

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel XI. Eine thermodynamische Näherungsformel

Wenn mehrere Molekül-gattungen als Bodenkörper partizipieren, so ist obige Operation entsprechend oft zu wiederholen und so gelangen wir schließlich zu dem einfachen Ergebnis, daß Gleichung (77) auch auf heterogene Systeme, bei denen beliebig viele feste Körper mit einer Gasphase koexistieren, anwendbar ist; die thermischen Größen beziehen sich dann auf die Wärmetönung der betreffenden Reaktion, bei der Bildung der Größe K sind nur diejenigen Molekül-gattungen zu berücksichtigen, die nicht zugleich als Bodenkörper koexistieren, und entsprechend sind auch nur für diese Molekül-gattungen die i' -Werte zu addieren, um die Integrationskonstante I zu erhalten.

Die praktische Anwendung der obigen Formeln verlangt die Kenntnis der spezifischen Wärmen der Gase im Gebiete tiefer Temperaturen; unsere experimentellen Kenntnisse sind hier noch unvollkommen (vgl. Kap. V); im Kap. XIII u. XIV werden wir auf diese Fragen zurückkommen.

Kapitel XI.

Eine thermodynamische Näherungsformel.

1. Allgemeines. Als ich meinē Wärmesatz aufstellte, waren unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der spezifischen Wärmen fester Körper bei tiefen Temperaturen derartig lückenhaft, daß eine unmittelbare Prüfung, wie wir sie an kondensierten Systemen im Kapitel IX durchgeführt haben, ganz unmöglich war; um mich zu vergewissern, ob ich überhaupt auf dem richtigen Wege war, versuchte ich eine wenigstens genäherte Prüfung der Formel

$$(77) \dots \dots \dots I = \sum n i'$$

durchzuführen; fiel diese günstig aus, so war der Wärmesatz dadurch zugleich für chemische Gleichgewichte allgemein bewiesen, denn aus vorstehender Formel läßt sich auch umgekehrt der Satz

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

für kondensierte Systeme ableiten.

Dabei war ich mir natürlich vollkommen darüber klar, daß es sich hierbei nur um eine angenäherte Prüfung handeln konnte. Wenn aber die aus Formel (77) zu folgernden Regelmäßigkeiten in der Natur sich verwirklicht fanden, so war damit bereits eine große Stütze gewonnen. Man kann wohl, wie mir Herr Kollege Planck einmal mündlich sagte, von einem so allgemeinen Satze, wie der,

daß der Entropieinhalt der Materie beim absoluten Nullpunkte verschwindend klein ist, wohl nur annehmen, daß er entweder exakt richtig ist, wie die anderen Sätze der Wärmetheorie, oder aber von der Wahrheit sich zuweilen weit entfernt. Wenn sich nun bisher trotz vielen Suchens kein Fall finden ließ, in dem dieser Satz gänzlich versagte, er sich schließlich vielmehr auch in solchen Fällen hinreichend bewährte, in denen scheinbar zuverlässige Messungen anfänglich sich mit ihm im Widerstreite befanden, so war in der Tat eine gewichtige Stütze dieses Satzes gewonnen.

Nun war die Gleichung:

$$(77) \dots\dots\dots I = \Sigma ni'$$

geradezu unzähliger Anwendungen fähig und wenn diese Anwendungen zum großen Teile auch nur mangels genauerer Kenntnisse des Verhaltens der mehratomigen Gase bezüglich ihrer spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen mehr die Form von Überschlagsrechnungen besaßen, so sprach der Umstand, daß in allen Fällen die Ergebnisse dieser Überschlagsrechnung hinreichend mit der Wirklichkeit stimmten, sicherlich sehr zugunsten des neuen Wärmesatzes, auch ehe noch die zahlreichen, im Kapitel IX besprochenen exakten Beweise vorlagen. Da die weiter unten zu besprechende Näherungsformel überaus einfach in der Anwendung ist, ferner sowohl zur Kontrolle des Experiments, wenigstens dann, wenn es sich um sehr große Abweichungen handelt, wie auch vor allem zur Kontrolle theoretischer Mutmaßungen dienen kann, so dürfte es sich rechtfertigen, wenn wir etwas ausführlicher uns mit ihr beschäftigen werden.

Freilich, einige mißverständliche Wendungen in der neuen physikalisch-chemischen Literatur zwingen zu folgender Warnung. Man darf die Näherungsformel nicht mit meinem Wärmesatz identifizieren, obwohl sie an der Hand des letzteren gefunden worden ist. Abweichungen zwischen der Näherungsformel und der Wirklichkeit besagen natürlich nichts gegen die genaue Gültigkeit des Wärmesatzes; letztere würde erst dann fraglich werden, wenn eine solche zwischen seiner exakten Anwendung und der Wirklichkeit gefunden werden würde, was bisher nie der Fall war und nach dem gegenwärtigen, bereits weit gediehenen Stand unserer Kenntnisse wohl auch kaum mehr zu erwarten sein wird.

2. Ableitung einer Dampfdruckformel. Den Weg, den wir behufs Aufsuchung einer brauchbaren Näherungsformel einschlagen, ist folgender. Wir suchen zunächst, da wir aus Unkenntnis der

spezifischen Wärmen sowohl im flüssigen wie im gasförmigen Zustande bei tiefen Temperaturen eine genaue, d. h. bis in die Nachbarschaft des absoluten Nullpunktes gültige Dampfdruckgleichung nicht aufstellen können, eine wenigstens in großen Zügen richtige Gleichung zu gewinnen. Durch Anwendung solcher Gleichungen auf die Komponenten eines kondensierten Systemes, wie im vorigen Kapitel gezeigt, erhalten wir dann eine für gasförmige chemische Systeme gültige Beziehung.

Wir haben früher (S. 102) bereits erkannt, daß bei hinreichend tiefen Temperaturen die spezifische Wärme aller festen Körper und auch der Flüssigkeiten kleiner werden muß als die spezifische Wärme des Dampfes; nach der Formel

$$(79) \quad \dots \dots \frac{d\lambda}{dT} = C_p - c$$

(C_p Molekularwärme des Dampfes bei konstantem Druck, c Molekularwärme des Flüssigkeit) folgt somit, daß bei sehr tiefen Temperaturen die Verdampfungswärme zunächst ansteigen und erst bei etwas erhöhter Temperatur wieder abnehmen muß, um beim kritischen Punkt Null zu werden.

Die Tatsache, daß die Verdampfungswärme immer ein Maximum besitzen muß, die jetzt durch viele Versuche außer Zweifel gesetzt ist, war vollkommen unbekannt, als ich meinen Wärmesatz aufstellte, und ist erst an der Hand desselben von mir theoretisch erschlossen worden; eine Dampfdruckformel, die nicht, wie die zahlreichen bisher aufgestellten Interpolationsformeln nur in einem beschränkten Temperaturgebiete gültig ist, vielmehr die Dampfdruckkurve möglichst weitgehend erfassen soll, muß natürlich diesem Umstande Rechnung tragen.

Wir setzen als eine Formel, die wenigstens in den großen Zügen den Verlauf der Verdampfungswärme richtig wiedergibt,

$$(80) \quad \dots \quad \lambda = (\lambda_0 + \alpha T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right).$$

Der Faktor $\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$, worin $\pi_0 =$ krit. Druck, wird erst bei großen Dampfdrucken merklich von 1 verschieden; er bewirkt aber, daß λ beim kritischen Punkte verschwindet. Die Koeffizienten α und ε sind positiv; die betreffenden beiden Glieder bedingen ein anfängliches Ansteigen und späteres Abfallen der Verdampfungswärme.

Wir sind also sicher, daß obige Gleichung den Verlauf der Verdampfungswärme, wenn auch gewiß nicht genau, so doch in

den allgemeinen Umrissen richtig wiedergibt, und zwar, im Gegensatz zu allen bisher aufgestellten Formeln, von den tiefsten Temperaturen bis zum kritischen Punkt.

Durch Einsetzen von λ in die bekannte Gleichung

$$(81) \quad \dots \quad \lambda = T \frac{dp}{dT} (v - v')$$

und Integration gewinnen wir die gesuchte Dampfdruckformel.

Die Integration wird aber nun erst durch folgende Beziehung ermöglicht. Durch Berechnung der Youngschen Messungen an Fluorbenzol fand ich (1) als eine bis zu ziemlich hohen Drucken gültige Gleichung¹

$$(82) \quad \dots \quad p(v - v') = RT \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right),$$

und, da das Theorem der übereinstimmenden Zustände ziemlich gut für die Volumverhältnisse, speziell die Abweichungen vom Gaszustande, zutrifft, so ist es wahrscheinlich, daß vorstehende Gleichung allgemein als gute Annäherung dienen kann; zweifellos nähern wir uns damit der Wirklichkeit mehr, als wenn wir in Formel (81), wie üblich, v' gegen v vernachlässigen und auf den Dampf die Gasgesetze anwenden. Tun wir das letztere, so verzichten wir natürlich darauf, eine auch bei höheren Dampfdrucken gültige Formel zu erhalten.

Die Integration von (81) unter Berücksichtigung von (80) u. (82) liefert

$$(83) \quad \dots \quad \lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right);$$

$$(84) \quad \dots \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T - \frac{\varepsilon}{R} T + i.$$

• Nimmt man an, daß bei sehr tiefen Temperaturen die Molekularwärme aller Gase gegen $\frac{5}{2}R$ konvergiert und daß die Molekularwärme der Flüssigkeit verschwindend klein wird, so würde (vgl. auch S. 102) α den allgemein gültigen Wert

$$\alpha = 2,5 R = 4,96$$

annehmen; beide Annahmen, die heute wohl als gesichert gelten können, wären damals, als ich die Näherungsformel suchte, als sehr gewagt erschienen. Wohl aber nahm ich (1) an, daß α einen von der Natur der betreffenden Substanz unabhängigen Wert be-

1) Vgl. hierzu auch die kürzlich von Schimank (104) veröffentlichte Arbeit.

säße, für den ich auf Grund vieler langwieriger Rechnungen als wahrscheinlichsten Wert

$$\alpha = 1,75 R = 3,5$$

ermittelte.¹

Auch heute scheint es mir keineswegs sicher, daß es zweckmäßig sei, den theoretischen Wert von α in Formel (84) einzuführen. Da die spezifische Wärme der Flüssigkeit schon bei äußerst tiefen Temperaturen merkliche Beträge annimmt, so dürfte der theoretische Wert sich rasch verringern; es ist daher sehr wohl denkbar, daß ein etwas kleinerer Wert (3,5 anstatt 4,96) die wirklichen Verhältnisse besser wiedergibt.

Führen wir noch gewöhnliche Logarithmen in Gleichung (84) ein, so wird schließlich:

$$(85) \quad \log p = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\varepsilon}{4,571} T + C;$$

$$(86) \quad \lambda = (\lambda_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi \tau_0}\right).$$

Für Sauerstoff fand z. B. H. v. Siemens (91) die Gleichung

$$\log p = -\frac{399}{T} + 1,75 \log T - 0,01292 T + 5,0527,$$

worin p in mm Hg ausgedrückt ist:

T	= 57,37	59,21	59,98	63,08	67,20	72,63	76,02	80,31	85,45	90,18
p (beob.)	= 2,68	4,40	5,49	11,52	28,07	75,7	129,5	239,5	457,6	766,8
p (ber.)	= 2,72	4,48	5,46	11,53	27,83	75,4	129,8	239,8	456,7	766,5

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ist ausgezeichnet; die Verdampfungswärme berechnet sich daraus zu 1624 bzw. 1784 für die Temperaturen 90,1 bzw. 68,2, während Alt (1906) 1629 bzw. 1777 gefunden hat.

In zahlreichen andern Fällen hat sich die obige Dampfdruckformel allen analogen früher abgeleiteten Ausdrücken weit überlegen gezeigt, sofern es sich um die Berechnung großer Temperaturintervalle mit möglichst wenigen Konstanten handelt.²

Die Gleichungen (85) und (86) enthalten drei spezifische Konstanten, doch ist zu beachten, daß C für eine gegebene Substanz den gleichen Wert behält, gleichgültig, ob es sich um den Dampfdruck in flüssigem oder kristallisiertem Zustande handelt; ferner werden wir weiter unten für C gewisse Regeln kennen lernen, die wenigstens den ungefähren Wert anderweitig zu bestimmen erlauben.

1) Vgl. hierzu auch die Rechnungen von E. C. Bingham (5a).

2) Weitere Beispiele siehe bei Brill (4), Naumann (11), E. Falck (17), Nernst (25), Baker (30), Mündel (92).

3. **Näherungsformel für chemische Gleichgewichte.** Wir knüpfen nunmehr an die Betrachtungen von S. 101 an; anstatt mit der Dampfdruckformel

$$(67) \ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \left(\frac{\alpha_0}{R} - 1\right) \ln T + \frac{\beta_0}{R} T + \frac{\gamma_0}{2R} T^2 + \dots + i$$

operieren wir mit der Näherungsformel (85)

$$(85) \log p = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\varepsilon}{4,571} T + C,$$

worin

$$C = \frac{i + \ln R}{2,3023}$$

gesetzt ist. Rechnen wir ferner anstatt mit Konzentrationen mit Partialdrucken, was für gasförmige Systeme meistens vorzuziehen ist, und setzen demgemäß

$$(86) K' = \frac{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots}{p_1'^{v_1'} \dots} = K \cdot (RT)^{v_1 + v_2 + \dots - v_1' - \dots},$$

so wird, wie leicht abzuleiten,

$$(87) \log K' = -\frac{Q_0}{4,571 T} + \sum v 1,75 \log T + \frac{\beta}{4,571} T + \sum v C.$$

Die Wärmeentwicklung Q bei konstantem Druck ist entsprechend durch den Ausdruck gegeben

$$(88) \dots Q = Q_0 + \sum v 3,5 T + \beta T^2.$$

In den vorstehenden Formeln haben wir uns auf die ersten beiden Glieder der Reihenentwicklung beschränkt, wie wir es ja auch bei der Ableitung der genäherten Dampfdruckformel getan haben.

4. „**Konventionelle chemische Konstanten.**“ Es lag nunmehr die Aufgabe vor, die C -Werte für möglichst viele Gase zu ermitteln; wir können dieselben offenbar als Eigenschaft des betreffenden Gases bezeichnen, weil sie von der Natur des Kondensats unabhängig sein müssen und daher nur von der Natur des Gases abhängen.

Der direkteste Weg besteht natürlich in ihrer Ableitung aus Dampfdruckmessungen, doch ist dieser Weg, wie besonders noch Mündel (92) gezeigt hat, insofern schwierig, als sich, zumal bei kleineren Drucken, Dampfdruckkurven bei ziemlich großer passender Variation der drei Werte λ , ε , C hinreichend gut darstellen lassen. Bei hohen Temperaturen, d. h. in der Nachbarschaft des kritischen Punktes, gilt, wie schon van der Waals (1881) bemerkte, mit einer gewissen Annäherung

$$(89) \quad \dots \log \frac{\pi_0}{p} = a \left(\frac{\mathcal{P}_0}{T} - 1 \right)$$

π_0 und \mathcal{P}_0 kritischer Druck und Temperatur); zwischen der in vorstehender Gleichung enthaltenen Konstante a — die natürlich nur in der Nähe des kritischen Punktes eine Konstante ist — und der gesuchten Größe C stellt sich ein offener Parallelismus heraus; beide Konstanten weisen, nach ihrer Größe geordnet, dieselbe Reihenfolge auf.

Bei meinen damaligen Rechnungen stieß (1) ich ferner auf ein damals noch unbekanntes Verhalten der sogenannten Troutonschen Konstante $\frac{\lambda}{T_0}$ (Verdampfungswärme beim Siedepunkt dividiert durch die absolute Siedetemperatur); es war bekannt, daß dieselbe bei sogenannten „normalen“, d. h. nicht assoziierenden Flüssigkeiten in der Nähe des Wertes 22 liegt. Wenn man aber Flüssigkeiten mit sehr tiefen Siedepunkten, wie Stickstoff oder gar Wasserstoff in Vergleich zieht, so findet man eine regelmäßige Abnahme; Stickstoff liefert 17,6, Wasserstoff 12,2 und Helium nach den neueren Ergebnissen von Kamerlingh-Onnes sogar nur 5,1 anstatt 22.¹

Zwischen dem Werte von C und $\frac{\lambda}{T_0}$ ergab sich nun ebenfalls ein deutlicher Parallelismus, und zwar können wir setzen

$$(90) \quad \dots C = 1,1 a = 0,14 \frac{\lambda}{T_0} \text{ (annähernd!).}$$

Übrigens ist zu betonen, daß eine derartige Beziehung, was die direkte Proportionalität anlangt, nur rein zufällig sein kann; a ist von den gewählten Maßeinheiten unabhängig, C und $\frac{\lambda}{T_0}$ hängen hingegen, und zwar unter sich in verschiedener Weise, von denselben ab. Ändern wir die Einheit des Druckes, so tritt zu C ein additives Glied hinzu. Eine tiefere Bedeutung ist daher nur der von den gewählten Maßeinheiten unabhängigen Beziehung zuzuschreiben, daß die Reihenfolge der drei Größen C , a , $\frac{\lambda}{T_0}$ die gleiche oder wenigstens nahe die gleiche ist.

Auf eine dritte Beziehung hat kürzlich in einer sehr interessanten Arbeit, auf die wir weiter unten noch zu sprechen kommen werden, Cederberg² hingewiesen; darnach ist auch die Reihen-

1) Vgl. darüber Theor. Chem. S. 293.

2) J. W. Cederberg, Thermodyn. Berechnung chem. Affinitäten. Dissertation, Upsala 1916.

folge von C und $\log \pi_0$ im wesentlichen¹ die gleiche und man kann setzen

$$(91) \quad \dots \dots \dots C = 1,7 \log \pi_0.$$

Im folgenden sind für die wichtigsten in Betracht kommenden Stoffe die C -Werte zusammengestellt; da sie neben den thermischen Größen das chemische Verhalten der betreffenden Molekülgattung charakterisieren, so habe ich sie als „chemische Konstanten“ bezeichnet; da die hier mitgeteilten Werte aber unter gewissen, nur annähernd zutreffenden Annahmen berechnet sind, so wollen wir sie, im Gegensatz zu den im Kap. XIII berechneten „wahren chemischen Konstanten“ als „konventionelle chemische Konstanten“ bezeichnen.

Tabelle VIII. Konventionelle chemische Konstanten.

He	0,6	J ₂	3,9	CO ₂	3,2
H ₂	1,6	HCl	3,0	CS ₂	3,1
CH ₄	2,5	HJ	3,4	NH ₃	3,3
N ₂	2,6	NO	3,5	H ₂ O	3,6
O ₂	2,8	N ₂ O	3,3	CCl ₄	3,1
CO	3,5	H ₂ S	3,0	CHCl ₃	3,2
Cl ₂	3,1	SO ₂	3,3	C ₆ H ₆	3,0

Wir sehen, wie die Mehrzahl der Stoffe einen in der Nähe von 3,1 liegenden C -Wert besitzt; die niedrig siedenden Stoffe, besonders Wasserstoff und Helium, weisen kleinere, die assoziierenden Stoffe hingegen größere Werte auf.

Für in dieser Tabelle nicht enthaltene Gase wird man nach einer der obigen Regeln leicht einen Wert ermitteln, nötigenfalls nach dem Molekulargewicht abschätzen können.

Übrigens ist zu beachten, daß, wie es in der Natur der Sache liegt, bei allen thermodynamischen Rechnungen nie C allein, sondern immer nur in der Verbindung $1,75 \log T + C$ auftritt; wenn wir, was die Brauchbarkeit der erwähnten Dampfdruckformel nur wenig beeinträchtigt, den Faktor 1,75 durch einen etwas kleineren oder größeren Wert ersetzen, so kommen wir natürlich zu etwas anderen Werten der chemischen Konstanten, die ebenfalls gute Resultate geben können; im letzten Ende ist dies nur ein anderer Ausdruck dafür, daß es verschieden gebaute Interpolationsformeln geben kann, die trotzdem recht gut brauchbar sind. Auch dürfen wir nicht vergessen, daß, ausgehend von kondensierten Systemen, der neue

1) Für NO versagt allerdings diese Beziehung; vgl. S. 118.

Wärmesatz mit Hilfe jeder beliebigen, wenn nur mit den Beobachtungen stimmenden Dampfdruckformel geprüft werden kann.

Da man, hauptsächlich infolge unserer ungenügenden Kenntnis des Verhaltens der spezifischen Wärme mehratomiger Gase, nur selten den Koeffizienten β oder gar noch höhere Glieder wird berechnen können, so mag man vorläufig sich der folgenden noch weiter vereinfachten Näherungsformel bedienen:

$$(92) \quad \log K' = -\frac{Q'}{4,571 T} + \Sigma \nu \cdot 1,75 \log T + \Sigma \nu C;$$

darin bedeutet Q' die Wärmeentwicklung bei konstantem Druck für gewöhnliche Temperatur, wie sie den thermochemischen Tabellen direkt zu entnehmen ist.

Selbstverständlich muß man, wenn es sich um eine Prüfung des hier entwickelten Wärmethorems handelt, stets auf die Grundgleichungen zurückgehen; um sich aber rasch mit Hilfe der thermochemischen Tabellen über die annähernde Lage eines Gleichgewichts zu orientieren, dazu scheint obige einfache Gleichung in der Tat, wie die Berechnung zahlreicher Fälle gelehrt hat, sehr gut geeignet zu sein.

Im folgenden Abschnitt seien einige derartige Beispiele erörtert; vorher aber wird es nützlich sein, einige prinzipielle Bemerkungen darüber vorzuschicken, inwieweit die allgemeinere und die vereinfachte Näherungsformel in ihren Leistungen verschieden sein müssen; wir wollen zu diesem Zwecke beide Formeln auf die S. 87 besprochene Umwandlung von monoklinen in rhombischen Schwefel anwenden.

Hier können wir die Affinität der Umwandlung (bezogen auf 1 Mol)

$$A = RT \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}$$

schreiben, worin π_1 den Sublimationsdruck der monosymmetrischen, π_2 den der rhombischen Modifikation bedeutet.

Setzen wir im Sinne der allgemeinen Näherungsformel

$$\ln \pi_1 = -\frac{\lambda_0'}{RT} + 1,75 \ln T + \frac{\varepsilon'}{R} T + C$$

$$\ln \pi_2 = -\frac{\lambda_0''}{RT} + 1,75 \ln T + \frac{\varepsilon''}{R} T + C,$$

so erhalten wir für A

$$A = \lambda_0'' - \lambda_0' - (\varepsilon'' - \varepsilon') T^2$$

und somit für U

$$U = \lambda_0'' - \lambda_0' + (\varepsilon'' - \varepsilon') T^2;$$

dies ist aber die von uns bereits S. 86 diskutierte Annäherung, welche die tatsächlichen Verhältnisse zwar keineswegs genau, aber immerhin mit einer gewissen Annäherung wiedergibt und uns sicherlich über das allgemeine thermodynamische Verhalten einer allotropen Umwandlung weitgehend aufgeklärt hat.

Im Sinne der vereinfachten Näherungsformel setzen wir

$$\ln \pi_1 = -\frac{\lambda_0'}{RT} + 1,75 \ln T + C$$

$$\ln \pi_2 = -\frac{\lambda_0''}{RT} + 1,75 \ln T + C.$$

Dies liefert einfach

$$U = A = \lambda_0'' - \lambda_0',$$

also in der Tat ein ganz unbefriedigendes und ungenügendes Ergebnis. Und allgemein ist festzustellen, daß Gleichgewichte, wie Schmelzpunkt oder Umwandlungspunkt, durch die vereinfachte Näherungsformel überhaupt nicht erfaßt werden; auf kondensierte Systeme angewandt, kehrt sie eben einfach zur Berthelotschen Regel zurück.

Trotzdem ist sie der letzteren, wie wir bald erkennen werden, weit überlegen, weil sie das Wesen der Gleichgewichte, an denen eine Gasphase teilnimmt, vortrefflich zu erläutern vermag.

Es wäre zweifellos ein großer Fortschritt, wenn man die ε -Koeffizienten nicht zu vernachlässigen brauchte und man könnte daran denken, ähnlich wie wir für die C -Werte eine Tabelle und vor allem allgemeine Regeln zu ihrer einfachen Bestimmung gegeben haben, so auch die ε -Werte zu behandeln; wahrscheinlich wird dies möglich sein, wenn auch das Problem hier insofern komplizierter liegt, als sich eine solche Ermittlung nicht allein auf Gase, sondern auch auf ihr Kondensat zu erstrecken hätte; man müßte z. B. bei H_2O den ε -Wert für Gas, Wasser, Eis, Kristallwasser (und zwar für jedes Hydrat besonders) usw. bestimmen. Es ist möglich, daß sich, zumal es sich nur um eine Art von Korrektionsglied handelt, in praxi die Aufgabe sehr vereinfachen wird, und es lohnte sich vielleicht, zielbewußt in dieser Richtung zu arbeiten; auf der andern Seite geht die Aufstellung von Tabellen für U und A , wie S. 80 besprochen, viel weiter, weil sie eine erschöpfende und von jeder Vernachlässigung freie Lösung des Problems bedeutet, allerdings zunächst die Gase nicht berücksichtigt.

5. Anwendungen der vereinfachten Näherungsformel. Betrachten wir zunächst den Fall, daß $\Sigma \nu = 0$, d. h., daß bei der

Reaktion ebensoviel gasförmige Mole verschwinden als sich bilden, dann wird auch

$$\Sigma \nu \cdot 1,75 \cdot \log T = 0,$$

und es ist außerdem zu bemerken, daß der Ausdruck $\Sigma \nu C$ wegen der nahen Gleichheit der Werte von C nicht sehr bedeutend ist. Ist in diesem Falle außerdem die Wärmeentwicklung gleich Null, so folgt aus Gleichung (92)

$$\log K' = 0,$$

oder wenn es sich, wie bei dem Übergang eines optischen Isomers in den Antipoden, um nur zwei Molekülkategorien handelt,

$$\log \frac{p}{p'} = 0, \quad p = p';$$

es müssen mit andern Worten die beiden Antipoden im Gleichgewicht gleiche Partialdrucke besitzen. Dies Resultat ist bekanntlich durch kinetische Betrachtungen von van't Hoff längst erschlossen worden, aber es ließ sich thermodynamisch bisher nicht beweisen. Übrigens läßt sich wegen der Gleichheit der Dampfdrucke der beiden Modifikationen sofort aus den Gleichungen (73) und (77) folgern, daß obiges Resultat und damit auch in diesem Falle unsere Näherungsformel vollkommen streng zutrifft.

Ähnlich liegt der Fall bei der Reaktion



Hier haben wir zu erwarten, daß wegen der Kleinheit der Wärmetönung bereits bei tiefen Temperaturen ein Gleichgewicht sich einstellt, das zwar nach der Seite der Jodwasserstoffbildung verschoben sein muß, bei dem aber sämtliche Molekülkategorien in merklichen Partialdrucken am Gleichgewicht teilnehmen. Die Erfahrung bestätigt dies vollkommen; außer den erwähnten Beispielen sei auch noch an die Esterbildung erinnert, den klassischen Fall des chemischen Gleichgewichts; da die Bildung gasförmigen Äthylacetats und Wassers aus Alkoholdampf und Essigsäuredampf ohne erhebliche Wärmetönung erfolgt, so muß sich analog, wie beim Jodwasserstoff, ein Gleichgewicht herstellen, an welchem sämtliche Komponenten in merklichen Konzentrationen teilnehmen, und da die Dampfspannungen der vier Substanzen nicht sehr verschieden sind, so müssen wir dieses Gleichgewicht auch im flüssigen Gemische wiederfinden.

Bekanntlich haben die Untersuchungen über das Estergleichgewicht (Berthelot und Péan St. Gilles) und die Jodwasserstoffdissoziation (Lemoine, Bodenstein) eine wichtige Rolle in der chemischen Verwandtschaftslehre gespielt; es ist dies kein Zufall, wie

wir jetzt erkennen, denn es handelt sich in beiden Fällen um Reaktionen, die aus thermodynamischen Gründen schon bei tiefen Temperaturen ausgesprochene Gleichgewichtszustände aufweisen müssen.

Bei den Reaktionen im homogenen gasförmigen System



haben wir wegen der Größe der Wärmetönung zu erwarten, daß erst bei viel höheren Temperaturen, als beim Jodwasserstoff, die Dissoziation merkliche Beträge annimmt; wie man sieht, decken sich hier qualitativ die Folgerungen mit dem Prinzip von Berthelot; in quantitativer Hinsicht zeigt sich die Überlegenheit unserer Näherungsformel insofern, als sich daraus auch der Grad der Dissoziation annähernd abschätzen läßt, wie ich eingehend (25) für das Gleichgewicht der drei Halogenwasserstoffsäuren gezeigt habe.

In dieser Hinsicht ist besonders lehrreich der Vergleich der Reaktionen



Unter Vernachlässigung der spezifischen Wärmen, d. h. der durch sie bedingten Veränderlichkeit von Q , liefert der zweite Wärmesatz in obigen Fällen

$$\log K = -\frac{Q}{4,57 T} + I;$$

unsere Näherungsformel verlangt

$$I = \Sigma \nu C,$$

oder indem wir, um C frei von jeder Willkür zu berechnen, in allen Fällen die Beziehung

$$C \sim 0,14 \frac{\lambda}{T_0}$$

einsetzen,

$$\log K = -\frac{Q}{4,57 T} + 0,14 \Sigma \nu \frac{\lambda}{T_0}.$$

In folgender Tabelle sind die Werte der sog. „Troutonschen Konstanten“ $\frac{\lambda}{T_0}$ angegeben, soweit sie für obige drei Reaktionen in Frage kommen, und zwar einerseits direkt nach den beobachteten Verdampfungswärmen und Siedepunkten, andererseits berechnet nach einer sehr interessanten von Cederberg (l. c. S. 55) gegebenen Formel:

$$(93) \quad \frac{\lambda}{T_0} = \frac{4,57 \log \pi_0}{1 - \frac{T_0}{\vartheta_0}} \left(1 - \frac{1}{\pi_0}\right).$$

Übrigens steht diese Formel, wie man leicht sich überzeugen kann, in einem gewissen Zusammenhang mit der früher (S. 89) von mir gefundenen Beziehung (90); setzen wir nämlich in Gleichung (89) $p = 1$ Atm., so geht (93) über in

$$(94) \quad \frac{\lambda}{T_0} = 4,57 a \left(1 - \frac{1}{\pi_0}\right) \frac{\vartheta_0}{T};$$

berücksichtigen wir, daß $\frac{T_0}{\vartheta_0}$ für die meisten Stoffe in der Gegend von 0,6 liegt, so werden (90) und (94) praktisch fast identisch.

Tabelle IX. Troutonsche Koeffizienten.

	T_0	λ	ϑ_0	π_0	$\frac{\lambda}{T_0}$ gef.	$\frac{\lambda}{T_0}$ ber.	Mittel
H ₂	20,4	248	32,0	11,0	12,1	11,9	12,0
O ₂	90,1	1642	154,3	49,7	18,2	18,3	18,2
N ₂	77,2	1362	126,0	33,5	17,6	17,5	17,5
CO	83,0	1414	134,4	34,6	17,0	17,9	17,5
NO	122,9	3000	180,2	64,6	24,4	25,5	25,0
CO ₂	187	4420	304,2	73,0	23,6	21,8	22,7
HCl	190,2	3600	324,5	81,6	19,0	20,7	19,8
Cl ₂	239,5	4500	419,1	93,5	18,8	20,7	19,7
H ₂ O	373,1	9650	647,1	217,5	25,9	25,1	25,5

Die Cederbergsche Formel bewährt sich auch an dem hier benutzten Beobachtungsmaterial sehr gut, wie ein Vergleich der vorletzten und vorvorletzten Kolumne lehrt; im einzelnen seien noch folgende Bemerkungen zu obiger Tabelle gemacht. Die molekulare Verdampfungswärme für NO ist aus den Dampfdruckmessungen von Adwentowski¹ berechnet, doch geben die verschiedenen Messungen derartig schwankende Werte, daß der so erhaltene Wert nur approximativ sein kann; immerhin ist sicher, zumal wenn man den nach Cederberg gewonnenen Wert des Troutonschen Koeffizienten mitberücksichtigt, daß NO einen ganz auffallend hohen Wert $\frac{\lambda}{T_0}$ besitzt oder mit andern Worten eine stark assoziierende Substanz ist. Für Kohlensäure, die bekanntlich gefriert, ehe der Dampfdruck auf Atmosphärendruck gesunken ist, wurden λ und T_0

1) Chem. Zentralblatt 1910, I, S. 1106.

für den flüssigen Zustand aus den Zustandsgleichungen von Frl. Falk (17) berechnet; die Zahlen sind als recht sicher anzusehen; auch hier ist, in Übereinstimmung mit Cederbergs Formel, auf, wenn auch mäßige, Assoziation zu schließen, da der Normalwert des Troutonschen Koeffizienten für den Siedepunkt $T_0 = 187$ nur 20,3 beträgt.

In der Gegend von $T = 1000^\circ$ lassen sich die Gleichgewichte obiger drei Reaktionen durch die Formeln

$$\log K = -\frac{44000}{4,57 T} - 0,70 \text{ (— 1,11)}$$

$$\log K = -\frac{43200}{4,57 T} + 1,08 \text{ (+ 1,60)}$$

$$\log K = -\frac{10200}{4,57 T} + 2,05 \text{ (+ 1,16)}$$

darstellen; die Berechnung nach Formel $I = \sum \nu C$ liefert für die Integrationskonstante I die daneben in Klammern aufgeführten Resultate.

Natürlich darf man nicht von einer zahlenmäßigen Übereinstimmung sprechen, und eine solche war, dem ganzen Charakter der Näherungsformel entsprechend, auch von vornherein nicht zu erwarten; wenn man aber derartige Gleichgewichte aus thermochemischen Daten berechnen will, so ist es natürlich von hohem Werte, daß man nunmehr einen einfachen Weg besitzt, um sich über die früher ganz unbestimmte Integrationskonstante I wenigstens dem Vorzeichen und der ungefähren Größe nach zu orientieren, und das leistet, wie obige Beispiele zeigen, die Näherungsformel. — Für die Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffbildung liegen die Verhältnisse, wie man sich leicht überzeugen kann (vgl. 25), ganz analog wie bei der Chlorwasserstoffbildung.

Folgende Bemerkungen mögen das Wesen unserer Näherungsformel veranschaulichen. Bei der ersten der drei S. 116 aufgeführten Reaktionen bedingt der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung stehende Wasserstoff mit seinem ungewöhnlich kleinen Werte der chemischen Konstanten, daß die Integrationskonstante I negativ wird. Bei der zweiten Reaktion befinden sich links zwei Mole des stark assoziierenden NO , infolgedessen ein stark positiver Wert von I resultiert. Bei der dritten Reaktion schließlich findet das gleiche statt, weil sich links das stark assoziierende Wasser und rechts der Wasserstoff mit seiner kleinen chemischen Konstante befindet.

Die Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und Troutonschen Koeffizient sind also unverkennbar und können mit Vorteil benutzt werden. Wir dürfen aber nicht aus dem Auge verlieren, daß es sich nur um annähernd gültige Gleichungen handelt. Die exakte Behandlung des Problems, die auf der Verwendung der spezifischen Wärme der Gase bis zu sehr tiefen Temperaturen herab beruht, werden wir im Kap. XIII und XIV kennen lernen, aber zugleich sehen, daß jene spezifischen Wärmen zurzeit noch dem Experimente meistens unzugänglich sind. Dies ist der Grund, warum ich der Besprechung der Näherungsformel einen größeren Raum widmen zu müssen glaubte.

Verbindungen, wie z. B. NO, die sich unter starker Wärmeabsorption ohne Änderung der Molekülzahl bilden, werden beständig erst bei hohen Temperaturen; es gilt hier allgemein

$$\log K' = -\frac{Q'}{4,57 T} + \Sigma \nu C;$$

diese Gleichung läßt erkennen, daß, solange Q' groß ist gegen $4,57 T$, nur ein kleiner Prozentsatz der betreffenden Verbindung im Gleichgewicht existenzfähig ist, da ja $\Sigma \nu C$ auch in extremen Fällen wenig größer als 1, in der Regel wegen der annähernden Gleichheit der C -Werte sogar kleiner als 1 sein wird.

Ein weiteres Beispiel für den gleichen Fall ist die Bildung des Acetylens aus Wasserstoff und festem Kohlenstoff im Sinne der Gleichung



die ebenso wie die Bildung des Stickoxyds unter starker Wärmeabsorption erfolgt; dementsprechend bildet sich Acetylen erst bei sehr hoher Temperatur aus den Komponenten und auch hier nur in minimalen Mengen (vgl. v. Wartenberg 6).

Unter sehr starker Wärmeentwicklung bildet sich die Kohlensäure aus festem Kohlenstoff und Sauerstoff



(bezogen auf Graphit); die maximale Arbeit beträgt hier, wenn die gebildete CO_2 gleichen Partialdruck besitzt wie der reagierende Sauerstoff,

$$A = 4,571 T \log K'.$$

Die Berechnung der Affinität bot hier schon aus dem Grunde das größte Interesse, weil man doch wissen möchte, welche maximale Arbeit diese Reaktion, die uns den größten Teil unserer Maschinen treibt, entwickeln kann; einen Weg hierzu habe ich

schon in der ersten Auflage meines Lehrbuchs (1893) angegeben; wenn man nämlich einerseits das Gleichgewicht der Reaktion



und andererseits das Gleichgewicht der Reaktion



kennt, so kann man aus (b) und (c) das Gleichgewicht der Reaktion (a) und somit auch ihre Affinität ermitteln.

Die Ausführung dieser Rechnung¹ lehrte, daß A und Q' hier nur äußerst wenig verschieden sind; das gleiche Resultat liefert uns unmittelbar unsere Näherungsformel, direkt angewandt auf Reaktion (a):

$$A = Q' + 4,57 T(2,8 - 3,2),$$

indem der zweite Summand neben Q' verschwindend klein ist.²

Betrachten wir nunmehr den Fall, daß mit der Reaktion eine Änderung der Molenzahlen der gasförmigen Komponenten erfolgt; das klassische Beispiel hierfür sind die Dissoziationserscheinungen. In diesem Falle ist die Summe der beiden letzten Glieder von Formel (92) eine positive und zumal bei höheren Temperaturen nicht unbeträchtliche Größe, und so erklärt es sich, daß z. B. bei der Reaktion



obwohl sie unter der nicht unbeträchtlichen Wärmeentwicklung von 12500 cal. erfolgt, bereits in der Gegend von $T = 300$ ein ausgesprochenes Dissoziationsgleichgewicht sich einstellt und daß bei wenig höheren Temperaturen $N_2 O_4$ fast quantitativ zerfällt.

Im allgemeinen werden uns die C -Werte hier nicht bekannt sein; z. B. können wir in obigem Falle nicht die S. 111 auseinandergesetzten Methoden einzeln auf die Moleküle NO_2 und $N_2 O_4$ anwenden. Wir erhalten aber eine ziemlich weitgehende Übersicht, wenn wir näherungsweise die C -Werte gleich 3 setzen. Bezeichnen wir mit x den Dissoziationsgrad bei dem Totaldruck P Atm., so folgt

$$\log K' = \log \frac{x^2}{1-x^2} P = - \frac{Q'}{4,57 T} + 1,75 \log T + 3.$$

Im Gegensatz zu den Ansätzen S. 115 und 118 ist hier, wie oben schon angedeutet, der Wert, der zum ersten Term der rechten Seite zu addieren ist, nicht unbeträchtlich und außerdem von entgegengesetztem Vorzeichen, so daß wir im Sinne unserer Formel hier auf wesentlich andere Verhältnisse, nämlich auf ein völliges

1) Nernst, Theoret. Chem. 1. Aufl. S. 545 (1893), 7. Aufl. S. 731 (1913).

2) Analoge Rechnungen für andere Brennstoffe finden sich in der Monographie von Pollitzer.

Versagen des Prinzips von Berthelot, stoßen müssen, was sich auch quantitativ vollkommen bestätigt. Es wird für

$$x = 0,5 \quad K = \frac{P}{3},$$

so daß wir für die Temperatur, bei der die Dissoziation bis zur Hälfte vorgeschritten ist, den Ausdruck erhalten

$$T_1 = \frac{Q'}{4,57 (\log 3 + 1,75 \log T_1 + 3 - \log P)}$$

Für ein gegebenes Q' und P ist, da das auf der rechten Seite befindliche Glied $1,75 \log T_1$ sich mit der Temperatur nur langsam ändert, T_1 sehr leicht durch Probieren auszuwerten.

Von Brill (7) und Pollitzer (Monographie S. 102) ist folgende Tabelle berechnet worden:

Tabelle X. Gasdissoziation.

Reaktion	Q'	P	T_1 beob.	T_1 ber.
$2 \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$	12 450	0,65	323	340
$2 \text{HCOOH} = (\text{HCOOH})_2$	14 780	1	410	410
$2 \text{CH}_3\text{COOH} = (\text{CH}_3\text{COOH})_2$	16 600	1	425	450
$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$	18 500	1	480	500
$\text{HBr} + \text{C}_6\text{H}_{10} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{HBr}$	19 400	1	483	525
" " = " "	"	0,1	462	470
$\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4$	21 850	1	623	599

In der folgenden Tabelle sind die T_1 -Werte zusammengestellt, die den danebenstehenden Dissoziationswärmern entsprechen:

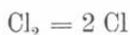
$$Q' = 10\ 000 \quad 20\ 000 \quad 50\ 000 \quad 100\ 000 \quad 200\ 000$$

$$T_1 = 290 \quad 525 \quad 1220 \quad 2350 \quad 4500.$$

Aus dem von mir zuerst gemachten und von v. Wartenberg später bestätigten Befunde, wonach mit Hilfe von Methode 4 (S. 14) sich die Dissoziation



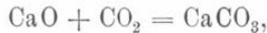
bei 2320° (abs.) und Atmosphärendruck zu ca. 50% ergab, berechnet sich eine Dissoziationswärme von ca. 90 000 cal., während Budde (67) und Bjerrum (73) nach der Explosionsmethode zu Werten von 80 000 bis 120 000 geführt wurden; die von Pier ebenfalls nach letzterer Methode gemessene Dissoziation



führte zur Dissoziationswärme von 113 000 cal., und zwar ergab sich Chlor bei 2610° (abs.) zur Hälfte in die Atome gespalten. Russel † fand bei einer Wiederholung dieser Versuche nach verfeinerten

Methoden kürzlich den nahestehenden Wert von 106000 cal., in hinreichender Übereinstimmung mit den nach der Näherungsformel berechneten Werten. Da nach unseren mit der Explosionsmethode gewonnenen Ergebnissen Sauerstoff und Stickstoff jedenfalls erst bei sehr viel höheren Temperaturen dissoziieren, als die erwähnten Gase, so sind hier entsprechend Werte der Dissoziationswärmen anzunehmen, die weit über 100000 cal. liegen; für Wasserstoff ließ die Explosionsmethode oberhalb 2000° Anzeichen einer beginnenden Dissoziation erkennen (Lummerzheim¹⁾, die unter Berücksichtigung des Umstandes, daß H₂ und natürlich a fortiori H erheblich kleinere *C*-Werte besitzen als 3, zu einer Schätzung der Dissoziationswärme im Betrage von 100000 führen (Näheres hierüber vgl. Kap. XIII).

Auch bei der Dissoziation vieler fester Stoffe, wie z. B. beim Calciumkarbonat,



stoßen wir auf den Fall, daß auf der linken Seite der Reaktionsgleichung ein Mol eines Gases sich mehr befindet als auf der rechten, so daß im Sinne unserer Näherungsformel diese Reaktionen eine gewisse Analogie zu den oben betrachteten Dissoziationserscheinungen aufweisen müssen. In der Tat wird für den Fall der Dissoziation des Calciumkarbonats oder ähnlicher Vorgänge obige Gleichung, indem wir für CO₂ *C* = 3,2 setzen,

$$\log p = -\frac{Q'}{4,571 T} + 1,75 \log T + 3,2$$

oder, wenn wir die Temperatur *T*₁ berechnen wollen, bei der der Dissoziationsdruck eine Atmosphäre wird,

$$(94a) \quad \dots \frac{Q'}{T_1} = 4,57 (1,75 \log T_1 + 3,2).$$

Für Werte von *T*, die in der Gegend von 250 bis 350 liegen, wird annähernd, da log *T* sich mit der Temperatur immerhin nur langsam ändert,

$$4,57 (1,75 \log T_1 + 3,2) = \text{ca. } 34$$

und somit

$$T_1 = \frac{Q'}{34}.$$

Diese Regel ist in der Tat empirisch von Le Chatelier und Matignon gefunden worden, die für die Sublimation und Dissoziation fester Körper den Satz aufstellten:

1) Die Ergebnisse von Russell† und von Lummerzheim konnten noch nicht veröffentlicht werden.

$$(94b) \dots\dots\dots \frac{Q'}{T_1} = \text{ca. } 33;$$

unsere Näherungsformel bestätigt nicht nur innerhalb gewisser Grenzen diesen empirischen Befund, sondern sie präzisiert und erweitert ihn nach vielen Richtungen:

1. Der empirische Zahlenwert von 33 hat nunmehr eine einfache theoretische Bedeutung gewonnen und zugleich ist ein deutlicher Einfluß der Temperatur zu erwarten; folgende Tabelle von Brill (7) zeigt uns die Überlegenheit unserer neuen Formulierung der Regel von Le Chatelier-Matignon.

Tabelle XI. Dissoziation fester Stoffe.¹

Substanz	Q'	T_1 (ber. nach 94b)	T_1 (ber. nach 94a)	T_1 (beob.)
Ag_2CO_3	20060	627	548	498
PbCO_3	22580	706	610	575
MnCO_3	23500	741	632	ca. 600
CaCO_3	42520	1329	1091	1098
SrCO_3	55770	1743	1403	1428

2. Bei extrem hohen und bei extrem tiefen Temperaturen ist im Sinne unserer Näherungsformel ein weitgehendes Versagen jener rein empirischen Regel zu erwarten; von Winternitz (98a) sind zwei derartige, besonders prägnante Fälle berechnet worden, nämlich der Sublimationsdruck des festen Wolframs und derjenige des festen Wasserstoffs.

Im ersteren Falle wird

$$\frac{Q'}{T_1} = \frac{209000}{5100} = 41,$$

während die Näherungsformel dafür

$$(1,75 \log T_1 + 3) 4,57 = 42$$

ergibt; im zweiten Falle wird

$$\frac{Q'}{T_1} = \frac{279}{19} = 15,$$

während die Näherungsformel

$$(1,75 \log T_1 + 1,6) 4,57 = 18$$

liefert. Vom „Normalwert“ 33 entfernen sich beide Werte sehr stark und zwar, wie vorhergesehen, im entgegengesetzten Sinne;

1) In meiner Silliman lecture (1907) ist die entsprechende Tabelle S. 109 durch ein Versehen vollkommen entstellt; die erläuternden Bemerkungen dazu sind von anderer Seite bei der Korrektur hinzugefügt worden und können irreführen.

unsere Näherungsformel hingegen gibt in beiden Fällen wenigstens einigermaßen gute Übereinstimmung. — Übrigens ist in beiden Fällen die Sicherheit des beobachteten Wertes ebenfalls nur mäßig.

3. Schließlich ist die besprochene Gesetzmäßigkeit nunmehr einer großen Erweiterung fähig; derartige Regeln können wir nämlich für jede Reaktion aufstellen, bei welcher die Zahl der gasförmigen Mole auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung verschieden ist. Bereits die Gleichung S. 121 liefert uns für die Spaltung eines Gasmoleküls in zwei neue eine entsprechende Regel, wenn wir darin $P=1$ setzen, und Tabelle X bekräftigt sie. Wir wollen hier von der Aufstellung weiterer solcher Regeln absehen, weil im gegebenen Falle die direkte Anwendung unserer Näherungsformel schon wegen der größeren Genauigkeit vorzuziehen sein wird. —

Als letztes Beispiel betrachten wir den Fall, daß bei der Dissoziation eines festen Körpers mehrere Gase entstehen.

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



erfolgt, nimmt Formel (92) die Gestalt an ($P=1$)

$$\frac{Q'}{T_1} = 2,5 \cdot 4,57 (1,75 \log T + 3),$$

d. h. es gilt, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, auch nicht annähernd die Gleichung (94b) S. 123; so erklärt sich denn auch, was für Thomsen noch unbegreiflich sein mußte (Pollitzer S. 118), nunmehr sehr einfach die Tatsache, daß trotz größerer Bildungswärme die Nitrate bei tieferer Temperatur dissoziieren als die Carbonate.

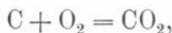
Einen ähnlichen Fall hat Bodenstein¹ kürzlich behandelt; die Reduktion des Zinkoxyds durch Kohlenstoff geht bei annähernd der gleichen Temperatur vor sich, wie die des Kaliumcarbonats durch Kohlenstoff, obwohl im letzteren Falle viel mehr Wärme absorbiert wird als im ersteren; nach unseren Formeln erklärt sich dies einfach dadurch, daß im letzteren Falle erheblich mehr Gasmole frei werden als im ersteren.

Überhaupt gibt uns die Näherungsformel (92) ein sehr gutes allgemeines Bild über das Verhalten heterogener Gleichgewichte, bei denen Gase an der Reaktion teilnehmen; die Abweichungen von Berthelots Prinzip werden um so größer, je stärker sich in der Gleichung

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 1917, S. 103.

$$\log K' = -\frac{Q'}{4,25 T} + \Sigma \nu (1,75 \log T + C)$$

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



ist dieser Einfluß fast verschwindend und hier ist daher die Wärmenentwicklung ein ziemlich genaues Maß der Affinität (vgl. S. 120). In einer Reaktion, wie z. B.



woselbst auf der rechten Seite der Gleichung ein gasförmiges Molekül mehr vorhanden ist als auf der linken, kann bei höheren Temperaturen die Reaktion mit großer chemischer Kraft endotherm verlaufen, und noch viel mehr gilt dies für Reaktionen, wie z. B.



bei denen die Zahl der von dem festen Kondensat abgespaltenen gasförmigen Moleküle noch größer ist.

6. Näherungsformel von Cederberg. In einer sehr interessanten und bemerkenswerten Arbeit stellt J. W. Cederberg¹ eine etwas andere Näherungsformel auf, als die oben von mir abgeleitete und benutzte. An Stelle meiner angenäherten Dampfdruckformel

$$(95) \quad \log p = -\frac{\lambda_0}{4,57 T} + 1,75 \log T - \frac{\varepsilon}{4,57} T + C$$

setzt er

$$(96) \quad \log p = -\frac{\lambda_0}{4,57 T} + 2,5 \log T - \frac{\varepsilon}{4,57} T^{3/4} + \log \pi_0;$$

eine Anzahl Beispiele zeigt, daß in der Tat auch diese letztere Formel unter Umständen über ein außerordentlich weites Temperaturintervall die Messungen ganz vortrefflich wiedergibt.

Für die Verdampfungswärme folgt in beiden Fällen

$$(97) \quad \lambda = (\lambda_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right);$$

$$(98) \quad \lambda = (\lambda_0 + 5,0 T - \frac{3}{4} \varepsilon T^{3/4}) \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right).$$

Was zunächst den Ersatz des von mir empirisch als beste Näherung ausgewerteten Koeffizienten 1,75 durch den theoretischen Wert 2,5 anlangt, so muß ich betonen, daß nicht unbedingt, wie Herr Cederberg S. 22 ausführt, hierin ein praktischer Fortschritt zu erblicken ist (vgl. auch S. 109). In keinem Falle ist bisher die

1) Dissertation Upsala 1916: „Thermodyn. Berechnung chem. Affinitäten.“

Näherungsformel bei derartig tiefen Temperaturen angewandt worden, daß man zur Benutzung des theoretischen Zahlenkoeffizienten gezwungen gewesen wäre, und es wäre daher sehr wohl möglich, daß in dem Gebiete, für welches die Näherungsformel der Natur der Sache nach bestimmt ist, mein empirisch gefundener Koeffizient vorzuziehen ist. Übrigens wurde übersehen, daß die theoretische Begründung des Koeffizienten 2,5 zuerst von mir gegeben wurde (vgl. S. 102), nachdem ich die beiden allgemeinen Sätze aufgestellt hatte:

1. Konvergenz des Kondensats: $\lim C_p = 0$ für $T = 0$;
2. Konvergenz des gesättigten Dampfes: $\lim C_p = \frac{5}{2} R$ für $T = 0$.

Die Integrationskonstante C setzt Cederberg

$$C = \log \pi_0,$$

während ich dafür die Näherungsformeln (vgl. S. 111)

$$(90) \quad \dots \quad C \sim 1,1 \quad a \sim 0,14 \frac{\lambda}{T_0}$$

gegeben hatte.

Herr Cederberg scheint (vgl. S. 25) diesem Ansätze eine tiefere theoretische Bedeutung zuzuschreiben, weil er diese Beziehung daselbst als „äußerst wichtig“ bezeichnet; es läßt sich aber leicht durch eine Dimensionsbetrachtung zeigen, daß der Cederbergsche Ansatz — unbeschadet seiner an sich möglichen praktischen Brauchbarkeit — unmöglich im Wesen der Sache begründet sein kann.

Vereinfachen wir uns die Dampfdruckformel von Cederberg für tiefe Temperaturen, so wird nämlich

$$\log \frac{p}{\pi_0 T^{2,5}} = - \frac{\lambda_0}{4,57 T};$$

auf der rechten Seite der Gleichung steht eine reine, d. h. dimensionslose Zahl $\left[\frac{\text{Energie}}{\text{Energie}} \right]$; also muß auch die linke Seite von den gewählten Maßeinheiten unabhängig sein, was nur möglich ist, wenn hinter dem Logarithmus eine dimensionslose Größe sich befindet; der Umstand, daß der Cederbergsche Ansatz dieser Bedingung nicht entspricht, raubt ihm jeden tieferen theoretischen Sinn. Die exakte Berechnung von C , die wir im Kapitel XIII kennen lernen werden, genügt natürlich jener Bedingung.

Selbstverständlich darf man auch hinter den beiden von mir empirisch gefundenen Beziehungen (90) nichts mehr als empirische Regelmäßigkeiten suchen und ist auch nie von mir gesucht worden.

Und so richtet sich, um es zu wiederholen, diese Kritik zunächst auch lediglich gegen die theoretische Begründung, keineswegs gegen die Nützlichkeit der Regel von Cederberg, wenn ich allerdings auch hier gewisse Bedenken habe. Da wir bei Berechnung von Dampfdruckkurven noch lange Zeit und vielleicht für immer auf die Benutzung streng theoretischer Formeln meistens werden verzichten müssen, so behalten empirische Regelmäßigkeiten große Wichtigkeit und es scheint daher nützlich, sowohl Cederbergs wie meine Dampfdruckformel weiter zu verfolgen und ihre Brauchbarkeit miteinander zu vergleichen, um womöglich durch weitere Ausgestaltung zu noch besseren Formeln zu gelangen.

Die Berechnung chemischer Affinitäten kann natürlich unter Benutzung der Cederbergschen Formel ganz analog erfolgen, wie wir es im vorhergehenden unter Benutzung der meinigen getan haben; hier sei daher nur nochmals auf die sehr interessanten Ergebnisse verwiesen, zu denen Cederberg in seiner wichtigen Studie gelangt ist.

Kapitel XII.

Einige spezielle Anwendungen des Wärmesatzes und der daraus abgeleiteten Näherungsformel.

Während wir in den vorangehenden Kapiteln eine Anzahl Anwendungen unserer Formeln mehr im Hinblick auf ihre systematische Begründung besprochen haben, wollen wir nunmehr eine weitere Anzahl Beispiele besprechen, die an sich ein gewisses Interesse beanspruchen dürften und nur nebenbei weiteres Material zur Sicherstellung unserer Betrachtungen liefern werden.

1. Ermittlung von thermochemischen Daten durch Anwendung des Wärmesatzes auf kondensierte Systeme. Die Fundamentalgleichung des zweiten Wärmesatzes

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

ist, besonders in der Anwendung auf galvanische Elemente,

$$EF - U = TF \frac{dE}{dT}$$

wiederholt zur Bestimmung thermochemischer Größen benutzt worden; nur muß $\frac{dA}{dT}$ oder speziell im letzteren Falle der Temperaturkoeffizient des galvanischen Elementes mit großer Genauigkeit bestimmt werden, was häufig nur im beschränkten Maße möglich ist.