

Ueber die Principien der Thermochemie und ihre Anwendung.

(Mit besonderer Berücksichtigung von Berthelot's „Essai de mécanique chimique“.)

Von

B. Rathke.



§ 1. Die Thermochemie beruht auf zwei Principien. Das erste von ihnen besagt: Die durch einen chemischen Process erzeugte Wärme ist ein Maass für die Summe der Verwandtschaften, welche in demselben gebunden und gelöst werden; wobei die ersteren mit positivem, die letzteren mit negativem Vorzeichen einzuführen sind. Vorausgesetzt ist dabei, dass der Wärmeeffect begleitender physikalischer Vorgänge, als nicht unmittelbar den chemischen Anziehungen entstammend, von der beobachteten Gesamtwärme in Abzug gebracht werde; (es soll dieser Punkt weiterhin näher besprochen werden). — Dieses erste Princip folgt unmittelbar aus dem Princip von der Erhaltung der Energie, welches aussagt, dass in einem gegen die Aussenwelt abgeschlossenen System die Summe von potentieller und kinetischer Energie unveränderlich ist. Wird potentielle Energie in Gestalt nach Befriedigung strebender chemischer Anziehungskräfte aufgezehrt, indem diese Befriedigung finden, so muss gleichzeitig dafür ein Aequivalent an kinetischer Energie, d. i. an Wärme gewonnen werden. Für den, welcher den Satz von der Erhaltung der Energie als ein allgemeines Naturgesetz anerkennt, bedarf daher dieses erste Princip der Thermochemie weder einer Bestätigung durch die Erfahrung, noch auch kann es durch scheinbar widersprechende Erfahrungen umgestossen werden; vielmehr kann ein solcher Widerspruch nur auf einer irrthümlichen Auffassung der letzteren beruhen und ist dieselbe dann zu berichtigen.

§ 2. Offenbar nämlich ist es durch dieses erste Princip noch keineswegs ausgeschlossen, dass auch chemische Veränderungen unter Wärmeverbrauch vorkommen könnten; es wäre dann nur zu schliessen, dass stärkere Verwandtschaften durch schwächere besiegt worden sind — was zwar zunächst paradox klingt, aber unter besonderen Umständen doch geschehen könnte und, wie weiter gezeigt werden

soll, in der That zuweilen geschieht. Seinen praktischen Werth erhält nun jenes Princip durch die Erfahrung, dass in der That unter den chemischen Combinationen, welche innerhalb eines gegebenen Systems möglich sind, diejenige begünstigt wird, welche die meiste Wärme entwickelt. Dass in unzähligen Fällen der Verlauf der Reactionen diese Regel bestätigt, und dass man daher, wenn die in Betracht kommenden „Wärmetönungen“ bekannt sind, meist auf Grund derselben mit grösserer oder geringerer Bestimmtheit die Umsetzung vorauszusagen vermag, die irgend welche einander begegnende Substanzen erfahren werden — das ist so allbekannt, dass es überflüssig wäre, hier Beispiele dafür anführen zu wollen. Keineswegs klar aber ist es bisher, ob hier eine blosser Regel oder ob ein strenge und ausnahmslos gültiges Naturgesetz vorliegt, ob also jene Erfahrung als ein sicherer Erwerb der Wissenschaft geborgen und in einem unanfechtbaren zweiten Princip niedergelegt werden kann, welches dem ersten an die Seite zu stellen wäre und mit ihm zusammen die feste Grundlage der Thermochemie bildete.

Es wäre mit den Thatsachen nicht im Einklang, wollten wir einfach den Satz aufstellen: Innerhalb eines gegebenen Systems vollzieht sich stets diejenige Combination, welche die meiste Wärme entwickelt. Diesem Satz widerstreiten unter Anderem die Erscheinungen der Dissociation; nach ihm müsste man z. B. erwarten, dass Ammoniak und Chlorwasserstoff, bei welcher Temperatur immer zusammentreffend, sich vollständig mit einander vereinigen, weil dadurch die grösstmögliche Wärme entwickelt wird, während bekanntlich bei erhöhter Temperatur wegen der Dissociation des Salmiaks nur eine partielle Vereinigung stattfindet. Ihm widerstreiten ferner alle chemischen Umsetzungen, welche eine Wärmebindung zur Folge haben; z. B. die Abkühlung, unter welcher Lösungen von schwefelsaurem Kali und von Salpetersäure sich vermischen.

Sehr viel weniger behauptet der von J. Thomsen*) 1853 aufgestellte Satz:

I. „Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet.“

Denn er fordert nicht die grösstmögliche, sondern nur überhaupt eine Wärmeentwicklung, und er macht ferner die ganz nothwendige Einschränkung der rein chemischen Natur des Processes. Aehnlich das von Berthelot aufgestellte „Princip der grössten Arbeit“ (principe du travail maximum), wie er es nennt, welches indess, wenigstens in ersterer Beziehung, mehr aussagt, als der Thomsensche Satz:

*) Poggendorff's Annalen 1853; daraus wieder abgedruckt: Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1873.

II. „Jede chemische Veränderung, welche sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt nach Erzeugung (tend vers la production) desjenigen Körpers oder desjenigen Systems von Körpern, welche die meiste Wärme entwickeln.“

§ 3. Berthelot hat das grosse Verdienst, als der Erste in eine ernsthafte Discussion derjenigen Erscheinungen eingetreten zu sein, welche mit diesem Princip nicht in Einklang zu stehen scheinen. Seine viele Jahre hindurch fortgesetzten und in einer langen Reihe von Abhandlungen mitgetheilten Untersuchungen hat er neuerdings in einem grossen Werke: *Essai de mécanique chimique, fondée sur la thermo-chimie* (1879) zusammengefasst, dessen erster Theil die experimentellen Methoden der Calorimetrie und eine Zusammenstellung der von ihm und Anderen ermittelten numerischen Resultate enthält, während der zweite einer systematischen Besprechung der wichtigsten Klassen chemischer Reactionen gewidmet ist und den Nachweis versucht, dass diese sämmtlich auf das Princip der grössten Arbeit sich zurückführen lassen, wenn man nur gleichzeitig dem höheren oder geringeren Grade von Beständigkeit Rechnung trägt, welcher unter den jeweils obwaltenden Umständen den einzelnen Verbindungen zukommt. Ich glaube nun freilich, dass die Deutungen, welche der Verfasser für die Reactionen giebt, einer genaueren Prüfung nicht immer Stich halten, und dass in Folge dessen auch das theoretische Gesamt-Resultat sehr anfechtbar ist, wie denn auch Berthelot sein Werk nur als einen Versuch bezeichnet, „dessen Lücken und Unvollkommenheiten er sich nicht verhehle.“ Wie dem auch sei, jedenfalls ist es ein nicht zu unterschätzendes Verdienst, die Fragen, um die es sich hier handelt, präcisirt und eine von einheitlichen Principien ausgehende Lösung versucht zu haben. Denn es ist dadurch der Boden für die weitere Discussion abgegrenzt und vorbereitet, welche dazu führen muss, dass Unhaltbares durch besser Begründetes ersetzt werden, das Richtige aber den bisher noch zulässigen Zweifeln gegenüber sich bewähren wird.

Wenn ich in dem Folgenden die wesentlichen Gesichtspunkte von Berthelots System einer Besprechung unterziehe, so mag dieses Unternehmen auch durch den Wunsch gerechtfertigt sein, das Werk des französischen Gelehrten, durch welches seine Untersuchungen bequemer als bisher zugänglich geworden sind, das aber immer noch durch seinen bedeutenden Umfang*) manchen Leser abschrecken möchte, auch

*) Derselbe hätte sich freilich durch sorgfältigere Uebersetzung und Vermeidung vielfacher Wiederholungen wohl noch bedeutend einschränken lassen, ohne der Klarheit der Darstellung Eintrag zu thun.

den deutschen Chemikern näher zu bringen und um der Reichhaltigkeit und besonderen Wichtigkeit seines Inhalts willen ihrer Beachtung angelegentlich zu empfehlen.

Der Sinn des „Princips der grössten Arbeit“ ist durch seinen Wortlaut keineswegs ohne Weiteres klar. Es fragt sich zunächst: ist das „Streben“ immer von Erfolg begleitet? Diese Frage muss entschieden verneint werden. Wenn Schwefel durch Sauerstoffgas verbrannt wird, so bildet sich bekanntlich das Anhydrid der schwefligen und nicht der Schwefelsäure, obgleich letzterem eine viel bedeutendere Wärmeentwicklung entspricht

$$(S, O^2) = 69,1^*)$$

$$(S, O^3) = 103,0.$$

Bei Einleiten von Chlorgas in Kalilauge sind die beiden Reactionen möglich:



In der Kälte vollzieht sich nur die erstere von ihnen, trotz ihrer geringeren Wärmetönung. Und auch die zweite Combination, welche erst bei erhöhter Temperatur eintritt, stellt noch nicht diejenige Gruppierung der Atome dar, durch welche die höchste mögliche Wärmeentwicklung erreicht wird, denn der Zerfall von KClO^3 in KCl und 3O , welcher erst in beginnender Glühhitze stattfindet, entwickelt noch weitere 11,0. — Die Ursache davon, dass die Umsetzung zunächst bei der Bildung des unterchlorigsauren Kalis stehen bleibt, erblickt Berthelot mit Recht in dem Umstande, dass zu letzterer ein blosser Austausch von Atom gegen Atom (H gegen Cl) erforderlich ist, dass also „der Typus erhalten bleibt“; und er weist darauf hin, dass diese Erhaltung des Typus überhaupt, und besonders in der organischen Chemie, eine wichtige Rolle spielt, indem sie zugleich mit dem Princip der grössten Arbeit über den Verlauf der Reaction entscheidet. In der That kommt dieses Princip häufig nur insoweit zur Geltung, als die Erhaltung des Typus es gestattet.

Also nur insofern keine Widerstände zu überwinden sind oder insofern diese durch eine gewaltsamere Reaction wirklich überwunden werden, führt die chemische Veränderung zu derjenigen Gruppierung der Atome, von welcher aus eine weitere Wärmeentwicklung durch nochmaligen Wechsel nicht mehr möglich ist. Nur so soll Satz II verstanden werden. — Wenn somit nicht immer die grösst mögliche

*) Um kleinere Zahlen zu erhalten, ist die Anzahl der Wärmeeinheiten immer durch 1000 dividirt. — Ich benutze durchweg die von Berthelot benutzten Zahlen, um bei der Argumentation von gemeinsamer Basis mit ihm auszugehen. Die von ihm zuletzt angenommenen Zahlen weichen von den Thomsen'schen nicht erheblich ab.

Wärmemenge entwickelt wird, so verlangt das Princip mindestens, dass ausnahmslos durch eine Reaction doch überhaupt Wärme entwickelt und jedenfalls, dass niemals Wärme verbraucht werde — es sei denn, dass eine fremde Energie den Energieverbrauch compensirend eintrete.

§ 4. Dieses aber ist die zweite und schwierigere Frage: welcher Art kann die „fremde Energie“ sein, durch deren Beihülfe solche chemische Veränderungen ermöglicht werden, die nicht mit einer Wärmeentwicklung, sondern mit einem Wärmeverbrauch einhergehen?

Dass mechanische Energie (Bewegung oder Druck) unmittelbar, ohne das Medium einer durch sie bewirkten Erhitzung, chemische Reactionen erzwingen könnte, davon ist kein Beispiel bekannt. — Das Licht vermag solche compensirende Energie zu liefern, wie denn z. B. das nur unter der Wirkung des Lichtes fortschreitende Wachstum der grünen Pflanzen auf einer Zerlegung von Kohlensäure und Wasser und Assimilirung ihrer Elemente beruht. Durch diesen Process wird brennbare Substanz und damit potentielle Energie gewonnen, für welche die Verbrennungswärme der Pflanze, durch die Wasser und Kohlensäure zurückgebildet werden, ein Maass bietet. Für dieselbe muss eine äquivalente Menge von kinetischer Energie aufgeopfert worden sein, welche eben die Schwingungen des Sonnenlichtes dargeboten haben. — Elektrische Spannung vermag ebenfalls thermonegative Prozesse zu bewirken. Ein solcher ist z. B. die Umwandlung gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon; die Reaction $3 O^2 = 2 O^3$ entspricht einer Wärmebindung von 59,2. Besonders leicht aber liefert der elektrische Strom die Energie, welche erforderlich ist zur Ueberwindung chemischer Affinitäten; und zwar ist es vollkommen gleichgültig, durch welches Mittel der Strom erzeugt ist, ob durch mechanische Kraft, durch Wärme oder durch Anwendung chemischer Spannkkräfte. — Ferner und ganz besonders kann die zur Ueberwindung chemischer Affinitäten erforderliche Energie (nicht nur mittelst vorgängiger Erzeugung eines galvanischen Stromes, sondern auch direkt) dargeboten werden durch die Befriedigung stärkerer chemischer Affinitäten zwischen irgend welchen anderen Substanzen. Mit anderen Worten: solche Reactionen, welche einen Wärmeverbrauch zur Folge haben, können dadurch verwirklicht werden, dass man sie verknüpft mit einer anderen Reaction welche Wärme erzeugt, und zwar mehr Wärme, als jene verbraucht, so dass die Summe positiv wird. So wird die Umsetzung*)

*) Alle Substanzen in dem Zustande genommen, welcher ihnen bei gewöhnlicher Temperatur zukommt, HCl und HJ in verdünnter wässriger Lösung.



die ihrer negativen Wärmebindung wegen für sich allein nicht ausführbar ist, dadurch möglich gemacht, dass man sie verbindet mit der Umsetzung

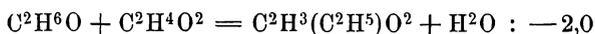


Die Addition beider Gleichungen ergibt:



In Worten: Chlorsilber kann in Jodsilber umgewandelt werden, wenn gleichzeitig Jodwasserstoff zu Chlorwasserstoff wird, weil die negative Wärmebindung des ersten Processes durch die positive des zweiten mehr als compensirt wird.

Hier muss ich Verwahrung einlegen gegen die Art, in welcher Berthelot solche Compensationen für möglich hält und in Rechnung bringt. Für die Bildung des Essigäthers aus Essigsäure und Alkohol, bei Anwesenheit eines grossen Ueberschusses von Alkohol, giebt er folgende Zahlen:



Lösung des Essigäthers in Alkohol : -0,1

Lösung des Wassers in Alkohol : +0,3

Summe -1,8.

Die Reaction würde also Wärme binden, und demgemäss tritt sie (bei gewöhnlicher Temperatur) nicht ein. Wohl aber vollzieht sie sich leicht, wenn in die Mischung von Essigsäure und Alkohol Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird. Berthelot giebt dafür folgende Erklärung. Die Auflösung von HCl in dem überschüssigen Alkohol entwickelt +17,4, die schliessliche Summe ist also

$$-1,8 + 17,4 = +15,6$$

und die Reaction ist somit thermisch möglich. — Diese Argumentation ist offenbar ganz unzulässig, denn die Absorption des Chlorwasserstoffs in Alkohol tritt gar nicht als ein organisches Glied in den Complex der Reactionen ein, sondern läuft ganz äusserlich neben denselben her. Es ist auch gar nicht einzusehen, weshalb auf ein Molecül Alkohol gerade ein Molecül Chlorwasserstoff in Rechnung gestellt wird und nicht eine beliebig grosse Anzahl von Molecülen, was mit ganz dem gleichen Rechte geschehen dürfte. Man würde dann jede thermonegative Reaction in eine thermopositive verwandeln und dadurch möglich machen (z. B. Gold in Chlorwasserstoffsäure auflösen) können, indem man in die wässrige Flüssigkeit, in welcher sie vor sich gehen soll, so lange Chlorwasserstoffgas einleitete, bis die nöthigen Calorieen gewonnen wären. — Die compensirende Energie ist in obigem Beispiel offenbar zu suchen in der Vereinigung des durch die Reaction erzeugten Wassers mit Chlorwasserstoff, welche mit ungefähr 11,6 (so viel Wärme entwickelt die Bildung von $\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$) zu berechnen ist.

§ 5. Die ergänzende Energie kann endlich geliefert werden durch Wärmezufuhr: calorische Energie. Das geschieht ganz besonders bei der Dissociation. Wird eine chemische Verbindung durch blosse Temperaturerhöhung gespalten, so muss ein Theil der von der äusseren Wärmequelle zugeführten Wärme als solche verschwinden und in potentielle Energie (chemische Spannkraft) verwandelt werden

— soviel Wärme nämlich, als erzeugt wird, wenn die Spaltungsproducte bei der gleichen (oder einer unmerklich niedrigeren) Temperatur sich wieder vereinigen.

Es entsteht nun aber die Frage: kann diese calorische Energie auch den reagirenden Substanzen selbst entnommen werden? Es liege ein von der Aussenwelt vollkommen abgeschlossenes System vor, bestehend aus zwei Massen von verschiedener Natur; angenommen diese reagirten nach ihrer Vermischung unter Wärmeverbrauch auf einander, so muss Abkühlung eintreten, indem ein Theil ihrer Eigenwärme in chemische Spannkraft verwandelt wird. Man würde diese Eigenwärme kaum mehr als „fremde Energie“ bezeichnen können. Entschlösse man sich aber dazu, so wurde damit zugleich das Princip II allen Inhalt verlieren; es würde dann etwa aussagen: Eine in einem geschlossenen System vor sich gehende Veränderung kann mehr oder weniger Wärme erzeugen oder auch verbrauchen.

Die ganze Frage, wenn nicht nach der Wahrheit, so doch nach der absoluten Gültigkeit des Princips, spitzt sich also zu der Frage zu: Kommen chemische Processe vor, welche unmittelbar*) zu einer Abkühlung führen? finden also Ausnahmen von dem Thomsen'schen Princip (I) statt?

Berthelot verneint diese Frage. Es können allerdings sehr viele Beispiele dafür angeführt werden, dass während einer Umsetzung Abkühlung stattfindet. Häufig ist es möglich, diese Erscheinung auf physikalische Veränderungen zurückzuführen, welche Wärme binden, besonders auf die Schmelzung (z. B. von Eis) oder Auflösung fester Körper oder auf die Entwicklung von Gasen, welche Aenderungen des Aggregatzustandes eben in dem genannten Sinne wirken. Freilich ist es nicht immer leicht, noch in sicherer Weise möglich, den Theil des Wärmeeffectes, welcher von physikalischen Ursachen herrührt, zu scheiden von demjenigen, welcher der reinen chemischen Reaction entstammt. — In anderen Fällen zieht Berthelot secundäre chemische Processe zur Erklärung heran, welche der Hauptreaction vor- aufgehen oder folgen und deren positiven Wärmeeffect in einen negativen verkehren, indem sie ihrerseits Wärme verbrauchen. Eine grosse Rolle spielen hier besonders die Dissociationen und die freiwilligen Spaltungen (beispielsweise von HKSO^4 in K^2SO^4 und H^2SO^4). So kommt der Verfasser zu dem Resultat, dass überall da, wo zunächst ein Widerspruch gegen das Princip vorzuliegen scheint, bei richtiger Betrachtung und bei genügender Kenntniss der thermischen Constanten nicht nur dieser Widerspruch sich auflöst, sondern sogar eben auf Grund des Princips der

*) Dass es auf das Wort „unmittelbar“ besonders ankommt, wird sogleich deutlich werden.

numerische Werth der Wärmeabsorption mit befriedigender Genauigkeit vorausgesagt werden kann. Es muss indess bemerkt werden, dass nicht selten diese numerische Uebereinstimmung weniger aus an sich wohlbegründeten Annahmen sich ergibt, als vielmehr dadurch erzielt wird, dass diese Annahmen (z. B. der Zersetzungsgrad einer Verbindung) aus dem Resultat rückwärts berechnet werden.

Ich erkenne achtungsvoll an, dass die Interpretationen, welche Berthelot für eine grosse Zahl chemischer Umsetzungen giebt, nicht nur höchst scharfsinnig sind, sondern auch von festen Gesichtspunkten und einheitlichen, zu einem System verknüpften Anschauungen ausgehen. Gleichwohl kann ich mich der Ansicht nicht verschliessen und werde sie in dem Folgenden zu begründen suchen, dass manche der aufgestellten Hypothesen, unbewiesen und zum Theil unbeweisbar, zu gewagt sind, als dass sie um ihrer selbst willen Glauben finden könnten. Es scheint mir, dass diese Annahmen oft weniger das Princip stützen, als dass sie ihrerseits die Voraussetzung seiner Gültigkeit zu ihrer Rechtfertigung bedürfen.

§ 6. Unter diesen Umständen muss die Frage aufgeworfen werden: ist denn etwa die Allgemeingültigkeit des zweiten Principis (das von dem ersten scharf unterschieden werden muss) a priori evident? Dass dem so sei, ist (ich glaube mich darin nicht zu täuschen) eine unter dem Chemikern sehr verbreitete Illusion. Die Gelehrten, welche sich mit thermochemischen Untersuchungen beschäftigt haben, fanden sicherlich den Muth für ihre mühevollen Arbeiten von Anfang her in der Ueberzeugung, dass jede Veränderung von rein chemischer Natur in der Richtung der grössten Wärmeentwicklung verlaufe; aber sie stiessen bald auf Schwierigkeiten. Thomsen sagt 1873: „Die einfachen Grundsätze der Thermochemie entsprachen in so zahlreichen Fällen den directen Beobachtungen, dass ich stets fest davon überzeugt gewesen bin, dass sie der Wahrheit sehr nahe liegen müssten. Ein fortgesetztes Studium der Phänomene zeigte aber viele Anomalieen“. Letztere hoffte er durch Revision des Zahlenmaterials verschwinden zu sehen. Bei Berthelot ist es nicht ganz klar, ob er das „principe du travail maximum“ als ein Axiom hinstellt oder es nur aus der Gesamtheit der bisherigen Beobachtungen folgert und weiterer Prüfung durch solche unterstellt wissen will, doch scheint er zu ersterer Auffassung hinzuneigen. Al. Naumann*) spricht sogar noch 1879 ohne ein Wort des Zweifels oder der Einschränkung hinzuzufügen den Satz aus: „Chemische Vorgänge, welche mit einer Wärmebindung verknüpft sind, können für sich einzeln nicht stattfinden“.

*) Grundlehren der Chemie.

Dieser Glauben stützt sich in erster Linie auf das Gefühl, dass ein Stoff von stärkerer Affinität niemals durch einen solchen von schwächerer Affinität aus seiner Verbindung könne verdrängt werden. Dieses Gefühl ist ganz trügerisch, wie ihm denn auch die ganz geläufige Vorstellung gegenübersteht, dass eine partielle Verdrängung derart besonders dann eintritt, wenn der Stoff von geringerer Affinität in der grösseren Masse vorhanden ist.

Die Meinung von der Evidenz des zweiten Principis stützt sich aber auch noch auf einen wissenschaftlicheren Grund. Im Anschluss an den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie*) hat die Physik in neuerer Zeit die Lehre ausgebildet, dass in der Natur ein allgemeines Streben zur Degradation (Dissipation) der Energie herrscht. Ich muss es mir versagen, hierauf näher einzugehen, und verweise besonders auf einen populären Aufsatz von Clausius**), in welchem entwickelt wird, dass nur solche Umwandlungen für sich allein vorkommen, durch welche eine wirkungsfähigere Form der Energie in eine weniger wirkungsfähige übergeführt wird (z. B. mechanische Energie in Wärme), während Umwandlungen von entgegengesetzter Richtung immer nur dadurch ermöglicht werden, dass ein compensirender Hilfsprocess der ersteren Art sie begleitet. Nun ist die Erzeugung von Wärme auf Kosten chemischer Spannkraft, d. i. die Entstehung einer chemischen Verbindung unter Wärmeentwicklung allerdings eine Degradation der Energie, und dieser Vorgang kann nicht ohne einen compensirenden Hilfsprocess umgekehrt werden. Es kann nämlich die Verbindung durch Zuführung der bei ihrer Bildung freigewordenen Wärme nur in der Weise wieder gespalten werden, dass man sie auf eine höhere Temperatur bringt, zu welchem Zweck ausser jener Wärme (die als solche verschwindet) noch eine weitere Wärmemenge von einem heisseren Körper hergenommen werden muss, welche dadurch in ihrer Temperatur erniedrigt und damit in ihrer

*) In Rühlmann's „Handbuch der mechanischen Wärmetheorie“ findet sich (II. S. 276) folgender Satz: „Diesen Principien ist in neuerer Zeit ein weiteres zugefügt worden, welches von seinem Entdecker Berthelot das Princip der Maximalarbeit genannt wird, streng genommen jedoch nichts Anderes ist, als eine Consequenz des zweiten Hauptsatzes der m. Wth.“ Es ist das offenbar unzutreffend. Der zweite Hauptsatz handelt nur von Kreisprocessen, d. h. von solchen Processen, bei denen alle Stoffe schliesslich in den ursprünglichen Zustand zurückkehren, wodurch jede chemische Veränderung von vorn herein ausgeschlossen ist. Das Berthelotsche Princip könnte vielmehr nur abgeleitet werden aus dem oben im Text besprochenen Zusatz, welchen man dem zweiten Hauptsatz hinzugefügt hat und dessen allgemeine Gültigkeit ich eben bestreite.

**) Ueber den zweiten Hauptsatz der mech. Wärmetheorie. Ein Vortrag, gehalten in einer allgemeinen Sitzung der 41. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Frankfurt a. M. 1867.

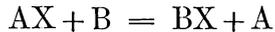
Nutzbarkeit degradirt wird. Aber es muss darauf hingewiesen werden, dass jener Satz von der Degradation der Energie nicht die Stellung einnimmt wie der Satz von der Erhaltung der Energie, sondern vielmehr (so viel ich einzusehen vermag) ein reiner Erfahrungssatz ist, welcher nicht über das Gebiet hinaus ausgedehnt werden darf, innerhalb dessen er gültig gefunden wurde.

§ 7. Das Thomsensche Princip ist also nicht als Theil eines allgemeinen Naturgesetzes a priori evident. Es ist sogar leicht zu zeigen, dass eine strenge Geltung desselben von vorn herein wenig wahrscheinlich ist.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass chemische Processe, welche einen Wärmeverbrauch involviren, dann möglich sind, wenn ihnen Wärme von aussen zugeführt wird. So vereinigt sich der Schwefel, wenn sein Dampf über glühende Kohlen getrieben wird, mit dem Kohlenstoff unter Wärmeverbrauch, wie daraus folgt, dass die Verbrennungswärme (also auch der Energieinhalt) von CS^2 grösser ist, als die von $C + S^2$. Der Zuwachs an Energie ist der äusseren Wärmequelle entnommen worden. Es muss nun aber gleich sein, ob wir diese Wärme während der Reaction wirken lassen oder ob wir sie vor derselben den noch getrennten Materialien zuführen und diese dann mit der dadurch erlangten höheren Temperatur zusammenbringen (vorausgesetzt nur, dass diese unterhalb der Temperatur völliger Zersetzung der zu erzeugenden Substanz liegt). Dann also wird die Wärme dennoch den auf einander wirkenden Substanzen selbst entzogen, und damit hört der Unterschied, den wir bisher gemacht haben, auf. Da nun aber die gewöhnliche Temperatur, bei welcher wir leben, so zu sagen etwas Zufälliges ist und mit dem Wesen der Naturkörper nichts zu thun hat, so ist es nicht denkbar, dass eine ganze Klasse von Vorgängen beschränkt sein sollte auf Temperaturen, welche oberhalb, und zum Theil nur ziemlich wenig oberhalb der uns gewöhnlich umgebenden liegen, und dass solche Vorgänge nicht in einzelnen Fällen auch schon bei der letzteren sich vollziehen sollten.

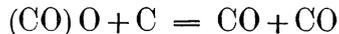
Zu dem gleichen Schluss führt folgende Betrachtung. Die Temperatur beginnender Dissociation eines Körpers AX ist diejenige Temperatur, bei welcher für einen Theil seiner Moleküle die Schwingungsbewegung der sie zusammensetzenden Atome so lebhaft geworden ist, dass die chemische Affinität nicht mehr ausreicht, um die letzteren zusammenzuhalten. Es muss nun eine etwas niedrigere Temperatur geben, bei welcher diese Schwingungsbewegung allein die Moleküle von AX noch nicht zu zerreißen vermag, wol aber, wenn sie unterstützt wird durch die chemische Anziehung, welche ein neu hinzukommender Körper B auf X ausübt, und zwar selbst dann, wenn diese Anziehung ziemlich gering ist. Es wird also AX schon unterhalb

seiner Dissociationstemperatur von B zersetzt werden, auch wenn B eine geringere Affinität zu X hat, als A, wenn also der Austausch von A gegen B mit einem Wärmeverbrauch verbunden ist. Nun kann zwar eine einfache Dissociation nicht anders, als durch gleichzeitig von aussen zugeführte Wärme beginnen und fortschreiten, weil es nicht möglich ist, den Körper zunächst unzersetzt über seine Zersetzungstemperatur hinaus zu erhitzen und dann erst der Spaltung durch die angesammelte Wärme zu überlassen. Die Dissociation, obgleich sie eine Wärmebindung involvirt, kommt also mit dem Princip der grössten Arbeit nicht in Widerspruch, welches ja die Mitwirkung einer fremden Energie ausdrücklich ausschliesst. Wohl aber ist es möglich, einen Körper AX bis gegen seine Dissociationstemperatur hin zu erhitzen und durch nachträgliches Hinzubringen von B (welches ebenfalls vorgewärmt sein mag) die angesammelte Wärme für die Reaction



zu verwerthen, in welcher somit ohne gleichzeitige Mitwirkung einer fremden Energie die Verbindung von grösserer Bildungswärme zerstört und die von geringerer gebildet wird.

Eine solche thermonegative Reaction ist die Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd durch Kohle, welche sich auf das eben benutzte Schema beziehen lässt, wenn man sie in folgender Weise schreibt:



und deren Wärmetönung $-36,7$ beträgt. Es lässt sich auf sie die obige Betrachtung anwenden. Berthelot, offenbar geleitet von der Empfindung, dass hier ein Einwurf gegen seine Theorie nahe liegt, interpretirt den Vorgang in anderer Weise. Er nimmt an, dass die Kohlensäure schon für sich allein ein wenig dissociirt werde in Kohlenoxyd und Sauerstoff, welcher letztere nun unter positiver Wärmeentwicklung sich mit Kohlenstoff zu Kohlenoxyd vereinigt. Durch diese Wegnahme des Sauerstoffs wird das Gleichgewicht zwischen CO^2 , CO und O wiederum gestört, eine neue Menge von Kohlensäure wird dissociirt u. s. f. Die Reaction würde sich vollenden, „wenn nicht auch das Kohlenoxyd seinerseits eine geringe Dissociation in Kohle und Sauerstoff erführe.“*) — Aber es ist schwerlich erwiesen, dass bei der niedrigsten Temperatur, bei welcher die Reaction beginnt, die Kohlensäure auch ohne

*) Essai d. méc. chim. II 111. Ich weiss nicht, ob es wirklich erwiesen ist, dass das Kohlenoxyd bei der Temperatur seiner Bildung ein wenig dissociirt wird. Das Resultat müsste eine Rückbildung von Kohle und Kohlensäure sein; mit anderen Worten, die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd ist immer unvollständig. Es war das auch mir insofern wahrscheinlich, als damit die

Anwesenheit von Kohle schon eine Dissociation erführe; ja, wie oben ausgeführt wurde, ist es nicht einmal glaublich, dass die Kohle ohne directen begünstigenden Einfluss auf den Zerfall der Kohlensäure bleiben sollte. Endlich aber, wenn die Reaction wirklich nach der Erzeugung desjenigen Körpers strebte, welchem die grösste Bildungswärme zukommt, so sollte der freiwerdende Sauerstoff vorzugsweise nicht Kohlenoxyd, sondern wieder Kohlensäure erzeugen und deren fernerer Dissociation somit bald ein Ziel gesetzt werden.

§ 8. Unsere Betrachtungen haben zu dem Schluss geführt, dass für das „Princip der grössten Arbeit“, zu welchen Einschränkungen wir uns auch entschliessen mögen, dennoch keine Formel gefunden werden kann, deren Allgemeingültigkeit a priori evident oder auch nur wahrscheinlich wäre. Nachdem wir uns so von vorgefassten Meinungen befreit haben, gehen wir an die unbefangene Prüfung einer Anzahl von besonders wichtigen Erscheinungen und sehen zu, ob es möglich ist, das Princip auf der Basis speciellerer Erfahrungen zu reconstruiren.

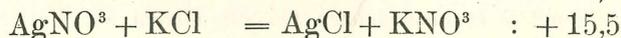
Von grösster Wichtigkeit ist es zunächst, den Wärmeeffect der eigentlichen chemischen Umsetzung zu sondern und zu befreien von dem Wärmeeffect begleitender physikalischer Zustandsänderungen. Es ist klar und es haben auch niemals Zweifel darüber bestanden, dass bei einer Reaction, in welcher Wasser erzeugt wird, die reine Wirkung der Affinitäten und die Wärmetönung, durch welche diese gemessen wird, die gleiche sein muss, wenn die Reaction einmal wenig unterhalb, das andere Mal wenig oberhalb des Siedepunktes verläuft, obgleich die Gesamtwärme im zweiten Fall um die Verdampfungswärme des Wassers geringer gefunden wird, als im ersteren. Ebenso ist es klar, dass flüssiges Chlor nicht weniger energische Wirkungen ausübt, als gasförmiges, obgleich zu seiner Verbindungswärme nicht die Condensationswärme des letzteren noch hinzukommt. Aber nicht immer liegt die Sache so einfach. Es ist eine alte Erfahrung, dass bei der Wechselzersetzung gelöster Salze die Bildung unlöslicher oder schwerlöslicher Verbindungen begünstigt wird, und Berthollet hat schon vor vielen Jahrzehnten dafür die bekannte Erklärung gegeben, dass nach stattgefundener Theilung der Basen zwischen den Säuren das Gleichgewicht durch Ausscheiden des unlöslichen Körpers stets von Neuem gestört und so eine fortschreitende Umsetzung veranlasst wird bis zur Vollendung der Re-

einzigste Ausnahme von der Regel beseitigt wäre, dass alle thermonegativen Reactionen limitirt sind und sich nur dann vollenden, wenn die Reactionsproducte fortdauernd aus der Sphäre der reagirenden Substanzen fortgeführt werden. Durch einen Versuch, über welchen die folgende Mittheilung berichtet, habe ich den experimentellen Nachweis geliefert.

action. In neuerer Zeit hat man dagegen gelernt, für diese Erscheinung die thermischen Verhältnisse als maassgebend zu betrachten.

Die Bildungswärme aus Säure und Basis ist für die löslichen Barytsalze durchweg sehr nahezu die gleiche, wie für die entsprechenden Kalisalze, aber die des unlöslichen schwefelsauren Baryts überragt die des schwefelsauren Kalis um 5,1; annähernd die gleiche Differenz zeigen die oxalsauren Salze. — Die Salpetersäure und die Chlorwasserstoffsäure entwickeln bei ihrer Neutralisation durch dieselbe Basis die gleiche Wärme, wenn die entstehenden Salze gelöst bleiben; dagegen entwickelt das Molecül Silberoxyd bei Bildung der unlöslichen Chlorverbindung 41,2, bei der des löslichen salpetersauren Salzes nur 10,4. — Die Neutralisation des Bleioxyds durch Salzsäure erzeugt die gleiche Wärmemenge, wie durch Salpetersäure, dann wenn das Chlorblei gelöst bleibt; scheidet es sich aber aus, so kommen weitere 6,0 hinzu, welche man als seine Präcipitationswärme bezeichnen kann; dieselbe ist bis auf das entgegengesetzte Zeichen gleich der Lösungswärme. Thomsen hat die Bildungswärme auch ganz unlöslicher Salze, deren Lösungswärme nicht direkt ermittelt werden kann, zerlegt in eine hypothetische Präcipitationswärme und in die „wahre Neutralisationswärme“, unter der Annahme, dass letztere durch die Unlöslichkeit nicht beeinflusst werde, dass sie z. B. für den schwefelsauren Baryt gleichen Werth habe wie für schwefelsaures Kali.

Man hat sich nun vielfach daran gewöhnt, eben diese Präcipitationswärme, also die Wirkung einer Aggregatzustands-Aenderung (die doch sonst immer als indifferent betrachtet wird) als die eigentliche Ursache anzusehen, welche zur Entstehung der unlöslichen Salze führt. Offenbar liegt hierin eine grosse Inconsequenz. Es ist ein wesentlicher Vorzug von Berthelot's wissenschaftlichem System, dass er eine solche vollkommen vermeidet, indem er die Bildungswärmen durchweg für die ungelösten Körper berechnet. Ihm gelingt der Nachweis, dass auch dann für die schwer- oder unlöslichen Produkte sich ein Plus von Wärme ergibt. So entwickeln die folgenden Umsetzungen, wenn sie in verdünnter Lösung vor sich gehen:



Berechnet man dagegen die Umsetzung auf die festen wasserfreien Salze, indem man deren (in Lösung ermittelte) Bildungswärme um ihre Lösungswärme vermehrt, so erhält man respective + 9,4 und + 13,9. Die Ursache liegt darin, dass (wie schon Thomsen *) nachgewiesen hat) die Lösungswärme im Allgemeinen desto grösser ist

*) Journ. f. prakt. Chemie [2] 13.

und dadurch die auf den festen Körper berechnete Bildungswärme um so mehr erhöht wird, je schwerer löslich derselbe ist. *) Man wird annehmen dürfen, dass das kein zufälliges Zusammentreffen ist, dass vielmehr die Schwerlöslichkeit und die relativ grosse Bildungswärme auf einer gemeinsamen Ursache beruhen. Eine solche werden wir nur in einer besonderen Anziehung der fertigen Molecüle finden können, in einer Neigung derselben, sich unter Wärmeentwicklung zu grösseren Aggregaten zu vereinigen, welche nun nicht mehr gelöst bleiben — ein Vorgang, welcher mit der Polymerisation verwandt wäre, von ihr aber durch die geringere Beständigkeit der Aggregate sich unterscheidet, insofern diese (bei nicht ganz unlöslichen Substanzen) durch grössere Mengen des Lösungsmittels wieder aufgehoben werden. **) Mit dieser Annahme einer festeren Molecularconstitution der in Wasser schwer- oder unlöslichen Salze stimmt es überein, dass wir für dieselben überhaupt keine einfachen Lösungsmittel kennen.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass durch die veränderte Anschauungsweise die „scheinbare Neutralisationswärme“ Thomsen's zur wahren Neutralisationswärme wird, und dass die Neutralisationswärme in Lösung (Thomsens „wahre Neutralisationswärme“) dadurch ihre fundamentale Bedeutung verliert; sie durch Abzug der Lösungswärme zu berechnen hat nur noch dann einen Zweck und einen bestimmten Sinn, wenn letztere experimentell ermittelt werden kann, also nicht für ganz oder nahezu unlösliche Salze. Thomsen hat noch darauf hingewiesen, dass die Neutralisationswärmen der Alkalien und alkalischen Erden (z. B. für Chlorwasserstoffsäure) sehr verschieden sind, wenn man diese im festen Zustande nimmt, dass diese Verschiedenheit aber verschwindet, wenn man sie im gelösten Zustande, also bezüglich ihrer sog. „wahren Neutralisationswärme“ vergleicht. Diese Gleichheit fällt bei obiger Betrachtungsweise freilich auch dahin, oder vielmehr sie verliert ihre Bedeutung. Einen ernstlichen Einwurf vermag ich darin jedoch nicht zu erblicken.

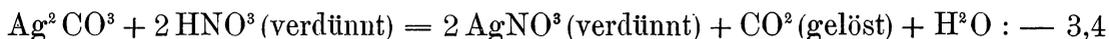
Man könnte zweifelhaft sein, ob es nicht doch richtiger ist, die festen Körper soweit möglich im gelösten Zustande zu vergleichen, deshalb weil dann die Cohäsion schon überwunden ist. Aber abgesehen davon, dass man damit in Inconsequenzen verfällt, dürfen wir die Lösung uns offenbar nicht

*) Die Umsetzung $2 \text{KCl} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbCl}_2 + 2 \text{KNO}_3$ hat die Wärmetönung Null, wenn sie auf gelöste, aber + 6,0 (oder unter Benutzung von Thomsens Zahlen + 7,3) wenn sie auf feste Salze berechnet wird; es ist also auch in der Lösung schon das Blei als Chlorblei anzunehmen. Hier ist Ursache der Umsetzung die besonders grosse Lösungswärme nicht des Chlorbleis, sondern des salpetersauren Kalis.

**) Eine derartige Andeutung, freilich in sehr unbestimmter Form, macht auch Berthelot (II 739).

als eine einfache Zertheilung denken; indem das Lösungsmittel die Cohäsion des festen Körpers aufhebt, tritt vielmehr seine eigene Anziehung zu dessen Theilchen an die Stelle. Es folgt das daraus, dass die Lösungswärme verschieden ist von der Schmelzwärme, verschieden ferner für die verschiedenen Lösungsmittel (wenigstens soweit die bisher noch sehr spärlich vorliegenden Bestimmungen ein Urtheil erlauben), dass sie endlich mit der Temperatur variirt.

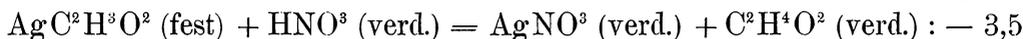
Berthelot zeigt nun ferner, dass die negative Wärmetönung mancher Wechselersetzungen erklärt wird durch den Einfluss der Lösungswärmen, deren Werth den der eigentlichen Reactionswärme übertrifft, und dass somit ihr Zeichen sich umkehrt, wenn man sie für die festen Salze berechnet. So findet er



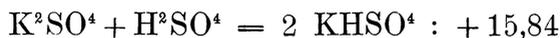
Dagegen durch Berücksichtigung der Lösungswärme von 2AgNO^3 , welche = $-11,4$:



Ebenso die Zersetzung des unlöslichen essigsäuren Silberoxyds durch Salpetersäure:



Werden Lösungen von neutralem schwefelsaurem Kali und von Schwefelsäure mit einander gemischt, so tritt Abkühlung ein. Die wasserfreien Substanzen würden aber Wärme erzeugen, nämlich



Die Lösungswärmen sind respective

$$-5,96 \quad + 16,92 \quad -6,96$$

woraus der gesammte Wärmeeffect:

$$+ 15,84 + 5,96 - 16,92 - 6,96 = - 2,08$$

Führt man die Schwefelsäure als $\text{H}^2\text{SO}^4, \text{H}^2\text{O}$ ein, so findet man für die Reaction selbst ebenfalls einen positiven Werth, nämlich $+ 8,34$.

Essigsäures Natron in verdünnter Lösung wird durch Weinsäure vollständig zerlegt unter Wärmeabsorption ($-0,64$); berechnet man aber alle Körper (auch die Essigsäure) als fest, so ergiebt sich eine Wärmeentwicklung ($+ 4,4$).

Festes Jod löst sich in Kalilauge unter merklicher Abkühlung; festes Kali würde eine beträchtliche Wärmeentwicklung ergeben, und zwar für $\text{KHO} + 17,8$, für $\text{KHO}, 2\text{H}^2\text{O} + 5,2$ pro Molecül.

§ 9. Das letzte Beispiel zeigt bereits, wie wichtig die Frage nach der Bedeutung des Hydratwassers oder Krystallwassers werden kann. Berthelot beantwortet diese und verwandte Fragen durch Aufstellung folgenden leitenden Grundsatzes*):

*) II 670.

„Um die Reactionswärme zu finden, welche die innerhalb der Salzlösungen stattfindenden Umsetzungen regelt, hat man Bassen, Säuren und Salze zu nehmen getrennt von dem Lösungsmittel, aber in dem wirklichen Zustande chemischer Verbindung (*combinaison chimique définie*), in welchem jedes von ihnen für sich allein innerhalb desselben Lösungsmittels vorhanden sein würde; übrigens aber sie in ähnlichen physikalischen Zuständen zu vergleichen.“

Für den Zustand chemischer Verbindung, in welchem die Körper innerhalb des Lösungsmittels sich befinden, sind aber maassgebend 1) die Hydratbildung, 2) die Bildung von Doppelsalzen, 3) der partielle oder totale Zerfall der ursprünglichen Verbindung.

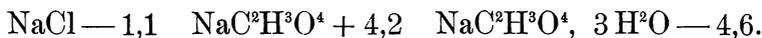
Ist es schon schwierig und zum Theil unmöglich, die Vergleichung immer „in ähnlichen physikalischen Zuständen“ durchzuführen (wie uns denn die thermischen Constanten fehlen, um z. B. CO^2 oder HCl als feste Körper in die Rechnung einzuführen), so ist es oft noch schwieriger, diese secundären Verbindungszustände und deren Einfluss zu beurtheilen, welche die in die Hauptreaction eintretenden oder aus ihr hervorgehenden Substanzen modificiren.

Die Frage nach der Natur der in einer wässerigen Lösung enthaltenen Hydrate complicirt sich durch deren Dissociationsfähigkeit. Berthelot nimmt jedenfalls mit Recht an, dass die Lösung des Chlorwasserstoffs eine Verbindung dieses Gases mit Wasser enthält, vielleicht auch mehrere solche Verbindungen neben einander enthalten kann; er nimmt ferner an, dass diese Hydrate sich in Dissociation befinden, und dass jede concentrirte Salzsäure noch wasserfreien Chlorwasserstoff enthält, welcher erst bei stärkerer Verdünnung vollständig in Hydrat übergeht. Wenn die concentrirte Säure manche Substanzen angreift, auf welche die verdünnte keine Wirkung ausübt, so sei die Ursache die, dass eben nur dem wasserfreien HCl die Einwirkung möglich sei, weil nur dieses unter Wärmeentwicklung auf die betreffenden Substanzen reagire. Es mag das richtig sein; die speciellen Annahmen aber, welche über die Natur der verschiedenen Hydrate und über den Gehalt verschieden concentrirter Säuren an ihnen und an wasserfreiem HCl gemacht werden, sind vollkommen willkürlich, wie schon Thomsen gezeigt hat. — Noch gezwungener aber ist die Hypothese, zu welcher der Verfasser bezüglich des Wassergehaltes gewisser Salze greifen muss, um dem thermischen Princip gerecht zu werden. Er entwickelt dieselbe bei Gelegenheit der Zersetzung des essigsäuren Natrons durch Salzsäure in verdünnter Lösung. Diese

ist, wie er nachweist, eine vollständige, und es wurde für sie durch den Versuch eine geringe positive Wärmetönung gefunden:



In dieser Wärme ist der Einfluss der Lösungswärmen mit enthalten, welche beitragen für



Geht man aus von dem gewässerten essigsauren Natron (und verdünnten Säuren) so kommt hinzu $-4,6 - (-1,1) = -3,5$. Die Reactionswärme wird also negativ $= -3,1^*$). Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, nimmt Berthelot an, dass das essigsaure Natron entweder als wasserfreies Salz in der Lösung enthalten ist, wo dann zu $+0,4$ hinzukommt $+4,2 - (-1,1)$, Summe $+5,7$; oder, was er für wahrscheinlicher hält, dass es zu einem kleinen Theile dissociirt sei, was nach ihm zu demselben Resultat führen muss. Es werde zunächst die geringe Menge wasserfreien Salzes durch die Chlorwasserstoffsäure zersetzt, unter Wärmeentwicklung; sobald aber kein wasserfreies Salz mehr vorhanden sei, erzeuge sich solches wieder durch fortschreitende Dissociation wasserhaltigen Salzes, und so fort, bis die Umsetzung vollendet sei. Es liegt hier ein seltsamer Irrthum vor. Die Dissociation des wasserhaltigen Salzes müsste offenbar für jedes Molecül 8,8 (nämlich $4,2 + 4,6$) verbrauchen, welche von den durch Umsetzung der wasserfreien Salze erzeugten $+5,7$ in Abzug kämen; es ergibt das $-3,1$, also (wie selbstverständlich) dieselbe Zahl, als ob keine Dissociation stattgefunden hätte. Das verlangte Zahlenresultat kann in der That nur erreicht werden, wenn Dissociation schon vor Beginn des Versuchs, nämlich während der Auflösung vor sich gegangen ist, d. h. wenn die Lösung eben wasserfreies Salz enthält.

Berthelot stellt zur Erklärung solcher Fälle ganz allgemein die Hypothese auf, dass alle diejenigen Salze, welche im Vacuum ihr Krystallwasser verlieren, in wässriger Lösung eine partielle Dissociation erfahren. Aus demselben Grunde, wie in vorbesprochenem Fall, muss aber an deren Stelle vollständiger Verlust des Krystallwassers gesetzt werden, wenn der Zweck erreicht werden soll. Diese Annahme ist jedoch unstatthaft. Der Kupfervitriol neigt zur Verwitterung, in seiner blauen Lösung kann aber nicht das weisse wasserfreie Salz enthalten sein. Die bekannte Erscheinung, dass das schwefelsaure Natron oberhalb 30° ein Löslichkeits-

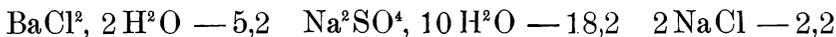
*) Berthelot giebt (II 596) die Zahl $-4,1$, indem er über den Zustand der Säuren in Lösung Annahmen macht, welche mir unverständlich geblieben sind. Der Sinn des Ganzen wird durch diese Abweichung nicht berührt.

Maximum zeigt, ist sicherlich so zu erklären, dass etwa bei diesem Punkt eine mit der Temperatur fortschreitende Umwandlung des leichtlöslichen Salzes Na^2SO^4 , $10 \text{ H}^2\text{O}$ in das schwerlösliche wasserärmere beginnt, so dass trotz etwaiger weiterer Löslichkeitszunahme des ersteren die durchschnittliche Löslichkeit mehr und mehr sich vermindert. Die Lösung kann also nicht in der Kälte schon allein oder vorzugsweise das wasserarme oder gar das wasserfreie Salz enthalten.

In verdünnter Flüssigkeit entwickelt die Reaction



Durch Berücksichtigung der Lösungswärmen



ergiebt sich für die Umsetzung der genannten festen Salze

$$+ 4,8 - 5,2 - 18,2 + 2,2 = -16,4$$

also ein negativer Werth. Wirklich verflüssigen sich die krystallisirten Salze, wenn sie unter Zusatz weniger Tropfen Wasser zusammengerührt werden, unter sehr beträchtlicher Kälteerzeugung. — Durch Umsetzung der wasserfreien Salze würde zwar, wie oben gezeigt wurde, ein positiver Werth (+ 9,4) erhalten werden, aber diese können, wie wir gesehen haben, in wässriger Lösung nicht vorausgesetzt werden.

Das Chlorcalcium verliert sein Krystallwasser im Vacuum nicht, es wird also, wie Berthelot ausdrücklich anerkennt, auch in seiner Lösung nicht dissociirt. Für seine Umsetzung mit schwefelsaurem Kali in verdünnter Lösung wurde gefunden



Für die Lösungswärme kommt hinzu, wenn wir CaCl^2 und CaSO^4 wasserhaltig nehmen, — 1,6; wenn CaSO^4 wasserfrei, — 5,6. Die gesammte Reactionswärme bleibt also negativ, resp. — 2,4 oder — 6,4. Berechnen wir dagegen die Lösungswärme auf wasserfreie Salze, so erhalten wir als Endresultat — 0,8 + 16,2 = + 15,4. *)

Diese Beispiele zeigen, dass bei Wechselersetzungen der Salze dem thermischen Princip nicht anders genügt werden kann, als durch gänzlich Beiseitelassen des Krystallwassers, durch die Annahme also, dass die Wärmetönung der zwischen den wasserfreien Salzen sich abspielenden Umsetzung über deren Verlauf entscheidet, indem bei der letzteren das Krystallwasser so zu sagen von selbst abfällt resp. aufgenommen wird. Die durch diese secundären Vorgänge entwickelte oder absorbirte Wärme geht also nur äusserlich neben der Reactionswärme her. Dabei darf man

*) Legen wir die von Thomsen (Journ. f. prakt. Chemie [2] 21) gegebenen Zahlen zu Grunde, so erhalten wir für die Reaction in Lösung — 0,1, für wasserhaltige Salze — 1,9, für wasserfreie + 16,4.

indess, will man nicht von Neuem in unlösliche Schwierigkeiten kommen, das Hydratwasser, welches die Säuren bei ihrer Lösung binden, nicht mit dem Krystallwasser gleichstellen, muss ihm vielmehr eine innigere Bindung und desswegen eine Mittheilung an der entscheidenden Reactionswärme zuerkennen.*)

§ 10. Wesentlich beeinflusst wird der schliessliche Wärmeeffect auch durch die Spaltung, welcher viele Verbindungen in ihren verdünnten Lösungen anheimfallen. Bei derselben ist eine Affinitätswirkung des Lösungswassers nicht immer ersichtlich, so z. B. nicht bei dem Zerfall der Verbindung von Quecksilberjodid mit Jodkalium unter Ausscheidung des ersteren. In anderen Fällen ist eine solche Wirkung wahrscheinlich, z. B. bei der Spaltung des sauren schwefelsauren Kali in neutrales Salz und freie Schwefelsäure, wegen der grossen Verwandtschaft der letzteren zum Wasser. Berthelot hebt denn auch einmal hervor, dass diese Spaltungen nicht als einfache Dissociationen zu betrachten seien, gestattet sich aber sonst die Freiheit, sie als solche zu bezeichnen. Freilich ist das für ihn, welcher das saure schwefelsaure Kali KSO^4 , HSO^4 schreibt ($\text{O} = 8$, $\text{S} = 16$), immer noch leichter möglich, als für die Chemiker, welche es KHSO^4 schreiben und seine „Spaltung“ daher als eine Wechselersetzung zweier Molecüle:



betrachten müssen. Diese sogenannte Dissociation der Umsetzungsproducte spielt nun in Berthelot's System eine wichtige Rolle, insofern dieselbe meist**) unter Wärmeverbrauch vor sich geht und so die ursprünglich positive Reactionswärme in eine negative verkehrt.

Eine solche Spaltung wird z. B. für das neutrale kohlen saure Ammoniak nachgewiesen. Schon im festen Zustande entlässt dieses Ammoniak und verwandelt sich in saures Salz. Dass das Gleiche in wässriger Lösung geschieht, ergibt sich aus folgenden Thatsachen.***) Wenn Kohlensäure und Ammoniak in der zur Erzeugung eines Molecüls erforderlichen Menge zusammentreffen, so sinkt die dadurch entwickelte Wärme von 12,4 auf 10,7, wenn die Menge des anwesenden Wassers von 220 auf 2200 Molecüle vermehrt wird. Sie wächst erheblich mit einem angewen-

*) Dass der Wassergehalt in den Säurehydraten eine sehr wesentliche Rolle spielt, geht auch daraus hervor, dass zur Flüssigkeit verdichtetes Chlorwasserstoffgas ebenso wenig wie reines Wasser ein Elektrolyt ist, während die Verbindung beider die Electricität sehr gut leitet.

**) Die Spaltung des sauren schwefelsauren Kali durch Wasser (die Verdünnung seiner Lösung) entwickelt vielmehr Wärme.

***) II 234.

deten Ueberschuss von Ammoniak, welcher der Spaltung entgegenwirkt, indem er durch dieselbe entstandenes saures Salz in neutrales zurückverwandelt. Eine Lösung von neutralem Salz entwickelt Wärme, wenn sie mit einer Lösung von saurem Salz gemischt wird, indem letzteres sich mit dem Ammoniak verbindet, welches durch die Spaltung des ersteren freigeworden ist. Von allen diesen Erscheinungen findet sich nichts bei dem neutralen kohlelsauren Natron, weil dieses in der Lösung bestehen bleibt. — Auf Grund einer wahrscheinlichen Annahme über die Bildungswärme des ganz unzersetzten Salzes berechnet Berthelot aus der oben erwähnten Reactionswärme von 10,7, dass die Lösung von $(\text{NH}^4)^2\text{CO}^3$ in 2200 Mol. Wasser nur noch 12 Procente des Salzes unzersetzt enthält.

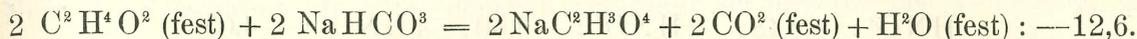
Zu der Annahme einer solchen Spaltung nimmt Berthelot indess zuweilen auch da seine Zuflucht, wo sie kaum gerechtfertigt erscheint. Kohlelsaures Kali und Chlorammonium setzen sich in wässriger Lösung unter Kälteerzeugung um. Diesen scheinbaren Widerspruch gegen das Prinzip der grössten Arbeit erklärt er in folgender Weise. Chlorammonium wird zu einem sehr geringen Theil dissociirt in Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure, welche letztere nun unter Wärmeerzeugung mit dem kohlelsauren Kali Chlorkalium giebt und Kohlensäure, die ihrerseits das freigewordene Ammoniak bindet, wiederum unter Wärmeerzeugung. Indem so die Produkte der Dissociation verschwinden, schreitet diese weiter fort und die Reaction vollendet sich, weil das eine der Produkte, das Chlorkalium, stabil und eine rückläufige Reaction daher unmöglich ist. Die Verbindungswärmen sind positiv, werden aber übertroffen durch den Wärmeverbrauch der Dissociation. — Dagegen ist einzuwenden, dass bisher der Nachweis nicht geliefert werden konnte, dass Chlorammonium bei gewöhnlicher Temperatur eine wenn auch noch so geringe Dissociation erfährt. *) — Ebenso willkürlich erscheint die Annahme, dass das Salz NaH^2PO^4 theilweise zerfällt in Na^2HPO^4 und freie Phosphorsäure. **)

Eine besondere Beachtung verdient noch die Zersetzung des kohlelsauren Natrons durch die Essigsäure. Diese ist schon für das neutrale kohlelsaure Salz thermo-negativ, und nur indem man Wasser und Kohlensäure als feste Körper ein-

*) Die Erscheinung erklärt sich ganz einfach so, dass die stärkere Säure (HCl) und die stärkere Base (KHO) einander aufsuchen und so die Umsetzung $2 \text{NH}^4\text{Cl} + \text{K}^2\text{CO}^3 = 2 \text{KCl} + (\text{NH}^4)^2\text{CO}^3$ zu Stande kommt unter Wärmeentwicklung, welche dann erst durch die eben besprochene Spaltung des kohlelsauren Ammoniaks in eine Wärmebindung übergeht.

**) II 442.

führt, gelangt man zu einem geringen positiven Werth. Für das saure Salz genügt aber auch das nicht, der Werth bleibt negativ.



Berthelot nimmt nun an, dass das saure Salz eine geringe Spaltung erfahre (wie sie bekanntlich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon eintritt) und dass das so entstandene neutrale Salz jetzt durch die Essigsäure zersetzt werde, was, wie wir gesehen haben, unter Wärmeentwicklung geschieht. Die Spaltung schreite dann weiter fort und die Umsetzung vollende sich. Dagegen ist zu bemerken, dass die Dissociation des sauren kohlensauren Natrons selbst im Vacuum nur langsam fortschreitet. Es ist daher anzunehmen, dass in dem letzten Versuch das Salz vor weiterer Zersetzung geschützt ist, sobald die Flüssigkeit sich mit Kohlensäure gesättigt hat und nun selbst Gas von der Spannung einer Atmosphäre auszugeben beginnt; jedenfalls aber, dass eine rapide Zersetzung dadurch verhindert wird. Hier bleibt also eine Schwierigkeit.

Viel gewichtiger aber ist in diesem, wie in ähnlichen Fällen der Einwand, dass diese sogenannte Dissociation des sauren kohlensauren Natrons eigentlich eine Wechselersetzung zweier Molecüle ist:

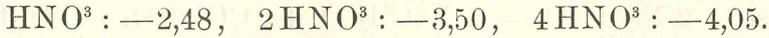


und dass nicht einzusehen ist, weshalb eine solche, wenn sie Wärme verbraucht, dem Princip der grössten Arbeit weniger widersprechen sollte, als die Wechselersetzung zweier verschiedener Molecüle. Es muss also anerkannt werden, dass die ganze Klasse dieser Spaltungen von der Geltung des Principis ausgenommen ist.

§ 11. Die grösste Schwierigkeit bieten dem thermischen Princip die umkehrbaren Reactionen. Das Princip verlangt ja, dass die Reactionen lediglich in dem Sinne der grössten Wärmeentwicklung verlaufen, und lässt nicht zu, dass sie auch in entgegengesetztem Sinne stattfinden. Die Anschauung, dass die nahezu, aber nicht ganz gleich starken Affinitäten z. B. zweier Säuren zu derselben Basis erfolgreich mit einander concurriren und eine Theilung der Base zwischen beiden Säuren herbeiführen, dass ferner der daraus resultirende Gleichgewichtszustand durch die einander gegenüberstehenden Massen mit bedingt wird, — diese Anschauung ist mit dem Princip schlechterdings unvereinbar.

Ein eclatanter Fall derart schien in der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf neutrales schwefelsaures Natron in verdünnter Lösung vorzu-

liegen, welche Thomsen*) eingehend studirt hat. Es wird hierbei beträchtlich Wärme gebunden; 1 Mol. Na^2SO^4 liefert mit



Thomsen schliesst hieraus, dass die Schwefelsäure trotz ihrer grösseren Neutralisationswärme durch die Salpetersäure theilweise verdrängt wird, und zwar zu $\frac{2}{3}$, wenn auf 1 Aequivalent Basis je 1 Aeqv. jeder Säure vorhanden ist. Er wird dadurch veranlasst, den Säuren ein von der Stärke ihrer Affinität völlig unabhängiges Streben nach Neutralisation, eine besondere Avidität beizulegen; es verhalte sich z. B. die Avidität der Salpetersäure zu der der Schwefelsäure (gegenüber dem Natron) wie $\frac{2}{3} : \frac{1}{3}$ oder wie 2 : 1. Offenbar liegt darin der denkbar grösste Widerspruch gegen das „Princip der grössten Arbeit“. — Berthelot dagegen behauptet auf Grund besonderer Versuche, dass diese Avidität keinen bestimmten Werth habe, sondern für jede Säure wechsele mit der Menge des angewendeten Wassers und je nachdem man sie mit der einen oder der anderen Säure concurriren lasse. Auch gelingt es ihm in der That, den erwähnten Fall ohne eine derartige Annahme zu erklären**), indem er die von Thomsen nicht berücksichtigte Bildung des sauren schwefelsauren Salzes und seine partielle Zersetzung durch Wasser in den Vordergrund stellt. Es mag genügen, seine Darstellung hier nur für das Verhältniss gleicher Molecüle Na^2SO^4 und HNO^3 durchzuführen. Von den drei in Betracht kommenden Salzen hat die grösste Bildungswärme das saure schwefelsaure Natron, seine Entstehung bestimmt in Folge dessen den ganzen Vorgang. Es vollzieht sich die Umsetzung $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{HNO}^3 = \text{NaHSO}^4 + \text{NaNO}^3$, unter Wärmeentwicklung; erst die Differenz der Lösungswärmen verkehrt diese in eine Wärmeabsorption, in der mehrfach erörterten Weise. Gleichzeitig aber spaltet sich das saure Salz zum Theil in neutrales Salz und freie Schwefelsäure, desto reichlicher, je verdünnter die Lösung. Diese freie Schwefelsäure aber macht aus dem salpetersauren Natron einen Theil der Salpetersäure wieder frei, ebenfalls unter Wärmeentwicklung. So entsteht ein bewegliches Gleichgewicht zwischen den 6 Substanzen: Salpetersäure, Schwefelsäure, salpetersaures Natron, neutrales und saures schwefelsaures Natron, endlich Wasser. — Bestehen bleibt aber die im vorigen Paragraphen besprochene Schwierigkeit, dass die Dissociation des sauren Salzes, da sie Wärme absorbirt (vgl. § 7), an sich dem thermischen Princip widerspricht.

*) Poggendorffs Ann. CXXXVIII.

**) II 642.

Leider ist die vorige Betrachtung nicht anwendbar auf das Verhalten von gelöstem Fluornatrium gegen Chlorwasserstoffsäure. HCl hat eine um 2,52 geringere Neutralisationswärme als HF1, dennoch verdrängt sie dieselbe fast vollständig unter einer Wärmebindung von $-2,36$.*)

Schwefelsaurer Baryt wird bekanntlich in kohlen-saures Salz verwandelt durch Kochen mit kohlen-saurem Kali, bleibt aber unverändert oder wird wiedererzeugt, wenn man letzterem ein Drittel oder mehr an schwefelsaurem Kali zusetzt. Diese Umkehrung einer Reaction durch Massenwirkung widerspricht dem thermischen Princip und möchte sich schwer hinwegdeuten lassen.

Eisenoxyd wird in der Hitze durch Wasserstoff zu Metall reducirt, aber auch umgekehrt wird letzteres durch Wasserdampf oxydirt. Die übliche und an sich sehr einleuchtende Erklärung für beide Processe ist die, dass Wasserstoff und Eisen sich in den in jedem Augenblick vorhandenen Sauerstoff theilen und dieser so, je nach den Umständen, mehr und mehr dem Eisen entzogen oder aber ihm zugeführt wird. Mit dem thermischen Princip ist das jedoch nicht vereinbar; der zur Oxydation beider unzureichende Sauerstoff muss ausschliesslich an dasjenige Element treten, welches bei der Oxydation mehr Wärme entwickelt. Um den umgekehrten Process zu erklären, muss man wieder zu der (hier doch recht gesuchten) Annahme einer Dissociation greifen. — Es ist übrigens nicht sicher festgestellt, ob die Oxydationswärme des Eisens oder die des Wasserstoffs beträchtlicher ist, die Differenz scheint nicht sehr bedeutend zu sein. Davon hängt es ab, ob eine Dissociation des Eisenoxydes oder des Wassers zu Hilfe genommen werden muss; Berthelot nimmt erstere an (*phénomènes de dissociation entre les divers degrés d'oxydation de fer*).

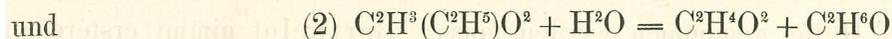
Noch viel grösser ist die Schwierigkeit bei der Reduction der Kohlensäure sowie gewisser Metalloxyde durch Kohle. Erstere wurde schon in § 7 besprochen, letztere mag hier ihren Platz finden, obgleich sie nicht zu den umkehrbaren Reactionen gehört. — Wir haben folgende Wärmemengen für die durch ein Atom Sauerstoff bewirkten Oxydationen:

*) Thomsen, a. a. O. — Vielleicht könnte dieser Widerspruch gehoben werden durch Beziehung der Neutralisationswärmen auf die wasserfreien Säuren; dann nämlich, wenn die (bisher nicht bestimmte) Absorptionswärme von HF1 um mehr als 2,52 geringer wäre, als die von HCl. Es würde dann die Neutralisationswärme von HCl an sich grösser sein und erst bei der Auflösung in Wasser durch den beträchtlichen Energieverlust unter die von HF1 herabgedrückt werden. — Dieser Erklärung steht aber auch entgegen die Rücksicht auf die innigere chemische Bindung, welche HCl und HF1 mit dem Wasser eingehen. Vgl. § 9 Anm.

C + O	30,15
$\frac{1}{2} (C + O^2)$	48,48
CO + O	66,81
Pb + O	50,30
Zn + O	85,43

Die Reduction des Bleis sowohl wie des Zinks durch Kohle geschieht unter Wärmebindung, mag nun die Kohle dabei zu Kohlenoxyd oder zu Kohlensäure werden; die Reduction durch Kohlenoxyd erfordert wenigstens beim Zinkoxyd ebenfalls eine Wärmebindung. Dass diese Wärme von aussen zugeführt wird, ändert an der Sache nichts, wie in § 7 nachgewiesen wurde. Man müsste also wieder eine Dissociation des Metalloxyds annehmen, die allzu unwahrscheinlich ist, als dass sie Glauben finden könnte. Der Process ist offenbar ein ganz ähnlicher, wie bei der Reduction des Eisenoxyds durch Wasserstoff. Es findet eine Theilung des vorhandenen Sauerstoffs statt zwischen dem Metall und dem Kohlenstoff, eine Theilung, welche bald zu einem Gleichgewichtszustand führen würde, wenn Alles beisammen bliebe. Indem aber das Oxyd des Kohlenstoffs entweicht, wird das Zurückbleibende Metalloxyd genöthigt, von Neuem Sauerstoff abzugeben u. s. f., bis es desselben gänzlich beraubt ist.

Eine wichtige begrenzte und umkehrbare Reaction ist die Bildung der zusammengesetzten Aether aus Alkoholen und organischen Säuren. Die beiden Reactionen



setzen sich in labiles Gleichgewicht. Bei Anwendung gleicher Molecüle vollendet sich die Reaction (1) bis zu zwei Drittel; sie verbraucht aber Wärme (—2,0). Die ergänzende Energie findet Berthelot in der Bildung von Hydraten des Alkohols, der Essigsäure und des Essigäthers, welche mehr als +2,0 in dem gewünschten Sinne liefern soll. Damit daneben die Reaction (2) möglich bleibe, muss angenommen werden, dass diese Hydrate in Dissociation begriffen sind. Dieselben sind aber ganz und gar hypothetisch und ihre angeblichen Bildungswärmen unbekannt (zumal für die obwaltenden Verhältnisse). Sollten diese unbeständigen Hydrate wirklich existiren, so würden sie höchstens den Verbindungen mit Krystallwasser an die Seite zu stellen sein, von welchen in § 9 nachgewiesen wurde, dass sie auf den Verlauf der Reaction keinen Einfluss üben.

Schon mehrmals wurde gelegentlich die alte Frage gestreift, ob zwei neutrale Salze bei Mischung ihrer Lösungen eine partielle Umsetzung erfahren auch dann,

wenn die Producte dieser Umsetzung löslich sind, ob also die resultirende Lösung 4 Salze enthält, wie man anzunehmen pflegt. Auch Berthelot stimmt dieser Annahme zu. Den Widerspruch, in welchem sie zu dem thermischen Princip steht, sucht er dadurch zu beseitigen, dass er in den Lösungen die Salze in Gestalt von Hydraten voraussetzt, welche sich in Dissociation befinden und zwischen welchen daher ein bewegliches Gleichgewicht sich herstellen müsse. Es gilt hier dieselbe Bemerkung, dass die Existenz solcher Hydrate keinen Einfluss üben kann. (§ 9.) Als die wichtigste in dieser Sache vorliegende Untersuchung erscheint mir die, welche Rüdorff*) über die Lösungen angestellt hat, welche entstehen, wenn Salzgemische mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge Wasser behandelt werden. Es geht daraus hervor, dass solche partiellen Umsetzungen allerdings vorkommen, aber keineswegs so allgemein, als man früher anzunehmen geneigt war. Ich habe versuchsweise die erforderliche Rechnung angestellt, um die von Rüdorff mitgetheilten Thatsachen durch Berücksichtigung der Lösungswärmen aus dem thermischen Princip abzuleiten, unter Benutzung der in § 8 und § 9 aufgestellten Regeln, bin indess nur theilweise zu einem befriedigenden Resultat gelangt und verzichte daher darauf, die Berechnung hier mitzutheilen.

Ich komme zu dem Schluss, dass die umkehrbaren Reactionen, bei welchen das Massenverhältniss der auf einander wirkenden Substanzen einen entscheidenden Einfluss auf den schliesslichen Gleichgewichtszustand übt, in keiner Weise mit dem Princip der grössten Arbeit (II) oder mit dem Thomsen'schen Princip (I) in Uebereinstimmung gebracht werden können, dass sie vielmehr eine Ausnahme von demselben bilden.

§ 12. Die Resultate der in diesem Aufsatz niedergelegten Betrachtungen fasse ich in den folgenden Sätzen zusammen, die mir gesichert scheinen, wenn auch einzelne Punkte, welche ich hervorzuheben bemüht war, noch aufzuklären bleiben.

1. Die durch einen chemischen Process erzeugte Wärme ist ein Maass für die Summe der Verwandtschaften, welche in demselben gebunden und gelöst werden. (Vgl. § 1.)
2. Der Satz: „Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet“ (Thomsen) ist weder an sich evident (§ 6, 7) noch auch durch die Erfahrung als allgemeingültig erwiesen.

*) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1873.

3. Gleichwohl herrscht ein Streben der chemischen Veränderungen nach Erzeugung desjenigen Körpers oder Systems von Körpern, welche die meiste Wärme erzeugen.
4. Dieses Streben ist zuweilen nicht stark genug, um vorhandene Widerstände zu überwinden. (S verbrennt zu SO^2 und nicht zu SO^3 , obgleich letzteres die grössere Bildungswärme besitzt.)
5. Wärmebindung findet statt bei Dissociationen und freiwilligen Spaltungen (d. h. Wechselersetzungen zwischen gleichartigen Molecülen, z. B. von NaHCO^3). Solche können auch ohne äussere Wärmezufuhr geschehen, besonders an neugebildeten Reactionsproducten. (Vgl. § 10). Wärmebindung findet ferner statt bei manchen Wechselersetzungen. (Vgl. Satz 7).
6. Die positive Wärmetönung des ursprünglichen chemischen Processes wird oft überdeckt und in eine negative verwandelt 1. durch begleitende Aggregatzustands-Änderungen (Vgl. § 8); 2. durch Spaltungen der Reactionsproducte (Vgl. § 10); 3. durch Aufnahme und Abgabe von Krystallwasser (Vgl. § 9). Diese secundären Erscheinungen dürfen in den eigentlichen chemischen Process nicht mit einbegriffen werden.
7. Solche chemische Processe, welche an sich Wärme binden, sind wahrscheinlich immer¹⁾ begrenzt und von den reagirenden Massen abhängig, sie vollenden sich nur dann, wenn die Reactionsproducte entfernt werden. Ausgeschlossen von dieser Regel sind die Dissociationen und Spaltungen, sofern sie durch Temperaturerhöhung (nicht durch ein Lösungsmittel) bewirkt werden; diese vollenden sich bei hinreichender Steigerung der Temperatur.

Halle, im November 1880.

*) Bezüglich der Reduction von CO^2 zu CO durch Kohle vgl. § 7.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft Halle](#)

Jahr/Year: 1881

Band/Volume: [15](#)

Autor(en)/Author(s): Rathke B.

Artikel/Article: [Über die Principien der Thermochemie und ihre Anwendung. 197-224](#)