

II. Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie; von Max Planck.

Erste Abhandlung.

Gesetze des Verlaufs von Reactionen, die nach constanten
Gewichtsverhältnissen vor sich gehen.

Einleitung.

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie: das Carnot-Clausius'sche Princip, ist in seiner Anwendung bekanntlich nicht allein auf thermische Processe beschränkt, sondern lässt, ähnlich dem ersten Hauptsatz, Raum für eine grossartige Verallgemeinerung, die sich auf alle uns bekannten physikalischen und chemischen Erscheinungen erstreckt, wie das besonders die neueren Arbeiten von Gibbs, von Helmholtz, Horstmann u. A. gezeigt haben; allerdings ist man in der Durchführung dieser Verallgemeinerung noch lange nicht an der Grenze des Erreichbaren angelangt. Von dem Gedanken ausgehend, dass es für die rationelle Entwicklung jeder Naturerkenntniss von hohem Interesse ist, die Gesamtheit der Gesetzmässigkeiten, welche in einer bis jetzt durch die verschiedenartigsten Thatsachen bewährten und durch keine einzige widerlegten Hypothese enthalten sind, möglichst vollständig kennen zu lernen, ehe man sich zur Fixirung von neuen, weitergehenden Hypothesen entschliesst, habe ich die Absicht, die Reihe der Schlussfolgerungen, welche aus dem Carnot-Clausius'schen Princip an und für sich, d. h. ohne Rücksicht auf bestimmte Vorstellungen von dem Wesen der molecularen Bewegungen, lediglich mit Zugrundelegung des Princip der Erhaltung der Energie, gezogen werden können, in mehreren aufeinanderfolgenden Abhandlungen noch etwas zu erweitern.

Da meine früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand nur zum kleinsten Theil in diesen Annalen veröffentlicht worden sind, so sei es mir gestattet, vorerst einige Hauptergebnisse derselben hier kurz zu reproduciren, was sich besonders auch durch den Umstand rechtfertigen dürfte,

dass sie sich in Form und Ideengang nicht unwesentlich von den seither bekannten unterscheiden.

Während das Princip der Erhaltung der Energie, wie das der Erhaltung der Materie, eine in allen Veränderungen der Natur unverändert bleibende Grösse behandelt, und daher in einer bestimmten Gleichung seinen Ausdruck findet, basirt im Gegensatz dazu das Carnot-Clausius'sche Princip auf dem Grundsatz, dass alle Processe, die in der Natur stattfinden, in einem bestimmten Sinn, nach einer bestimmten Richtung hin verlaufen, sodass die Welt in einem gewissen steten Fortschreiten begriffen ist; hieraus wird im allgemeinen eine Ungleichung entspringen. Wie das Princip der Energie, so ist auch das der Entropie ursprünglich aus der Beobachtung gewisser Kreisprocesse hervorgegangen, doch beschränkt sich seine Bedeutung ebensowenig auf solche, wie die des ersten Princip; vielmehr findet es unmittelbar Anwendung auf jeden in der Natur vor sich gehenden Process.

Wir können nämlich offenbar alle Processe, die in der Natur stattfinden, von vornherein in zwei Klassen theilen: 1. in solche, welche sich vollständig rückgängig machen lassen — reversible, umkehrbare, neutrale Processe —, 2. in solche, bei denen dies nicht möglich ist — ich habe sie natürliche Processe genannt. Hierbei ist unter der Möglichkeit des „vollständig rückgängig“ machens zu verstehen, dass es möglich ist, das materielle System, welches den Process durchgemacht hat, aus seinem Endzustand genau wieder in den alten Anfangszustand zurückzubringen, und zwar so, dass auch ausserhalb des Systems keine bleibende Veränderung eintritt. Auf welchem Wege dies geschieht, bleibt vollkommen gleichgiltig, ja es ist gestattet, ganz beliebige Körper als Hilfsapparate, Maschinen u. s. w. in beliebiger Weise zur Erreichung des gesetzten Zieles zu verwenden, nur müssen dieselben am Schluss sich wieder genau in dem Zustand befinden, als in dem Augenblick, wo man anfing, sie zu benutzen; es soll eben schliesslich nur alles genau wieder ebenso sein wie am Anfang.

Die Frage nach den charakteristischen Merkmalen eines natürlichen und eines reversiblen Processes führt zunächst

zu der Erkenntniss, dass diese Unterscheidung allein beruht auf der Beschaffenheit des Anfangs- und des Endzustandes, nicht aber auf dem sonstigen Verlauf eines Processes; denn es kommt nur darauf an, ob es möglich ist oder nicht, das materielle System auf irgend eine Weise aus dem Endzustand in den Anfangszustand so überzuführen, dass ausserhalb des Systems keine bleibende Veränderung eintritt. Ich habe daher die beiden möglichen Fälle durch folgende anschauliche Bezeichnung unterschieden: im einen Fall, dem eines natürlichen Processes, hat die Natur „mehr Vorliebe“ für den Endzustand als für den Anfangszustand, im anderen Fall hat die Natur die „nämliche Vorliebe“ für den Endzustand wie für den Anfangszustand. Damit ist nichts weiter gesagt, als dass der Uebergang von einem Zustand zum anderen im ersten Fall nur in einer Richtung möglich ist, im zweiten dagegen nach Belieben in jeder Richtung, vor- oder rückwärts. (Zu den natürlichen Processen gehören z. B.: Die Leitung von Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper, die Erzeugung von Wärme durch Reibung oder Stoss, die Ausdehnung eines Körpers ohne Leistung äusserer Arbeit u. a. m. Keiner dieser Prozesse lässt sich vollständig rückgängig machen, jeder von ihnen vermittelt den Uebergang aus einem Zustand geringerer Vorliebe zu einem Zustand grösserer Vorliebe der Natur.)

So gefasst läuft die ganze Untersuchung auf die Frage hinaus, ob es möglich ist, anzugeben, wie gross die Vorliebe der Natur für einen gegebenen Zustand eines materiellen Systems ist. Da diese Grösse jedenfalls nur von der Beschaffenheit des Zustandes selber abhängt, so müsste sie sich als eindeutige Function derjenigen Grössen darstellen lassen, welche den Zustand des Systems bestimmen.

Wenn man bei dieser Untersuchung von der einen Voraussetzung ausgeht, dass irgend einer der drei oben beispielsweise angeführten Prozesse wirklich ein natürlicher ist (Clausius¹⁾ hat bekanntlich den ersten derselben gewählt), so lässt sich der strenge Nachweis führen, dass eine Function

1) R. Clausius, Mech. Wärmetheorie. 2. umg. Aufl. 1. p. 81. 1876.

mit den angegebenen Eigenschaften für jeden beliebigen Zustand eines materiellen Systems in der That existirt¹⁾, und zwar ist dies die von Clausius²⁾ entdeckte und benannte Entropiefunctio. Ihre Definition lautet, im engen Anschluss an die von Clausius gegebene, folgendermassen: Die Entropie eines materiellen Systems in einem gegebenen Zustand ist die Summe aller unendlich kleiner Wärmemengen, jede dividirt durch ihre absolute Temperatur, welche das System nach aussen (durch Leitung oder Strahlung) abgibt, wenn es aus dem gegebenen Zustand durch einen beliebigen reversiblen Process in einen gewissen willkürlich fixirten Nullzustand übergeführt wird. Die Bedeutung dieser Definition erstreckt sich nur auf den Fall, dass es möglich ist, das materielle System mittelst mechanischer und thermischer äusserer Einwirkungen durch einen reversiblen Process aus dem gegebenen Zustand in den Nullzustand überzuführen, — was im allgemeinen, z. B. bei electricischen Vorgängen, keineswegs zutreffen wird. Doch ist für die Zwecke der nachfolgenden Abhandlung diese Bedingung immer als erfüllt zu betrachten. Der Werth der Entropie in einem gegebenen Zustand ist eindeutig bestimmt bis auf eine additive Constante, die von der Wahl des Nullzustandes abhängt. Besteht das materielle System aus mehreren Körpern, so ist, wie man leicht sehen kann, die Entropie des Systems die Summe der Entropieen der einzelnen Körper.

Die so definirte Entropie gibt also durch ihren Werth die Grösse der „Vorliebe“ der Natur für den betreffenden Zustand an, und wir können daher folgendes Princip aussprechen: Die Entropie eines materiellen Systems im Endzustand eines Processes ist stets grösser (im Grenzfall ebensogross) wie im Anfangszustand. Der Grenzfall der reversiblen Prozesse (wozu u. a. alle im engeren Sinn mechanische gehören, da sie an dem inneren Zustand der Körper nichts ändern) ist nur ein idealer; man kann daher auch

1) In meiner Dissertationsschrift: Ueber den 2. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie findet sich dieser Beweis, sowie die unmittelbar anschliessenden Betrachtungen eingehend dargestellt.

2) R. Clausius, l. c. p. 111.

sagen: Die Entropie eines materiellen Systems kann in der Natur immer nur vermehrt, niemals vermindert werden. Selbstverständlich müssen dabei immer alle Körper mit berücksichtigt werden, welche durch den Process irgendwelche Veränderungen erleiden. Jedem Process in der Natur entspricht also eine bestimmte Entropievermehrung.¹⁾

Man kann aber noch weiter gehen: Umgekehrt: wenn zwei verschiedene Zustände eines bestimmten materiellen Systems gegeben sind, so lässt sich durch Vergleichung der Werthe, welche die Entropie in jedem derselben besitzt, von vornherein angeben, für welchen von beiden Zuständen die Natur mehr Vorliebe hat, d. h. in welcher Richtung in der Natur ein Uebergang zwischen ihnen möglich ist (so dass ausserhalb keine bleibenden Veränderungen eintreten); dieser Uebergang geht nämlich immer nur in der Richtung von der kleineren zur grösseren Entropie vor sich. Damit ist allerdings nicht gesagt, dass der Uebergang sich immer von selber vollzieht, sobald das System in den betreffenden Zustand gebracht ist, sondern nur, dass er bei geeigneter Behandlung des Systems überhaupt vollzogen werden kann, während dagegen der umgekehrte Uebergang ganz unmöglich ist. Im Grenzfall, wenn die Entropieen gleich sind, kann man durch reversible Prozesse nach Belieben in beiden Richtungen übergehen.

Hierbei ist aber noch ein wichtiger Umstand zu beachten. Da beim Uebergang von einem Zustand zum anderen die Energie des Systems jedenfalls constant bleibt, so dürfen die beiden Zustände, die bezüglich ihrer Entropieen verglichen werden sollen, nicht von vornherein ganz beliebig angenommen werden, sondern man hat auf die Bedingung zu achten, dass die Energieen in ihnen gleich sind. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so hören die Zustände überhaupt auf, vergleichbar zu sein, und die Frage nach der grösseren oder geringeren Vorliebe der Natur für einen derselben wird an und für sich hinfällig.

Der Formulirung des allgemeinen Princips mögen zu-

1) R. Clausius, Pogg. Ann. 125. p. 353. 1865.

nächst einige einfache Anwendungen folgen. Die Entropie S eines homogenen Körpers, dessen Zustand von zwei Variablen, etwa Temperatur ϑ und Druck p , abhängt, ist natürlich ebenso wie die Energie U , das Volumen V u. s. w. eine bestimmte Function dieser Variablen. Wenn nun der Zustand des Körpers auf beliebig gegebene Weise unendlich wenig verändert wird, so ist nach der Definition die Aenderung der Entropie: $\delta Q/\vartheta$, wobei δQ die Wärmemenge bedeutet, die der Körper nach aussen abgibt, wenn er durch einen reversiblen Process in den ersten Zustand zurückgebracht wird (im allgemeinen verschieden von der Wärme, welche der Körper bei der gegebenen Zustandsänderung von aussen aufnimmt). Daher ist:

$$\delta Q = \delta U + p \cdot \delta V,$$

also:
$$\delta S = \frac{\delta U + p \delta V}{\vartheta}.$$

Wenn sich z. B. der Körper ausdehnt ohne äussere Arbeitsleistung und ohne Wärmezufuhr von aussen, so ist $\delta U = 0$ und daher $\delta S = p \delta V/\vartheta$, wir haben also in diesem Fall einen natürlichen Process, dem die Entropievermehrung $p \delta V/\vartheta$ entspricht.

Wird von einem anderen Körper mit der höheren Temperatur ϑ' die Wärme δQ auf den betrachteten Körper geleitet, so betragen die Entropieänderungen der beiden Körper $\delta Q/\vartheta$ und $-\delta Q/\vartheta'$, mithin die Entropievermehrung des Systems: $\delta Q \cdot (1/\vartheta - 1/\vartheta')$; entstammt aber die zugeführte Wärme δQ etwa der Reibung mit einem anderen Körper, dessen innerer Zustand ungeändert bleibt, so beträgt die Entropievermehrung: $\delta Q/\vartheta$.

Als ein weiteres Beispiel für die Anwendung des Principis möge der bekannte von Clausius¹⁾ beschriebene Kreisprocess dienen. Ein Körper werde der Reihe nach verschiedenartigen Veränderungen unterworfen, wie Compression, Ausdehnung, Wärmezuleitung und -ableitung, die durch geeignete Wärmereservoirs vermittelt wird; schliesslich aber möge er wieder in seinen Anfangszustand zurückgelangen. — Der be-

1) R. Clausius, Mech. Wärmeth. 1. p. 224. 1876.

schriebene Vorgang bildet entweder einen natürlichen oder einen reversiblen Process; vergleichen wir den Anfangszustand mit dem Endzustand. Da der dem Kreisprocess unterworfenen Körper sich in beiden Zuständen genau gleich verhält, so kann man ihn bei dieser Vergleichung ganz ausser Acht lassen. Die einzigen bleibenden Veränderungen sind vielmehr in dem Zustand der Wärmereservoir eingetreten, abgesehen von gewissen mechanischen Veränderungen (Hebung von Gewichten u. dgl.), die auf den Werth der Entropie keinen Einfluss haben. Nun wird die Entropie eines Wärmereservoirs von der Temperatur ϑ durch die Abgabe der Wärme δQ an den Körper geändert um $-\delta Q/\vartheta$; also beträgt die Entropievermehrung des ganzen Systems:

$$-\int \frac{\delta Q}{\vartheta} \geq 0, \quad \text{oder: } \int \frac{\delta Q}{\vartheta} \leq 0,$$

wie bekannt. — Lässt man den Kreisprocess unvollendet, so tritt zu diesem Integral noch hinzu die Differenz der Entropien des Körpers am Anfang und am Ende des Processes. Der Vorzug der hier dargestellten Auffassung besteht offenbar darin, dass wir unser Augenmerk lediglich auf den Anfangs- und den Endzustand des Processes zu richten brauchen, nicht aber auf seinen sonstigen Verlauf.

Wenn ein materielles System denjenigen Zustand einnimmt, welchem der grösste Werth der Entropie entspricht, der unter den gegebenen äusseren Bedingungen überhaupt möglich ist, so befindet es sich im absolut stabilen Gleichgewicht; denn so lange die äusseren Bedingungen aufrecht erhalten bleiben, kann dann keine Veränderung mehr eintreten, da eine solche dem Principe gemäss nothwendig mit einer Vermehrung der Entropie verbunden sein müsste. Im allgemeinen kann aber eine Function mehrere relative Maxima haben; eins von diesen, das grösste, ist immer zugleich das absolute, entspricht also dem absoluten Gleichgewicht, die übrigen bezeichnen im allgemeinen auch Gleichgewichtszustände, aber weniger stabile, d. h. es kann vorkommen, dass beim Hinzutreten einer minimalen, aber geeigneten Störung, die als auslösende Kraft dient (Erschütte-

rung, Funke u. s. w.), der Gleichgewichtszustand dauernd verlassen und ein anderer, stabilerer, eingenommen wird; dann ist aber die Rückkehr in den früheren Zustand unmöglich. Wir werden hierauf im Folgenden zurückzukommen haben.

I. Abschnitt.

Reactionen zwischen Körpern von der nämlichen stofflichen Zusammensetzung.

Wir denken uns zunächst zwei physikalisch homogene Körper, welche die nämliche stoffliche Zusammensetzung aufweisen, d. h. aus den nämlichen Elementarstoffen in den nämlichen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind, bei irgend einer Temperatur ϑ und irgend einem Druck p in Berührung befindlich, und fragen nach dem Verlauf der zwischen ihnen etwa eintretenden Reaction. Hierher gehört die Berührung zweier verschiedener Aggregatzustände eines und desselben Körpers (fest und flüssig, flüssig und gasförmig, fest und gasförmig), ferner die Wechselwirkung zwischen zwei isomeren Körpern¹⁾, dann die zwischen einer chemischen Verbindung und dem homogenen Gemisch ihrer (gasförmigen) Dissociationsproducte, insofern beide Körper die nämliche stoffliche Zusammensetzung haben (z. B. NH_4Cl der eine Körper und $(\text{NH}_3 + \text{HCl})$ der andere Körper).

Bezeichnen wir die Massen der beiden Körper mit M und M' , ferner die Volumina, die Energieen und die Entropieen der Masseneinheit, resp. mit v und v' , u und u' , s und s' , so ist die Entropie des Systems:

$$S = Ms + M's'.$$

Wir wollen nun irgend eine beliebige unendlich kleine Aenderung des Zustandes ins Auge fassen, die denkbarer Weise eintreten kann, wenn das System ganz sich selbst überlassen bleibt, und an dem Werthe der entsprechenden Entropieänderung untersuchen, ob diese Zustandsänderung in der Natur realisirbar ist. Die Aenderung der Entropie wird sein:

1) z. B. Cyan und Paracyan; Troost et Hautefeuille. Compt. rend. 66. p. 795. 1868.

$$\delta S = s \cdot \delta M + s' \cdot \delta M' + M \cdot \delta s + M' \cdot \delta s',$$

oder, da $\delta M + \delta M' = 0$, und:

$$(1) \quad \delta s = \frac{\delta u + p \cdot \delta v}{\vartheta},$$

(welche Gleichung allgemein gilt, wenn die Zusammensetzung des betreffenden Körpers constant ist):

$$\delta S = (s - s') \cdot \delta M + M \cdot \frac{\delta u + p \delta v}{\vartheta} + M' \cdot \frac{\delta u' + p \delta v'}{\vartheta}.$$

Die Zustandsänderung soll aber jedenfalls ohne äussere Wärmezufuhr vor sich gehen, also haben wir als Bedingung:

$$\delta U + p \cdot \delta V = 0,$$

wobei die gesammte Energie des Systems:

$$U = Mu + M' u', \quad \delta U = (u - u') \cdot \delta M + M \cdot \delta u + M' \cdot \delta u'$$

und das gesammte Volumen:

$$V = Mv + M' v', \quad \delta V = (v - v') \cdot \delta M + M \cdot \delta v + M' \cdot \delta v'.$$

Die gefundenen Werthe von δU und δV denken wir uns in die obige Bedingungsgleichung eingesetzt. Wenn wir dieselbe dann durch ϑ dividiren und von dem Ausdruck δS subtrahiren, so ergibt sich:

$$\delta S = \left\{ (s - s') - \frac{(u - u') + p(v - v')}{\vartheta} \right\} \cdot \delta M.$$

Setzen wir endlich zur Abkürzung:

$$(2) \quad \vartheta \cdot s - u - p \cdot v = w^1),$$

so haben wir einfacher:

$$\delta S = \vartheta \cdot (w - w') \cdot \delta M.$$

Nun lehrt das Princip der Vermehrung der Entropie: Wenn sich irgend eine Zustandsänderung auffinden lässt, die mit einer Vermehrung der Entropie verbunden ist, für welche also δS positiv wird, so lässt sich dieselbe in der Natur realisiren (sc. ohne dass eine bleibende äussere Veränderung eintritt), anderenfalls ist gar keine Zustandsände-

1) Diese wichtige thermodynamische Function ist wohl zuerst von Massieu, *Compt. rend.* 69. p. 858 u. 1057. 1869, untersucht worden. Vgl. auch Gibbs, *Sill. Amer. Journ.* (3) 16. p. 445. 1878. Addirt man zu ihr das Product $p v$, so erhält man die der v. Helmholtz'schen freien Energie entgegengesetzte Grösse.

rung möglich; dann besteht absolut stabiles Gleichgewicht. Sind nun ϑ und p beliebig gegeben, so wird $(w - w')$ einen bestimmten, in der Regel von 0 verschiedenen, positiven oder negativen Werth haben. Dann kann man im allgemeinen das Vorzeichen von δM immer so wählen, dass δS positiv wird. Daraus folgt der Satz: Wenn Temperatur und Druck beliebig angenommen sind, so wird zwischen den sich berührenden Körpern kein stabiles Gleichgewicht stattfinden, es ist vielmehr immer eine Reaction möglich, die darin besteht, dass sich entweder M' in M oder M in M' verwandelt, je nachdem w grösser oder kleiner ist als w' . Daher werden sich bei beliebig gegebener Temperatur und gegebenem Druck zwei Aggregatzustände eines Körpers nebeneinander nicht im Gleichgewicht befinden, sondern der eine wird in den anderen übergehen. Ebenso wenig wird sich eine chemische Verbindung in Berührung mit ihren Dissociationsprodukten im Gleichgewicht befinden, sondern sie wird sich entweder ganz zersetzen oder sich ganz verbinden. Die Reaction braucht übrigens nach dem auf p. 658 f. Gesagten nicht unter allen Umständen von selbst einzutreten: so kann zwischen Knallgas und Wasser, so zwischen zwei sich berührenden isomeren Körpern sehr wohl ein, allerdings minder stabiler, Gleichgewichtszustand bestehen. Wenn die Reaction aber überhaupt eintritt, muss sie sich nothwendig in der angegebenen Richtung vollziehen.

Stabiles Gleichgewicht ist also in dem allgemeinen Falle, dass ϑ und p beliebig gegeben sind, nur dann vorhanden, wenn entweder M oder $M' = 0$ ist, weil dann das Vorzeichen von δM nicht mehr so gewählt werden kann, dass δS positiv wird. Denn wenn $M = 0$ ist, so ist δM nothwendig positiv, und wenn $M' = 0$ ist, so ist δM nothwendig negativ.

Wenn aber die Temperatur ϑ und der Druck p der Bedingung genügen, dass $w = w'$, so haben wir unter allen Umständen stabiles Gleichgewicht, ganz ohne Rücksicht auf das Verhältniss der Massen M und M' ; denn dann ist für jede Zustandsänderung $\delta S = 0$, und daher unter den gegebenen Umständen keine Veränderung in der Natur möglich. Da w sowohl als w' eine bestimmte, wenn auch

nicht immer in Zahlen angebbare Function von p und ϑ ist, so entspricht vermöge der Bedingung $w = w'$ jeder beliebigen Temperatur ϑ ein bestimmter Druck (wir nennen ihn den neutralen Druck) und umgekehrt: jedem beliebigen Druck p entspricht eine bestimmte neutrale Temperatur. Trägt man die Werthe von Temperatur und Druck als Abscissen und Ordinaten in einer Ebene auf, so erhält man durch die Bedingung $w = w'$ eine Curve, die neutrale Linie, welche die ganze Coordinatenebene in zwei Gebiete scheidet. Allen Punkten innerhalb eines bestimmten Gebietes entsprechen Werthe von ϑ und p , für welche stabiles Gleichgewicht nur möglich ist, wenn $M = 0$, resp. $M' = 0$, während alle Punkte auf der Grenzlinie solche Werthe bezeichnen, bei denen die beiden Körper in beliebigem Mengenverhältniss sich berühren können, ohne dass das stabile Gleichgewicht je aufgehoben wird.

Für die Berührung zweier verschiedener physikalischer Aggregatzustände eines Körpers ist dieser Satz längst bekannt, auch für gewisse chemische Erscheinungen (die Dissociationsspannung von Salmiak, Chloralhydrat, carbaminsaurem Ammonium u. s. w. ist nur abhängig von der Temperatur). Abweichungen davon lassen sich stets auf den Umstand zurückführen, dass die von uns gemachten Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Unter diesen ist besonders die Bedingung hervorzuheben, dass jeder der beiden betrachteten Körper constante Zusammensetzung hat, und zwar im allgemeinsten, strengsten Sinne dieses Ausdruckes. Hierdurch ist z. B. ausgeschlossen die Dissociation von Lösungen, von Krystallwasserverbindungen, . . . weil durch jede Concentrationsänderung einer Lösung, durch Abgabe von Krystallwasser, . . . die Zusammensetzung des betreffenden Körpers geändert wird. Eben deswegen ist auch ausgeschlossen die Dissociation gasförmiger Substanzen (Untersalpetersäure, Jodwasserstoff, Joddampf), insofern hier die unzersetzte Substanz sich mit den Dissociationsprodukten durch Diffusion zu einem homogenen (d. h. in allen messbaren Raumtheilen gleichartigen) Körper vermengt. Denn wenn die Zersetzung fortschreitet, so ändert sich damit das Gewichtsverhältniss

der in demselben Raumtheil enthaltenen zersetzten und unzersetzten Substanz, und somit die Zusammensetzung des Gemisches; die Gl. (1) verliert also ihre Gültigkeit.

Aus der Gleichung $w = w'$ lassen sich mit Leichtigkeit alle schon aus der Theorie der gesättigten Dämpfe bekannten Gesetze herleiten. Wenn wir dieselbe nach der Temperatur ϑ differenziiiren, so ist zu beachten, dass der Druck p darin (der neutrale Druck) als Function von ϑ betrachtet werden muss. Dann ergibt sich:

$$\frac{\partial w}{\partial \vartheta} + \frac{\partial w}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{\partial w'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial w'}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta}.$$

Nun folgt aber, mit Rücksicht auf die unter (2) gegebene Definition von w , aus den allgemeinen thermodynamischen Gleichungen¹⁾, die wir hier anzuschreiben nicht nöthig haben, für ϑ und p als unabhängige Variable:

$$\frac{\partial w}{\partial \vartheta} = s \quad \text{und} \quad \frac{\partial w}{\partial p} = -v, \quad \text{mithin:} \quad s - s' = \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v - v').$$

Nach Gl. (2) ist aber allgemein:

$$s - s' = \frac{w + u + pv}{\vartheta} - \frac{w' + u' + pv'}{\vartheta},$$

also hier: $s - s' = \frac{(u - u') + p \cdot (v - v')}{\vartheta}$, woraus folgt:

$$(3) \quad (u - u') + p \cdot (v - v') = \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v - v').$$

Die linke Seite der Gleichung ist nichts anderes, als die (mechanisch gemessene) Reactionswärme r (Verdampfungs-, Condensations-, Schmelz-, Gefrier-, Verflüchtigungs-, Dissociations-, Verbindungswärme), d. h. die Wärmemenge, welche nach aussen abgegeben wird, wenn die Masseneinheit der Substanz unter dem constanten neutralen Druck p aus dem ersten in den zweiten (durch Striche bezeichneten) Zustand gebracht wird, wobei also auch die Temperatur schliesslich wieder die anfängliche ist. Diese bekannte Gleichung lehrt, dass die Reactionswärme proportional ist der Temperatur, dem Differenzialquotienten des neutralen Druckes (Sättigungsdruck, Dissociationstension) nach der Temperatur, und der bei der Reaction eintretenden Abnahme des Volumens der Massen-

1) z. B. Clausius, l. c. p. 215. Gl. (30).

einheit. Ihre Anwendung, auch auf chemische Reactionen, ist häufig erprobt.¹⁾

Wenn wir die Gleichung:

$$r = \vartheta \cdot (s - s')$$

nach ϑ differenziiren, so erhalten wir:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = s - s' + \vartheta \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} + \frac{\partial s}{\partial p} \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \right)$$

oder mit Berücksichtigung der oben für r gefundenen Werthe:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} + \frac{r}{v-v'} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p} - \frac{\partial v'}{\partial p} \right) + \vartheta \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial \vartheta} \right).$$

Die Werthe der Differenzialquotienten von s und s' aus den allgemeinen thermodynamischen Gleichungen²⁾ eingesetzt, ergibt:

$$(4) \quad \frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} - \frac{r}{v-v'} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial v'}{\partial \vartheta} \right) + c - c',$$

wobei c und c' die Wärmecapacitäten der beiden Körper bei constantem Druck bedeuten. Diese Gleichung ist werthvoll für die Bestimmung der Abhängigkeit der Reactionswärme von der Temperatur, da in ihr nur noch die Wärmecapacitäten und die Ausdehnung durch Wärme (bei constantem Druck) vorkommen.

Wenn sich v auf den gasförmigen, v' auf den flüssigen oder festen Aggregatzustand bezieht, so kann man gewöhnlich v' gegen v vernachlässigen, und erhält dann:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} - \frac{r}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} + c - c'.$$

Diese Gleichung gibt sehr gute Werthe für die Abhängigkeit der Verdampfungswärme des Wassers von der Temperatur.³⁾ Nimmt man weiter an, dass das Gas dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac folgt, so ist $\partial v / \partial \vartheta = v / \vartheta$, und man erhält die einfache Gleichung:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = c - c',$$

1) Die erste Anwendung dieser Gleichung auf chemische Vorgänge findet sich wohl bei A. Horstmann, Lieb. Ann. 8. Suppl. p. 125. 1870. Vgl. Moutier, Compt. rend. 72. p. 759. 1871.

2) Clausius, l. c. p. 215. Gl. (30).

3) M. Planck, Gleichgewichtszustände isotroper Körper. p. 52. 1880.

welche für die Verdampfungswärme zuerst von Rankine¹⁾, dann von Kirchhoff²⁾ unter den gleichen Voraussetzungen, aber auf ganz verschiedenen Wegen abgeleitet worden ist. Ueber die Abhängigkeit der Dissociationswärme von der Temperatur sind mir noch keine Versuche bekannt. Nach der letzten Gleichung ist die Aenderung, welche die Dissociationswärme (resp. die Verbindungswärme) erleidet, wenn die Reaction bei einer um 1° höheren Temperatur vor sich geht, gleich der Differenz der Wärmecapacitäten der Substanz im zersetzten (gasförmigen) und im unzersetzten (festen oder flüssigen) Zustand.

Zum Schluss dieses Abschnitts möge hier noch die Gleichung Platz finden, welche diejenige Wärmemenge angibt, die zur Erwärmung eines Körpers um 1° erforderlich ist, wenn derselbe stets gerade unter dem neutralen Druck gehalten wird. Bezeichnen wir sie mit h , so ist:

$$h \cdot d\vartheta = du + p \cdot dv. \quad \text{Ebenso auch: } h' \cdot d\vartheta = du' + p \cdot dv'.$$

Daraus:
$$h - h' = \frac{d(u - u')}{d\vartheta} + p \cdot \frac{d(v - v')}{d\vartheta} \quad \text{oder:}$$

$$(5) \quad h - h' = \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v - v') = \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta}.$$

Wenn sich h' auf den festen oder flüssigen, h auf den gasförmigen Aggregatzustand bezieht, kann man für h' in der Regel die spezifische Wärme bei constantem Druck: c' , setzen und hat dann:

$$h = c' + \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta} \text{)}$$

Hieraus lässt sich, wie bekannt, die spezifische Wärme gesättigter Dämpfe u. s. w. berechnen.

Für den Fall, dass drei Körper von gleicher stofflicher Zusammensetzung miteinander in Berührung sind (z. B. eine Substanz in festem, flüssigem und gasförmigem Zustand), ist ganz ebenso die Bedingung des stabilen Gleichgewichts:

$$w = w' = w''.$$

Aus diesen beiden Gleichungen resultirt eine bestimmte

1) Rankine, Pogg. Ann. 81. p. 176. 1850.

2) Kirchhoff, Pogg. Ann. 103. p. 185. 1858.

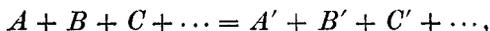
3) Clausius, l. c. p. 136.

Temperatur ϑ_0 und ein bestimmter Druck p_0 (ich habe sie als Fundamentaltemperatur und Fundamentaldruck der betreffenden Substanz bezeichnet).¹⁾ Für Wasser ist z. B. $\vartheta_0 = 273 + 0,0078^\circ \text{C.}$ und $p_0 = 4,5 \text{ mm.}$ (Der Druck des über Wasser und Eis gesättigten Dampfes.) Für jede Substanz existirt ein solches Werthenpaar von ϑ_0 und p_0 , es ist der Punkt, in dem die neutrale Linie (p. 572), welche sich auf die Verdampfung bezieht, die auf die Schmelzung bezügliche schneidet.

II. Abschnitt.

Reactionen nach constanten Gewichtsverhältnissen.

Wir betrachten irgend eine bestimmte chemische Reaction nach der Formel:



wobei die Buchstaben $A, B, C \dots A', B', C' \dots$ je ein Aequivalentgewicht (bestehend aus einem oder mehreren Moleculargewichten) einer chemischen Verbindung oder eines Elementarstoffes bezeichnen.²⁾ Alle diese Substanzen $A, B \dots A', B' \dots$ denken wir uns bei einer beliebigen Temperatur ϑ unter einem beliebigen Druck p in einen Raum zusammengebracht, sodass sie sich gegenseitig berühren, und zwar mögen von einer jeden der Substanzen $A, B, C \dots \epsilon$ Aequivalente, von einer jeden der Substanzen $A', B', C' \dots \epsilon'$ Aequivalente genommen sein. Nun stellen wir folgende Frage: Nach welcher Richtung ist unter den gegebenen Umständen ein chemischer Process möglich, vorausgesetzt, dass man das System ganz sich selbst überlässt, namentlich keine Wärme von aussen zuleitet. Diese Frage wird dadurch entschieden, dass man untersucht, ob die Entropie des Systems bei einer bestimmten gedachten Zustandsänderung vermehrt oder vermindert wird.

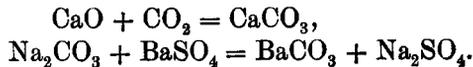
Hierbei müssen wir aber noch eine wesentliche Voraus-

1) M. Planck, Wied. Ann. 15. p. 449. 1882.

2) Hierbei ist vorausgesetzt, dass alle Substanzen, welche bei der Reaction irgendwie, wenn auch nur secundär, theilhaft sind, in die Formel eingesetzt werden.

setzung machen. Es sollen nämlich nur solche Reactionen, Umsetzungen, Zusammensetzungsänderungen in Betracht kommen, welche nach bestimmten constanten (oder multiplen) Gewichtsverhältnissen erfolgen, d. h. wir wollen uns alle diejenigen Nebenprocesse streng ausgeschlossen denken, in denen zwei (oder auch mehrere) der Substanzen $A, B \dots A', B' \dots$ sich nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen zu einem homogenen Körper zusammensetzen (vgl. oben p. 572), dahin gehören vor allem Lösungs-, Diffusions-, Absorptionserscheinungen, insofern jede Lösung, jede Gasmischung als Zusammensetzung nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen (z. B. von Wasser und Salz) aufzufassen ist. Im Interesse einer deutlichen Ausdrucksweise werde ich mir erlauben, für die so erläuterten Zusammensetzungen nach constanten Gewichtsverhältnissen im Folgenden die besondere Bezeichnung „nackte chemische Reactionen“ zu gebrauchen. In diesem Sinne gibt es unter allen chemischen Reactionen — auch unter denen, welche gewöhnlich als rein chemisch bezeichnet werden — verhältnissmässig wenige, die durch jenen besonderen Namen charakterisirt werden; so sind z. B. ausgeschlossen alle auf nassem Wege erfolgende Reactionen; denn jede wässrige Lösung setzt sich nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen zusammen. Ferner darf sich unter den Substanzen $A, \dots A' \dots$ nicht mehr als eine im gasförmigen Aggregatzustand befinden, insofern durch Diffusion der verschiedenen Gase ein Körper von variabler Zusammensetzung entsteht.

Als einfache Typen für eine „nackte“ chemische Reaction können etwa die folgenden Formeln gelten:



Die Entropie des Systems ist nun:

$$S = \varepsilon \cdot (m_1 s_1 + m_2 s_2 + \dots) + \varepsilon' \cdot (m_1' s_1' + m_2' s_2' + \dots),$$

wobei $m_1, m_2 \dots, m_1', m_2' \dots$ die Aequivalentgewichte der Substanzen $A, B \dots A', B' \dots$ und s die Entropie der Masseneinheit (specifische Entropie) einer solchen Substanz bezeichnet. Bei einer beliebigen unendlich kleinen Zustandsänderung wird:

$$\delta S = (m_1 s_1 + \dots) \delta \varepsilon + (m_1' s_1' + \dots) \delta \varepsilon' + \varepsilon \cdot (m_1 \delta s_1 + \dots) \\ + \varepsilon' \cdot (m_1' \delta s_1' + \dots),$$

oder, da: $\delta \varepsilon + \delta \varepsilon' = 0,$ und:

$$\delta s = \frac{\delta u + p \cdot \delta v}{\vartheta},$$

(eine Gleichung, die nur dann allgemein gilt, wenn die Zusammensetzung der Substanz constant ist):

$$\delta S = (m_1 s_1 + \dots - m_1' s_1' - \dots) \delta \varepsilon + \varepsilon \cdot \left(m_1 \cdot \frac{\delta u_1 + p \delta v_1}{\vartheta} + \dots \right) \\ + \varepsilon' \cdot \left(m_1' \cdot \frac{\delta u_1' + p \delta v_1'}{\vartheta} + \dots \right).$$

Da nun die Zustandsänderung ohne Zufuhr von äusserer Wärme vor sich gehen soll, so haben wir jedenfalls die Bedingungsgleichung:

$$\delta U + p \cdot \delta V = 0,$$

wobei die gesammte Energie des Systems:

$$U = \varepsilon \cdot (m_1 u_1 + m_2 u_2 + \dots) + \varepsilon' \cdot (m_1' u_1' + m_2' u_2' + \dots) \quad \text{also:}$$

$$\delta U = \delta \varepsilon \cdot (m_1 u_1 + \dots - m_1' u_1' - \dots) + \varepsilon \cdot (m_1 \delta u_1 + \dots) \\ + \varepsilon' \cdot (m_1' \delta u_1' + \dots),$$

und ganz ebenso das Gesamtvolumen:

$$V = \varepsilon \cdot (m_1 v_1 + m_2 v_2 + \dots) + \varepsilon' \cdot (m_1' v_1' + m_2' v_2' + \dots),$$

und seine Aenderung:

$$\delta V = \delta \varepsilon \cdot (m_1 v_1 + \dots - m_1' v_1' - \dots) + \varepsilon \cdot (m_1 \delta v_1 + \dots) \\ + \varepsilon' \cdot (m_1' \delta v_1' + \dots).$$

Denken wir uns die gefundenen Werthe von δU und δV in die Bedingungsgleichung eingesetzt, dividiren dieselbe noch durch ϑ und subtrahiren sie dann von dem Ausdruck δS , so erhalten wir:

$$\delta S = (m_1 s_1 + \dots - m_1' s_1' - \dots) \delta \varepsilon - (m_1 u_1 + \dots - m_1' u_1' - \dots) \cdot \frac{\delta \varepsilon}{\vartheta} \\ - (m_1 v_1 + \dots - m_1' v_1' - \dots) \cdot \frac{p \delta \varepsilon}{\vartheta},$$

oder, wenn wir schliesslich, wie im ersten Abschnitt, allgemein setzen:

$$\vartheta \cdot s - u - p \cdot v = w, \\ \delta S = \vartheta \cdot (m_1 w_1 + m_2 w_2 + \dots - m_1' w_1' - m_2' w_2' - \dots) \cdot \delta \varepsilon.$$

Wenn ϑ und p beliebig gegeben sind, so sind dadurch die Werthe aller w bestimmt, und der Coëfficient von $\delta\varepsilon$ in der letzten Gleichung wird im allgemeinen von 0 verschieden, positiv oder negativ sein. Daraus folgt, dass man im allgemeinen durch geeignete Wahl des Vorzeichens von $\delta\varepsilon$, δS positiv machen kann, mit anderen Worten: es lässt sich immer eine Zustandsänderung auffinden, die mit einer Vermehrung der Entropie verbunden ist, und die also in der Natur realisirt werden kann. Stabiles Gleichgewicht wird also unter den angenommenen Bedingungen nur dann vorhanden sein, wenn entweder $\varepsilon = 0$ oder $\varepsilon' = 0$ (je nachdem der Ausdruck $m_1 w_1 + \dots - m_1' w_1' - \dots$ negativ oder positiv ist), d. h. wenn die Reaction in einer Richtung vollständig beendigt ist; denn dann ist das Vorzeichen von $\delta\varepsilon$ nicht mehr willkürlich. Wir haben also den Satz: Wenn Temperatur und Druck beliebig gegeben sind, so verläuft jede nackte chemische Reaction (im Sinne der Definition p. 577) in einer bestimmten Richtung bis zur vollständigen Beendigung, ohne Rücksicht auf das Mengenverhältniss der reagirenden Substanzen. Dieser Satz tritt allerdings in directen Widerspruch mit der von Berthollet ausgebildeten Ansicht, die bekanntlich einen gewissen mittleren Zustand unvollständiger Umsetzung als stabilen Gleichgewichtszustand festsetzt und die Beschaffenheit dieses Zustandes auch von dem Mengenverhältniss der reagirenden Stoffe abhängig macht. Man wird aber, wenn die Erfahrung zu Rathe gezogen wird, stets finden, dass in allen Fällen, wo die sogenannte Massenreaction wirklich beobachtet wird, die von uns gemachte Voraussetzung der „nackten“ chemischen Reaction nicht erfüllt ist. In der That haben wir es da stets mit Erscheinungen zu thun, bei denen Lösungen, Absorptionen, Diffusionen, überhaupt Vorgänge, in denen die Substanzen sich nach variablen Gewichtsverhältnissen zu einem homogenen Körper zusammensetzen, eine wesentliche Rolle spielen.

Zu den „nackten“ chemischen Reactionen gehört selbstverständlich auch jeder einfache Additionsvorgang, resp. seine Umkehrung: die Dissociation, vorausgesetzt nur, dass

die reagirenden Substanzen weder Lösungen noch Diffusionen mit veränderlicher Zusammensetzung eingehen. — Ist eine oder sind mehrere der Substanzen $A, B \dots A', B' \dots$ im Ueberschuss vorhanden, so ändert dies durchaus nichts an den gezogenen Schlussfolgerungen, solange man an der Voraussetzung der „nackten“ chemischen Reactionen festhält, da die Gesamtentropie aller Körper dann einfach die Summe der einzelnen ist.

Es gibt aber für jede beliebig angenommene Temperatur ϑ einen bestimmten Druck p , den neutralen Druck, und umgekehrt, für jeden Druck eine bestimmte Temperatur, die neutrale Temperatur, für welche:

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 + \dots = m_1' w_1' + m_2' w_2' + \dots$$

Wenn diese Bedingung zwischen Temperatur und Druck erfüllt ist, so wird δS unter allen Umständen $= 0$, dann wird also stabiles Gleichgewicht vorhanden sein bei jedem Werth von ϵ und ϵ' , d. h. bei jedem Mengeverhältniss der reagirenden Stoffe. Ob dieser neutrale Zustand im Experiment immer wirklich erreichbar ist, bleibt natürlich eine andere Frage. Trägt man die vermöge der letzten Gleichung zusammengehörigen Werthe von Temperatur und Druck als Coordinaten in einer Ebene auf, so erhält man die neutrale Linie (vgl. p. 572), welche die Eigenschaft besitzt, dass sie unmittelbar erkennen lässt, in welcher Richtung eine Reaction der betreffenden Stoffe verläuft, wenn Temperatur und Druck beliebig gegeben sind. Für alle Werthenpaare von ϑ und p nämlich, welche den Punkten auf der einen Seite der Linie entsprechen, verläuft die Reaction vollständig in einem bestimmten Sinn, für die Punkte der anderen Seite vollständig im entgegengesetzten Sinn, für die Punkte der Linie selber aber besteht Gleichgewicht zwischen den Stoffen in beliebigen Mengenverhältnissen. Daher kehrt sich jede nackte chemische Reaction um, wenn man Druck oder Temperatur geeignet ändert, und nicht inzwischen eine anderweitige, unberücksichtigt gelassene Reaction eintritt, die eine noch grössere Vermehrung der Entropie herbeizuführen vermag.

Man sieht, dass diese Folgerungen genau denen gleichen, die wir im vorigen Abschnitt gezogen haben, wir können uns daher von jetzt an begnügen, die dort vorgetragene Sätze und Formeln auf diesen allgemeineren Fall direct zu übertragen. Zunächst sei noch bemerkt, dass nicht jede Reaction, die von einer Vermehrung der Entropie begleitet ist, auch immer von selber eintritt (vgl. p. 571); es kann ja auch relative Maxima der Entropie (weniger stabile Gleichgewichtszustände) geben; hierher sind z. B. die Gleichgewichtszustände aller explosionsfähigen Stoffe zu rechnen. Nur wenn die Reaction überhaupt eintritt, muss sie nothwendig in dem angegebenen Sinne vollständig von Statten gehen.

Die (mechanisch gemessene) Reactionswärme r (Verbindungswärme, Wärmewerth, Wärmetönung, Umsetzungswärme, Dissociationswärme u. s. w.), d. h. die Wärmemenge, welche nach aussen abgegeben wird, wenn die Stoffe $A, B, C \dots$, von jedem 1 Aequivalentgewicht genommen, sich in die Stoffe $A', B', C' \dots$ bei constantem Druck p umsetzen, und am Schluss des Processes die Temperatur ϑ wieder dieselbe ist wie am Anfang, ist gegeben durch den Ausdruck: $r = (m_1 u_1 + \dots - m_1' u_1' - \dots) + p \cdot (m_1 v_1 + \dots - m_1' v_1' - \dots)$, (Summe der Abnahme der inneren Energie und der von dem äusseren Druck geleisteten Arbeit).

Wird die Reaction bei dem neutralen Druck vorgenommen, wie er der Temperatur ϑ entspricht, so erhalten wir genau wie in Gleichung (3):

$$r = \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (m_1 v_1 + \dots - m_1' v_1' - \dots),$$

d. h. die Reactionswärme ist proportional einmal der absoluten Temperatur, dann dem Differentialquotienten des neutralen Druckes nach der Temperatur, und endlich der Abnahme des gesammten Volumens (bezogen auf je 1 Aequivalentgewicht). Ist also z. B. die Reactionswärme bekannt, so lässt sich berechnen, wie sich der neutrale Druck mit der Temperatur ändert.

Ganz ebenso lassen sich nach dem Muster der Gleichungen (4) und (5) Relationen bilden, welche Schlüsse auf die Grösse der Wärmecapacitäten der verschiedenen aufein-

ander reagirenden Stoffe unter verschiedenen Umständen, $c_1, c_2 \dots c_1', c_2' \dots$ und $h_1, h_2 \dots h_1', h_2' \dots$ gestatten, wobei die Bedeutung dieser Grössen direct aus den Betrachtungen des vorigen Abschnitts hervorgeht.

Zum Schluss möchte ich nochmals ausdrücklich betonen, dass alle im Vorhergehenden vorgetragenen Sätze auf genau derselben Grundlage beruhen, wie der bekannte Clausius'sche Grundsatz von der Unmöglichkeit eines Ueberganges der Wärme aus tieferer in höhere Temperatur ohne bleibende Compensation, dass sie also sämmtlich zugleich mit diesem Grundsatz stehen und fallen. Daher dürfte durch das Princip der Vermehrung der Entropie jedenfalls eine rationellere Basis für die Beurtheilung des Verlaufs chemischer Processe gegeben sein, als durch das weit weniger gut begründete Berthelot'sche Princip vom Arbeitsmaximum, dessen Unzulänglichkeit von Tag zu Tag mehr anerkannt wird. Freilich hält es für einen theoretischen Physiker oft nicht leicht, sich im Gedankengang und in der Ausdrucksweise der Anschauung des Chemikers anzupassen, indess habe ich mich zu den gegebenen Auseinandersetzungen ermuthigt gefühlt durch die sichtlich enorme Fruchtbarkeit der angewandten Methode, deren bequeme Uebertragung auf allgemeinere chemische Vorgänge ich in den nächsten Abhandlungen darzulegen versuchen werde.

Kiel, December 1886.

III. *Messungen der Sonnenwärme;* *von O. Frölich.*

Zweite Abhandlung.

(Hierzu Taf. VI Fig. 3—4.)

Seit der Veröffentlichung meiner Abhandlung gleichen Titels¹⁾ habe ich diese Beobachtungen stetig fortgesetzt; im Nachstehenden theile ich die erhaltenen Resultate mit, sowie

1) O. Frölich, Wied. Ann. 21. p. 1. 1884.