des Quecksilbers) ändert. Hierauf kann die U -Kurve bis zum absoluten Nullpunkt ausgezogen und mit Hilfe des Wärmethorems die A -Kurve berechnet werden. Für $T=266$ liefert diese Berechnung, die man Pollitzer (46) verdankt, eine elektromotorische Kraft von 1,456 Volt, welche Zahl mit dem beobachteten Wert identisch ist. Es läßt sich also die elektromotorische Kraft, die bekanntlich zugleich das Maß der chemischen Affinität ist, für den kryohydratischen Punkt ohne jede Vernachlässigung berechnen.

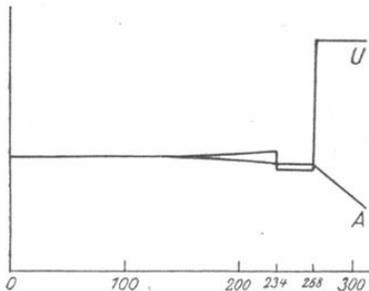


Fig. 19.

Übrigens ist die so genaue Übereinstimmung ein Zufall, weil in diesem Falle wegen der großen Anzahl Atome, die an der Reaktion teilnehmen, der Einfluß der spezifischen Wärmen relativ groß ist und die Versuchsfehler hier daher leicht 0,01 Volt Fehler bedingen können.

Beistehende Kurvenzeichnung

(Fig. 19) liefert eine gute Übersicht über die hier vorliegenden Verhältnisse. Von tiefen Temperaturen anfangend sind A und U bis zum Quecksilberschmelzpunkt fast unmerklich verschieden. An letzterem Punkte beträgt z. B.

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

Infolge des Schmelzens des Quecksilbers sinkt an dieser Stelle U ein wenig unter A , und es muß daher A ein wenig nach oben biegen. Bei $T=266$ springt, da die Verdünnungswärme vernachlässigt werden kann, U um die sehr erhebliche Schmelzwärme des Eises und es wird, da nunmehr U erheblich größer als A wird, $\frac{dA}{dT}$ relativ stark negativ werden, wie es ja auch der Erfahrung entspricht.

Wie man sieht, haben sich durch Kombination des neuen Wärmesatzes mit den beiden vorhandenen Wärmesätzen die Energieverhältnisse hier vollkommen aufklären lassen. Die von dem neuen Wärmesatze geforderte Berührung der A - und U -Kurven kann in

diesem Falle — übrigens eine häufige Erscheinung — bis zu relativ hohen Temperaturen als praktisch vollkommen bezeichnet werden.

Insbesondere hat der bekanntlich relativ große Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft seine völlige thermodynamische Klarstellung gefunden; der Übergang von 7 Mol. Eis in flüssiges Wasser, das sich der Lösung beimischt, ist es im wesentlichen, der die U -Kurve entfernt und so einen merklichen $\frac{dA}{dT}$ Wert zur Folge hat.

Eine analoge Untersuchung für das Weston-Element liegt noch nicht vor und bietet auch gewisse Schwierigkeiten, weil der kryohydratische Punkt wegen Umwandlung des Salzes $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ sich nicht direkt erreichen läßt; der bedeutend kleinere Temperaturkoeffizient dieses Elementes erklärt sich zum Teil natürlich aus der viel kleineren Menge Kristallwasser ($\frac{8}{3}$ Mol. gegen 7 beim Clark-Element!); außerdem aber wirkt wohl die große Löslichkeit des Kadmiumsulfats bei tiefen Temperaturen mit, wie auch der Umstand, daß das Kadmiumsalz im Gegensatz zum Zinksalz sich unter Wärmeentwicklung löst.

8. Untersuchungen von Braune und Koref. Eine äußerst sorgfältige und umsichtige Prüfung der Anwendung des Wärmesatzes auf kondensierte Systeme verdanken wir Braune und Koref (77 und besonders 98b); dieselbe erfolgte an einer Anzahl galvanischer Elemente genau wie auf dem bereits vorher von U. Fischer betretenen Wege. Der Umstand, daß bei allen Ketten U sowohl aus dem Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft, wie auch direkt thermochemisch sich nahe gleich ergab, liefert die Gewähr dafür, daß die beobachteten Ketten tatsächlich durch den angenommenen stromliefernden Prozeß betrieben werden, was übrigens von vornherein in den untersuchten Fällen wohl kaum zu bezweifeln war.

In der folgenden Tabelle befinden sich die auf ein elektrochemisches Grammäquivalent bezogenen Werte für $U_0 = A_0$, die aus der bei Zimmertemperatur mittels der elektromotorischen Kraft abgeleiteten Affinität A mit Hilfe der spezifischen Wärmen berechnet wurden; U_1 ist der aus $\frac{dA}{dT}$, U_2 der thermochemisch gewonnene Wert, während U aus dem Wärmesatz ermittelt wurde (siehe umstehende Tabelle VII).

Tabelle VII.

Reaktion	$U_0=A_0$	A	U_1	U_2	Mittel	U	Differenz
$Pb + J_2 = PbJ_2$	41874	41220	41960	41850	41905	42034	+ 129
$Ag + J = AgJ$	15228	15715	15169	15100	15135	15014 ³	+ 121
$Pb + 2 AgCl = PbCl_2 + Ag$	24262	22540	24748	24880	24814	24732	— 82
$Hg + AgCl = HgCl + Ag$	332	-530 ¹	1382	1427	1405	1270	- 135
$Pb + 2 HgCl = PbCl_2 + 2 Hg$	23597	24020 ¹	21940	22070	22005 ²	22159	+ 154

Die in der vorletzten Kolonne mit Hilfe des Wärmesatzes berechneten Werte stimmen mit dem Mittel aus U_1 und U_2 (vorvorletzte Kolonne) vorzüglich überein; die verbleibenden, bald positiven, bald negativen Differenzen liegen durchweg innerhalb der Beobachtungsfehler, die sowohl den Werten von U_1 und U_2 wie auch den spezifischen Wärmen anhaften und durch ungünstige Häufung 200 cal. leicht erreichen können. — Der Mittelwert aus U , U_1 und U_2 dürfte zugleich uns die Wärmeentwicklung der betreffenden Reaktionen mit einer sonst in ähnlichen Fällen bisher kaum gekannten Genauigkeit geben.

9. Zusammenfassende Betrachtung. Von der Besprechung weiterer Beispiele nehmen wir hier Abstand; nie hat sich in allen bisher untersuchten Fällen auch nur die geringste Veranlassung gegeben, an der Richtigkeit des Wärmesatzes zu zweifeln, vielmehr sind wiederholt dort, wo anfänglich bedenkliche Diskrepanzen auftauchten, unerwartet große Fehler in der experimentellen Bestimmung einer der maßgebenden Größen aufgedeckt worden.

Wir haben für eine Anzahl chemischer und physikalisch-chemischer Reaktionen im vorstehenden die U - und A -Diagramme gezeichnet; es drängt sich die Frage auf:

Existieren noch besondere Gesetzmäßigkeiten über den Verlauf beider thermodynamischer Funktionen?

Unter „besonderen Gesetzmäßigkeiten“ sind natürlich solche zu verstehen, die weder durch die klassische Thermodynamik, noch durch unsern Wärmesatz bestimmt sind.

Die Antwort muß auf Grund des vorliegenden Materials dahin ausfallen, daß dies nicht der Fall zu sein scheint; alle nur innerhalb der Thermodynamik möglichen Fälle scheinen in der Natur vorzukommen.

1) Bezogen auf $T = 234$ (festes Quecksilber).

2) Im Original durch einen leicht ersichtlichen Druckfehler entsteht.

3) Vgl. oben S. 95.

Es wäre ja z. B. denkbar gewesen, daß Fig. 14 oder 15 uns den typischen Verlauf wiedergibt, d. h. daß, wenn wir den betreffenden Vorgang in dem Sinne sich abspielend betrachten, in welchem

$$U_0 = A_0 > 0$$

ist, U mit der Temperatur stetig ansteigt und A entsprechend stetig abnimmt.

Dies trifft aber nicht zu, wie z. B. Fig. 18 und viele andere gut untersuchte Fälle zeigen; würde eine solche Regel stimmen, so hätten wir den großen Vorteil, aus den bei einer beliebigen Temperatur gemessenen spezifischen Wärmen der in Betracht kommenden Stoffe den Verlauf der Reaktion (d. h. das Vorzeichen von A) für tiefe Temperaturen angeben zu können und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch für höhere Temperaturen.

In fast allen bisher beobachteten Fällen gilt der Satz, daß die Differenz $U - A$ ihrem absoluten Betrage nach mit steigender Temperatur zunimmt; aber auch hier gibt es Ausnahmen (vgl. Fig. 16).

Theoretisch ist über die hier besprochene Frage folgendes zu sagen. Es gilt für die Temperaturfunktion

$$U = f(T)$$

allgemeine Beziehungen zu finden und dies hängt lediglich davon ab, ob solche zwischen den spezifischen Wärmen der in Betracht kommenden Stoffe existieren. Wahrscheinlich ist dies nicht und es ist dies kaum ein rein thermodynamisches Problem, weil die spezifischen Wärmen von der speziellen Natur der betreffenden Stoffe abhängen.

Kapitel X.

Anwendung des Wärmesatzes auf Systeme, die eine gasförmige Phase enthalten.

1. Problemstellung. Bei Reaktionen, an denen Gase teilnehmen, woselbst also im Gleichgewicht eine gasförmige Phase vorkommt, müßten wir behufs unmittelbarer Anwendung des Wärmesatzes in der Lage sein, auch für die betreffenden Gase die spezifische Wärme bis zum absoluten Nullpunkte zu ermitteln.

Hier tritt aber dieselbe Schwierigkeit auf, nur noch in sehr verstärktem Maße, die uns S. 81 bei Betrachtung von Vorgängen aufstieß, an denen Flüssigkeiten teilnehmen; in der Tat, wie soll es möglich sein, eine Gasmasse, ohne daß sie sich kondensiert, bei konstantem Volumen bis zu tiefen Temperaturen auf ihre Wärmekapazität hin zu untersuchen?