JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

218. Band.

Die Grundlagen der Thermochemie; von *Lothar Meyer*.

(Briefliche Mittheilung an den Herausgeber.)

Ihrer freundlichen Aufforderung zu einer Besprechung der thermochemischen Lehren in diesen Annalen folge ich gern, indem ich in gedrängter Uebersicht hier die Anschauungen darlege, welche mich bei der Abfassung des demnächst endlich erscheinenden dritten Buches meiner „Modernen Theorien der Chemie“ geleitet haben.

Dem unbefangenen Beobachter kann es nicht entgehen, daß trotz der großen Zahl thermochemischer Beobachtungen und trotz der Zuverlässigkeit eines nicht unerheblichen Theiles der aus ihnen abgeleiteten Constanten, von einem einheitlichen, fest zusammenhängenden Aufbaue einer Lehre vom chemischen Umsetze auf thermochemischer Grundlage noch wenig wahrzunehmen ist. Wenn einzelne Autoren diese Aufgabe zu lösen versuchten, so steht die Mehrzahl der Fachgenossen diesen Untersuchungen zweifelnd und unsicher, wenn nicht geradezu ablehnend gegenüber, was bei dem hohen und unbestrittenen Ansehen, das sonst die mechanische Wärmetheorie in unserer Zeit genießt, auffallen und befremden muß. Freilich mag dies zum Theil daher rühren, daß mancher ausgezeichnete Chemiker, im Schaffensdrang nach Methoden suchend zur Darstel-

lung stets neuer färbender oder farbloser Stoffe, sich nicht die Zeit gönnte, auch das massenhafte Material thermochemischer Untersuchungen sich zu eignen zu machen. Möglich auch, daß mancher, der der Sache näher trat, sich zur Vorsicht ermahnt fühlte, wenn er die äußerste Behutsamkeit wahrnahm, mit welcher der unerreichte Meister thermochemischer Experimentirkunst die theoretische Verwerthung seines bändeweise erscheinenden Beobachtungsmateriales zurückhält, um nur hie und da auf ein in sich abgeschlossenes kleines Feld ein helles Streiflicht fallen zu lassen. Mögen diese und manche ähnliche Beweggründe mitgewirkt haben, so liegt der Hauptgrund der unleugbaren Thatsache, daß die thermochemische Theorie bis jetzt nur sehr wenig Boden zu gewinnen vermocht hat, doch darin, daß die Mehrzahl der Fachgenossen von dem richtigen Gefühle durchdrungen ist, daß die Sache nicht spruchreif sei und der befriedigenden Lösung noch harre.

Wer es etwa versuchen mochte, seinen Vortrag der Chemie auf thermische Grundlagen zu stellen, hat damit weder sich selbst, noch seinen Schülern zu voller Klarheit verhelfen können, und daher wohl meist den Versuch wieder aufgegeben, bevor er ihn bis in den Hörsaal geführt hatte. Er wird sich der Erkenntnifs nicht haben verschließen können, daß, wenn auch ganze Reihen von Thatsachen sich den allgemein anerkannten Hauptsätzen der Wärmelehre unterzuordnen scheinen, doch plötzlich wieder andere und oft in großer Zahl auftauchen, deren Widerspruch keine noch so spitzfindige Interpretation hinwegzudeuten vermag.

Kann man die Geltung der Hauptsätze der mechanischen Wärmelehre nicht bestreiten, so wird der Grund dieses Widerspruchs in einer unrichtigen Anwendung derselben zu suchen sein. Und hier liegt in der That, meiner Auffassung nach, die ganze Ursache des gegenwärtigen unsicheren und unbehaglichen Zustandes der chemischen Wärmelehre. Wir plagen

uns mit alten abgestandenen Hypothesen und theoretischen Vorstellungen, die die Physik längst bei Seite geworfen hat, und wundern uns, daß die wirkliche Welt nicht so läuft, wie wir es auf Grund dieser unbezweifelten Dogmen vorausgesagt hatten.

Das erste, aber noch ziemlich ungefährliche dieser Dogmen sehe ich in der Annahme, daß die Atome mit *durch den Raum hindurch wirkender Anziehung* begabte Massentheilchen seien, während es sehr wohl möglich, wenn nicht sogar höchst wahrscheinlich ist, daß alles, was wir Anziehung nennen, durch gewisse Bewegungen kleiner Massentheilchen, durch Stofs oder Druck hervorgebracht wird. Gilt dies auch von der Affinität, so besteht die Befriedigung derselben nicht in einer Umwandlung potentieller in kinetische Energie, sondern sowohl Bindung wie Trennung der Affinitäten sind lediglich Umwandlungen einer Form kinetischer Energie in eine andere. Dieser Unterschied der Auffassung ist kein sonderlich grofser, aber er macht doch die zum Theil weitgehenden Folgerungen hinfällig, welche man aus dem Satze gezogen hat, daß Lösung gebundener Affinitäten nothwendig eine Erzeugung *potentieller* Energie sein müsse, Bindung derselben dagegen eine Umwandlung von potentieller in kinetische.

Doch auch wenn wir die gangbare, aber unbewiesene Hypothese über das Wesen der Affinität beibehalten, finden wir in den Anschauungen, welche den thermochemischen Betrachtungen ausdrücklich oder stillschweigend zu Grunde gelegt zu werden pflegen, noch manche unhaltbare Vorstellung und manches auf solchen fußende Dogma, ohne deren Beseitigung die Thermochemie nie zur Klarheit gelangen würde.

Obschon Niemand mehr im Ernste wird behaupten wollen, daß die chemischen Atome *ruhende* Massentheilchen seien, gehen doch stillschweigend gerade die in neuerer Zeit am stärksten betonten thermochemischen Lehren von dieser An-

nahme aus und stehen damit auf einer Grundlage, welche ihre Vertreter selbst nicht für richtig halten. Namentlich gilt dies von dem in verschiedenen Formen mehr oder weniger bestimmt ausgesprochenen Satze, daß bei Abwesenheit störender Nebenwirkungen der chemische Umsatz stets im Sinne derjenigen Affinitäten sich vollziehe, welche die meiste Wärme bei ihrer Sättigung erzeugen.

Denken wir uns die Atome als *ruhende Massentheilchen* deren wechselseitige Anziehungen (Affinitäten) nach irgend welchem Gesetze, jedenfalls aber sehr rasch mit wachsender Entfernung abnehmen, so werden zwei Atome A und B , sobald sie einander soweit genähert werden, daß die Anziehungen wirksam sind, sich gegen einander hin bewegen, und beim Zusammenstoße wird ihre potentielle Energie vollständig in kinetische verwandelt sein, welche ganz oder theilweise die Form von Wärme annehmen kann. Kommt jetzt ein drittes Atom C in die Nähe, dessen Affinität zu A die von B übertrifft, so wird trotzdem so lange keine Umsetzung eintreten, als die Anziehung zwischen A und C , des größeren Abstandes wegen, kleiner bleibt als die zwischen A und B . Erst wenn es durch irgend welche Ursache in hinreichende Nähe gebracht ist, wird es unter Austreibung von B sich mit A verbinden. Die dabei entstehende kinetische Energie (Wärme) ist äquivalent der potentiellen zwischen A und C bestandenen, vermindert um den Betrag der Arbeit, welche zur Trennung von A und B aufzuwenden war. Eine Zersetzung der Verbindung AC durch B ist völlig ausgeschlossen und damit jeder mit Wärmeverbrauch verbundene chemische Umsatz.

Die dieser Betrachtung zu Grunde gelegte Vorstellung entspricht aber durchaus nicht dem wirklichen Verhalten der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. Die Atome und Molekeln sind nicht ruhende, sondern sehr lebhaft bewegte Massentheilchen; und zwar hat jede Molekel nicht nur

als ganzes, sondern die einzelnen Theile, die Atome, haben ausserdem noch besondere Bewegungen, welche jedoch in so weit begrenzt sind, dass sich keines von ihnen von den übrigen, mit denen es eine Molekel bildet, beliebig weit entfernen kann. Form und Stärke dieser Bewegungen hängen, ausser von der stofflichen Natur, in erster Linie von der Temperatur und sehr häufig auch von dem Raum ab, welcher einer bestimmten Quantität des Stoffes geboten ist. Ueber die Form der Molecularbewegungen können wir, besonders über die der Gase, einige ziemlich sichere Angaben machen. Welche Formen die Atombewegungen innerhalb der Molekeln haben mögen, ist uns so gut wie völlig unbekannt. Wir dürfen aber a priori behaupten, dass sie entweder von der Art sind dass ihre lebendige Kraft sich stets gleich bleibt, oder von der anderen Art, dass diese auf Kosten sogenannter Spannkraft oder potentieller Energie abwechselnd ab- und zunimmt. Ersterer Fall würde z. B. vorliegen, wenn ein Atom um sich selbst rotirte, oder wenn mehrere um einander oder um den gemeinsamen Schwerpunkt kreisförmige Bahnen beschrieben; letzterer dagegen, wenn die Bahnen elliptisch wären, oder die Atome hin- und hergehende Bewegungen ausführten. Mag man sich was immer für Vorstellungen bilden, so werden doch stets die Bewegungen der zweiten Art die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben, welche die sich gegenseitig anziehenden Atome einander bald nähern, bald von einander entfernen. Sind aber die Bewegungen der Atome in der Molekel von dieser Art, so muss auch die Zersetzbarkeit derselben bald gröfser, bald kleiner sein, je nach der relativen Lage, in welcher sich die Atome im Augenblicke befinden. Es ist also sehr wohl möglich, dass eine und dieselbe Verbindung durch die Wirkung einer und derselben anderen Substanz in einem Falle zerlegt wird, im anderen nicht, ohne dass wir

einen Unterschied in den äusseren Bedingungen, besonders der Temperatur, wahrzunehmen vermögen.

Es ist zur Zerlegung einer Verbindung AB durch ein Atom C gar nicht einmal nöthig, dass in irgend einer Lage die Anziehung zwischen A und B kleiner sei als die zwischen A und C . Beim Zusammenstosse der heftig bewegten Theilchen können die verschiedensten Wirkungen eintreten. Einer der möglichen Fälle ist der, dass, während A und B sich weit von einander entfernt haben, C mit grosser Geschwindigkeit so auf A stösst, dass es dieses ganz aus der Wirkungssphäre von B hinauswirft und sich nun selbst mit ihm verbindet. Dabei wird ein Theil der lebendigen Kraft von C zur Ueberwindung der Affinität von A zu B verbraucht, dann aber wieder Wärme oder eine andere Form kinetischer Energie aus der Affinität zwischen A und C erzeugt. Ob nach der Umsetzung die kinetische Energie des ganzen aus den drei Atomen gebildeten Systems grösser oder kleiner ist als vorher, hängt davon ab, ob C oder B die grössere Affinität zu A besitzt; *zum Zustandekommen der Umsetzung ist aber offenbar nicht erforderlich, dass B die grössere besitze, da C an lebendiger Kraft zusetzen kann, was ihm an Affinität abgeht.* Die Temperatur wird nach dem Umsatze niedriger sein, aber dies macht den Vorgang nicht unmöglich.

Natürlich ist, wie die Zersetzung von AB durch C , auch umgekehrt die Rückbildung von AB aus AC und B möglich; und man könnte versucht sein zu glauben, dass, wegen der grösseren Affinität, diese Rückbildung leichter und daher häufiger eintreten müsse als die Zersetzung, so dass jede etwa entstehende Quantität der Verbindung AC alsbald wieder zersetzt werden und schliesslich der mit der grössten Warmewirkung verbundene Umsatz die Oberhand gewinnen würde. Diese Annahme ist aber durchaus nicht nothwendig, da die Möglichkeit und Leichtigkeit einer chemischen Vereinigung

nicht allein von der Stärke der Affinitäten, sondern auch noch von anderen Eigenschaften der Atome und Verbindungen und den äußeren Umständen abhängt. Es genügt zur Verbindung nicht, daß die Theilchen überhaupt zusammentreffen, sondern es kann wesentlich auf die Art des Zusammenstoßes ankommen. Kann z. B. C sich in jeder Lage mit A verbinden, B aber nur, wenn sich ihm A von einer bestimmten Seite anlagert, wie das bei zusammengesetzten Radicalen die Regel sein wird, so wird sich AC rascher bilden als AB ; und jedes bei den Zusammenstößen etwa isolirte A wird bald ein C finden, mit dem es sich vereinigt, während es vielleicht hundertmal mit einem B zusammentreffen kann, ehe sich einmal die Verbindung AB zurückbildet.

Dem entsprechend sehen wir auch, daß sehr viele chemische Umsetzungen von ihrem geraden Gegentheile begleitet sind, ein wärmeerzeugender und der umgekehrte wärmeverbrauchende Vorgang neben einander unter gleichen äußeren Bedingungen stattfinden.

Man pflegt nun hier wohl, zur Rettung des Dogmas, zu sagen, der eine Vorgang geschehe durch die Wirkung der Affinität, der umgekehrte aber durch die der Wärme, also einer äußeren Ursache. Das ist aber kaum etwas anderes als ein Spiel mit Worten; denn ohne Wärme treten jedenfalls sehr wenige, wahrscheinlich gar keine chemischen Umsetzungen ein. Wirkt aber bei *beiden* besprochenen Vorgängen die Wärme mit, so ist es mindestens willkürlich zu sagen, der eine geschehe durch die Affinität unter Beihülfe der Wärme, der andere durch die Wärme, welche der schwächeren Affinität zu Hülfe komme. Will man die Wärme, welche die auf einander wirkenden Stoffe als Molecular- oder Atombewegung besitzen, als „fremde Energie“ bezeichnen, so giebt es vielleicht gar keine chemische Veränderung, welche sich ohne Mitwirkung einer fremden Energie vollzieht; jeden-

falls kann sie nur bei dem absoluten Nullpunkte, bei -273° beobachtet werden.

Der Unterschied zwischen den mit positiver und den mit negativer Wärmetönung verlaufenden Umsetzungen ist kein grundsätzlicher. So weit die chemischen Veränderungen der Stoffe unserer Beobachtung zugänglich sind, geschehen sie unter dem Einflusse des Lichts, der Wärme, der Elektrizität und anderer Formen kinetischer Energie. Schwerlich wird irgendwo die Bindung zweier Atome gelöst, ohne daß deren eigene kinetische Energie an der in der Ueberwindung ihrer Affinitäten geleisteten Arbeit einigen Antheil nehme. Der dadurch entstehende Verlust wird allerdings in der Regel aus der durch die neu sich bindenden Affinitäten entwickelten Wärme gedeckt werden, so daß das Endergebniß dasselbe ist, als ob durch jene allein die ganze Arbeit der Lösung gebunden gewesener Affinitäten geleistet worden wäre. Gleichwohl sind wir nicht ohne weiteres berechtigt, diese Arbeit ganz auf Rechnung der verbrauchten zu setzen; ja es ist der Fall vielleicht gar nicht selten, daß dies auch nicht einmal für einen Theil jener Arbeit richtig sein würde. Gesetzt, es werde eine Verbindung AB durch die Wirkung eines ihr mitgetheilten hohen Wärmegrades zersetzt; das dadurch isolirte Atom A treffe auf ein drittes Atom C und vereinige sich mit demselben, so ist die Wärmetönung des ganzen Vorganges genau dieselbe, als ob durch die Affinität von C zu A die Verbindung AB zersetzt worden wäre, während doch in Wirklichkeit zwei Vorgänge stattfanden, die weiter nicht zusammenhängen, als daß der eine das Material für den anderen geliefert hat, und für deren Eintreten es ganz gleichgültig ist, ob in Summa eine positive oder eine negative Wärmetönung eintrat.

Ebensowenig wie theoretische Ueberlegungen zwingen uns die vorliegenden Beobachtungen zur Annahme einer grundsätzlichen

Verschiedenheit der mit positiver und der mit negativer Wärmetönung verbundenen Umsetzungen. Diese Annahme würde vielmehr eine Menge nahe zusammenhängender Dinge auseinander reißen, z. B. die Zersetzungen der Salze und analoger Verbindungen durch Säuren oder Basen, die bekanntlich bald unter Erwärmung, bald unter Abkühlung vor sich gehen, je nach der Natur der Stoffe nicht nur, sondern auch je nach den aufeinander wirkenden Quantitäten derselben.

Die neueren Untersuchungen über Massenwirkung haben ganz unzweifelhaft dargethan, daß sehr viele, wenn nicht gar die meisten, chemischen Umsetzungen von ihrem geraden Gegentheile begleitet werden, so daß nie ein Zustand der Ruhe ohne Umsatz, sondern nur ein Gleichgewichtszustand entsteht, in welchem die Umsetzung in der einen Richtung gerade so viel schafft, wie die entgegengesetzte zerstört, und demnach eine negative Wärmetönung eine ihr äquivalente positive fortwährend ausgleicht. Es kann hier also nicht davon die Rede sein, daß die Umsetzung nur im Sinne der Wärme erzeugenden Affinitäten geschehe. In sehr vielen Fällen ist sogar die mit Wärmeverbrauch verbundene Reaction die weit überwiegende, so daß z. B. die mit kleinerer Neutralisationswärme begabte Säure der mit größerer den größten Theil der Basis unter Abkühlung entzieht u. dgl. m.

Von einem Theile dieser Vorgänge, besonders von der Neutralisation der Säuren und Basen, wissen wir zudem, was vielleicht noch von vielen anderen Umsetzungen gilt, daß die sie begleitende Wärmetönung, ebenso wie einige andere mit ihnen verbundene physikalische Vorgänge, wie die Aenderung der Raumerfüllung, der Lichtbrechung, *nicht von der Wechselbeziehung der sich verbindenden Stoffe, also nicht von der Affinität derselben zu einander abhängt, sondern nur von der Natur jedes einzelnen von ihnen.* Die Wärmetönung, die Volumänderung, die Aenderung der Lichtbrechung setzt sich

stets aus zwei Theilen zusammen, deren einer nur von der Natur der Säure, der andere nur von der Natur der Basis abhängt. Die Neutralisation einer Säure durch Kali erzeugt stets eine bestimmte Anzahl von Wärmeeinheiten mehr, eine um ein bestimmtes Mafs gröfsere Ausdehnung als die durch Ammoniak, sei die Säure, welche sie wolle; die Neutralisation einer Basis durch Schwefelsäure bewirkt ebenso eine um stets dieselbe Zahl von Calorien stärkere Wärmetönung als die durch Salzsäure oder Salpetersäure, welche Basis auch neutralisirt werde. Man kann daher, wenn die Neutralisationswärme einer Basis mit allen Säuren und einer Säure mit allen Basen bekannt ist, die jeder beliebigen anderen Combination ebenso berechnen, wie sich aus den einmal bestimmten Aequivalentgewichten der Säuren und Basen die Zusammensetzung ihrer Neutralsalze im Voraus berechnen läfst. Die Neutralisationswärme ist also ebenso wenig wie das Aequivalentgewicht von der Stärke der neutralisirten Affinitäten abhängig; sie ist nur die Folge einer Zustandsänderung, welche durch die Affinität veranlafst wird. Die dem betreffenden Stoffe eigenthümliche Neutralisationswärme wird frei, sobald die Neutralisation eintritt, mag sie bewirkt sein durch was immer. Die Affinität besorgt nur die Auslösung der verfügbaren Energie; ebenso wie ein kleiner Funke oder ein ganzer Feuerbrand ein Pulverfaß mit gleicher Stärke explodiren läfst.

Was für die Neutralisation gilt, trifft vielleicht auch für manche andere umkehrbare Processe zu; ob auch für nicht umkehrbare, ist zur Zeit nicht zu entscheiden. Gewisse Kategorien derselben, wie die Fällung der Metalle, einschliesslich des Wasserstoffs, durch einander, die Verdrängung eines Salzbilders durch den anderen und manche andere Umsetzungen verlaufen meistens, jedoch nicht immer, im Sinne der positiven Wärmetönung. Gleichwohl bleibt es zweifelhaft, ob der Zusammenhang zwischen der Gröfse der Wärmeentwicklung

und der Stärke der Affinitäten ein so unmittelbarer ist, wie gewöhnlich angenommen wird; ob, mit anderen Worten, die entwickelte Wärme als ein richtiges Maß für die Stärke der befriedigten, die verbrauchte Wärme für die Stärke der gelösten Verwandtschaftskräfte angesehen werden darf.

Stellt man die Metalle in eine Reihe, so daß jedes vorhergehende vom folgenden aus seiner Lösung ausgefällt wird, so erhält man, bis auf wenige Ausnahmen, dieselbe Reihenfolge, wie wenn man sie nach den ihre Auflösung begleitenden Wärmetönungen zusammenstellt. Die Reihe ist auch im Wesentlichen identisch mit der elektrischen Spannungsreihe, welche die Metalle nach den elektromotorischen Kräften geordnet enthält, die ihrer je zwei mit dem betreffenden Lösungsmittel zu erzeugen vermögen. Es ist aber gerade für diese elektromotorische Kraft in neuester Zeit der Nachweis geführt worden, daß die behauptete Proportionalität derselben mit der Wärmemenge, welche der im Strome eintretende chemische Umsatz erzeugen könnte, nicht stattfindet, die elektromotorische Kraft vielmehr bald kleiner, bald größer ist, als sie nach dem irrtümlich aufgestellten Satze von der Aequivalenz der elektromotorischen Kraft mit dem chemischen Umsatze des Stromes sein sollte. Es ist gezeigt worden, daß nur ein Theil der in diesem Umsatze freiwerdenden Energie, der mit dem Namen der „freien Energie“ belegt wurde, für die Erzeugung des Stromes und beliebiger anderer Leistungen verfügbar ist, ein anderer, als „gebundene Energie“ bezeichneter Theil aber nicht. Es wird voraussichtlich auch für andere Leistungen der in den chemischen Elementen und Verbindungen enthaltenen Energie, einschließlic ihrer rein chemischen Wirkungen, der Scheidung in diese zwei Theile bedürfen, ehe die Gesetze ihrer Umwandlungen und ihrer Beziehungen zu dem, was wir Affinität zu nennen pflegen, uns offenbar werden können. Nur der weite Weg mühsamer experimenteller wie theore-

tischer Forschung wird dahin führen. Auf ihm wird das bereits so massenhaft angehäuften Material thermochemischer Beobachtungen ohne Zweifel zu einer sehr grossen Bedeutung für die klare Erkenntnis des Wesens chemischer Vorgänge gelangen. Der richtigen Verwerthung desselben sind die bisherigen theoretischen Betrachtungen noch nicht gewachsen, welche die Lösung des schwierigen Problems in gar zu einfacher Weise versuchten. Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, dass, wenn einmal die wahre Lösung gefunden sein wird, die den jetzt verbreiteten Anschauungen zu Grunde liegende Hypothese vom Wesen der Affinität als einer Anziehungskraft verschwinden, an ihrer Stelle aber ein jetzt kaum geahnter Einblick in das Wesen der Materie treten wird.

Tübingen, im März 1883.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium
zu Jena.

I. Untersuchungen über die Affinitätsgrößen des Kohlenstoffs;

von *A. Geuther.*

Zweite Abhandlung.

Nachdem die Untersuchungen über die *gemischten* Kohlensäureäther *) ergeben hatten, dass es einerlei ist, in welcher Reihenfolge die verschiedenen Alkylreste bei der

*) Diese Annalen **205**, 241.