Werk

Titel: Spencer Umfreville Pickering: Die Principien der Thermochemie

Ort: Braunschweig

Jahr: 1889

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0004|log205

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

Die sorgfältige Beobachtung dieser Bewegungen lässt keinen Zweifel darüber, dass es sich hier nicht um zufällige Wirkungen von Strömungen, Schwingungen oder Temperaturunterschiede handelt, sondern um eine normale Erscheinung, welche bei constanter Temperatur eintritt und von der Constitution der Flüssigkeit herrührt. In der That erscheint das Phänomen in seiner Gesammtheit absolut regelmässig; denn es zeigt sich immer, wenn die Partikelchen suspendirt bleiben, und hält unbeschränkt an, wenn die Partikelchen klein genug sind, dass sie sich nicht absetzen. Da andererseits diese Bewegungen in gleicher Weise bei gasigen, flüssigen und festen Partikelchen stattfinden, so ist es klar, dass die Bläschen und Stäubchen keine wesentliche Rolle hierbei spielen, sondern dass sie nur die innere Bewegung der Flüssigkeit sichtbar machen. Die Brown'sche Bewegung zeigt also zwar nicht die Bewegungen der Molekeln, aber doch etwas dem sehr nahe Stehendes. Verfasser denkt sich, dass die eigentlichen Molecularbewegungen in den Flüssigkeiten theilweise coordinirt sind, und zwar in Räumen, die 1 μ gleich kommen, und deshalb an entsprechend kleinen Partikeln sichtbar werden; denn die Molekeln selbst würden Körperchen von den hier in Rede stehenden Dimensionen nicht in Bewegung versetzen können, wenn sie sich nicht coordinirt bewegen. In der Brown'schen Bewegung erblickt somit Herr Gouy den directen und sichtbaren Beweis für die Richtigkeit der herrschenden Hypothese über die Natur der Wärme; ihr Studium hat daher eine hervorragende Wichtigkeit für die Molecularphysik.

Noch von einem anderen Gesichtspunkte aus ist die uns hier beschäftigende Erscheinung wichtig. Wie man sich dieselbe auch denken mag, soviel steht fest, dass bei derselben Arbeit verbraucht wird, und man kann sich einen Mechanismus denken, durch den ein Theil dieser Arbeit verfügbar wird. Stellt man sich vor, dass ein solches Partikelchen mittelst eines entsprechend dünnen Fädchens aufgehängt ist an einem sehr leichten Rädchen, so wird dieses bei bestimmten Bewegungen sich drehen und die Arbeit könnte weiter übertragen werden. Ausführbar ist freilich ein solcher Mechanismus nicht, wohl aber theoretisch denkbar; es würde also Arbeit erzeugt werden auf Kosten der Wärme des umgebenden Mediums, was mit dem Carnot'schen Princip im Widerspruch steht. Hier scheint der Vorbehalt Anwendung finden zu können, den v. Helmholtz in Bezug auf dieses Princip bei den lebenden Geweben gemacht hat, indem er sagte, dass dieses Princip nur anwendbar sei auf die groben Mechanismen, die wir herstellen können, und aufhört es zu sein, wenn das Organ, auf welches es übertragen werden soll, Dimensionen hat von der Ordnung 1 μ.

Spencer Umfreville Pickering: Die Principien der Thermochemie. (Journal of the Chemical Society, 1889, Vol. LV, p. 14.)

Die innige Beziehung zwischen der chemischen Wirkung und der bei derselben beobachteten Wärmeerscheinung hat nicht bloss zu sehr eingehenden experimentellen Untersuchungen, sondern auch zur Aufsuchung der fundamentalen Gesetze geführt, welche diesen Zusammenhang am einfachsten zur Darstellung bringen. Trotz der Arbeiten von Julius Thomsen, Naumann, Berthelot und Anderen ist es bisher nicht gelungen, die Wärmeerscheinungen aller chemischen Processe, der „endothermischen" wie der „exothermischen" auf ein einziges Princip zurückzuführen; dies mag die Wiedergabe der wesentlichsten Punkte einer diese Frage behandelnden Arbeit des Herrn Pickering rechtfertigen:

„Wenn wir ein solches (einziges) Princip aufsuchen, müssen wir davon ausgehen, eine klare Vorstellung zu gewinnen von den Thatsachen, auf welche dies Princip angewendet werden soll. Auf der einen Seite ist es eine Thatsache, dass Substanzen sich erst verbinden, nachdem eine bestimmte Temperatur erreicht worden, selbst wenn ihre Verbindung bei niedrigeren Temperaturen von einer Wärmeentwickelung begleitet ist; während es andererseits gleichfalls eine Thatsache ist, dass, wenn die Temperatur eines Körpers auf einen bestimmten Punkt gebracht ist, er sich zersetzt, gleichgültig, ob diese Zersetzung begleitet ist von einer Absorption oder einer Entwickelung von Wärme, und dies gilt wahrscheinlich auch von den elementaren Molecülen. Die Umwandlung der potentiellen Energie der Verwandtschaft in kinetische Energie (Wärme) tritt also nur auf oberhalb einer bestimmten Temperaturgrenze, die verschieden ist für jeden besonderen Körper; und diese kinetische Energie wird wieder zurückverwandelt in Affinität bei einer bestimmten höheren Temperatur. Aber wir wissen viel zu wenig von den Atombewegungen, um irgend eine Erklärung dafür zu versuchen, wie diese Temperaturen in jedem besonderen Falle bedingt sind. Wir müssen uns mit der Thatsache begnügen, dass Verbindungen nur zwischen bestimmten Temperaturgrenzen eintreten.

Die Erscheinungen, welche erklärt werden sollen, sind somit auf diejenigen beschränkt, welche die factisch auftretenden Actionen begleiten, und die einzigen Principien, welche wir anzuführen versuchen können, sind die, welche angeben, ob eine bestimmte Reaction eintreten wird, vorausgesetzt, dass die Temperatur zwischen den Grenzen liegt, bei denen sie möglich ist, und zu bestimmen, welche unter verschiedenen möglichen Reactionen eintreten wird.

Die anerkannten Principien der Dissociation, die chemische Natur der Lösung und die Lehren von den Wärmeerscheinungen bei der Neutralisation werden hinreichende Grundlagen liefern für die Begründung eines solchen Princips.

Insofern chemische Verbindung das Resultat der Sättigung von Affinität ist, und die Sättigung dieser Affinität stets eine entsprechende Menge Wärme frei machen muss, ist es klar, dass jeder Act der Verbindung eine Wärmeentwickelung veranlassen muss, und dass bei jeder Reaction, bei welcher Wärme absorbirt wird, diese Absorption herrühren muss von einer nebenhergehenden Zersetzung.

Da aber Zersetzung nicht das directe Resultat der Affinität sein kann, muss sie von dem Umstande herrühren, dass einige von den anwesenden Substanzen bei der Temperatur der Reaction oberhalb derjenigen Temperatur sich befinden, bei welcher sie zu zerfallen beginnen. Diese Dissociation kann ferner nicht eins der Producte betreffen, denn selbst, wenn die Producte wieder gänzlich in die Reagentien zerlegt werden würden, dann würde dies nur soviel bedeuten, dass gar keine Verbindung der Reagentien stattgefunden hätte, und der kleinste Werth der entwickelten Wärme würde Null sein, aber keine negative Grösse. Jede auftretende Dissociation muss daher die Reagentien betreffen [nicht die Producte]. Daher müssen bei jeder endothermischen Reaction ein oder mehrere Reagentien in einem theilweise dissociirten Zustande sich befinden.

Ferner wird, wenn Verbindung erfolgt, dieselbe eintreten, unabhängig davon, ob sie