

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0466

LOG Titel: 11. Physikalische und Elektrochemie. Von K. F. HERZFELD in München. (Abgeschlossen Ende 1920.)

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

V II. PHYSIKALISCHE UND ELEKTROCHEMIE.

VON

K. F. HERZFELD

IN MÜNCHEN.

Inhaltsübersicht.

I. Allgemeine thermodynamische und statistische Gesetze.

1. Erster und zweiter Hauptsatz.
2. Allgemeines über Gleichgewichte.
3. Abhängigkeit des Gleichgewichtes von Temperatur und Druck. Phasen gleicher Zusammensetzung.
4. *Nernstsches* Wärmetheorem.
5. Statistische Deutung der thermodynamischen Formeln.
6. Allgemeines über Reaktionsgeschwindigkeiten.

II. Homogene Gasgleichgewichte.

7. Thermodynamische Potentiale von Gasen und Gasmischungen.
8. Homogene Gasgleichgewichte.
9. Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen.

III. Homogene Lösungsgleichgewichte.

a) Das Potential von Lösungen. Gleichgewichte neutraler Moleküle.

10. Verdünnte Lösungen.
11. Konzentrierte Lösungen.
12. Homogene Lösungsgleichgewichte.

b) Ionengleichgewichte.

13. Elektrolytische Dissoziationstheorie.
14. Ionengleichgewichte und Löslichkeitsbeeinflussung.
15. Mitwirkung des Lösungsmittels, Hydrolyse.
16. Schwache und starke Elektrolyte.
17. Einfluß des Lösungsmittels auf die Dissoziation.

c) Geschwindigkeit und Größe der Ionen.

18. Elektrizitätsleitung in Elektrolyten, Überführungszahl.
19. Ionenbeweglichkeit.

d) Vermischte Probleme der Lösungstheorie.

20. Die Bruttoleitfähigkeit.
21. Methoden zur Bestimmung der Dissoziationen

- 22. Diffusion.
- 23. Hydrate in Lösungen.
- 24. Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen.

IV. Heterogene Gleichgewichte.

a) Systeme mit einer Komponente.

- 25. Allgemeines Verhalten.
- 26. Allotrope Umwandlungen und Schmelzen.
- 27. Verdampfen.
- 28. Schmelz- und Verdampfungsgeschwindigkeit.

b) Systeme mit mehreren Komponenten.

- 29. Der osmotische Druck.
- 30. Die kinetische Bedeutung des osmotischen Druckes.
- 31. Gefrierpunktniedrigung.
- 32. Siedepunkterhöhung, Dampfdruckerniedrigung.
- 33. Allgemeiner Zusammenhang der besprochenen Größen.
- 34. Löslichkeit von Gasen.
- 35. *Nernstscher* Verteilungssatz.
- 36. Löslichkeit fester Körper konstanter Zusammensetzung.
- 37. Die Kristallisationsgeschwindigkeit aus Lösungen.
- 38. Schmelzpunkt von dissoziierenden Verbindungen (Hydraten).
- 39. Schmelzen unter dem Lösungsmittel.
- 40. Feste Lösungen und Mischkristalle.
- 41. Zustandsdiagramme und thermische Analyse.
- 42. Spezialausführungen hierzu (*Metallographie*).
- 43. Chemische Gleichgewichte zwischen einer festen und einer gasförmigen Phase.
- 44. Chemische Umsetzungen zwischen zwei festen und einer gasförmigen Phase mit zwei Komponenten.
- 45. Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.

V. Elektrochemie.

- 46. Die Bewegungsgleichungen der Ionen. Diffusionspotentiale.
- 47. Zusammenhang zwischen elektrischer und gesamter Energie.
- 48. Umkehrbare Elektroden I. Art. *Nernstsche* Formel.
- 49. Anwendungen.
 - a) Konzentrationselemente.
 - b) Zwei verschiedene Metallelektroden.
- 50. Gemischte Elektroden.
- 51. Gaselektroden.
- 52. Oxydations- und Reduktionspotentiale.
- 53. Chemisches Gleichgewicht und Potentiale der ganzen Kette.
- 54. Berechnung der E.M.K. aus anderen Größen, konzentrierte Lösungen.
- 55. Das Elektronengleichgewicht.
- 56. Die Einstellungsgeschwindigkeit der Potentiale.
- 57. Elektrolyse.
- 58. Polarisierung.
- 59. Die Polarisationskapazität.
- 60. Zusammenfassung.

Literatur.

Lehrbücher und Monographien.*)

I. Allgemeine Lehrbücher und solche zu Abschnitt I.

- W. Nernst*, Theoretische Chemie vom Standpunkt der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik, Braunschweig 1. Aufl. 1893, 7. Aufl. 1913.
- W. Ostwald*, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Leipzig 1. Aufl. 1884, 2. Aufl. 1891—1910.
- W. Gibbs*, Thermodynamische Studien, herausgegeben von *W. Ostwald*, Leipzig 1892. Zuerst erschienen in *Trans. Connect. Ac.* 3 (1876), p. 108, (1878), p. 343, auch in *The scientific papers of J. W. Gibbs*, Bd. 1, London u. New York 1906, p. 55 ff. Zitiert wird nach der erstgenannten Ausgabe.
- J. H. van t'Hoff*, Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884, 2. Aufl. Studien zur chemischen Dynamik, deutsch von *E. Cohen*, Leipzig u. Amsterdam 1896.
- Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Braunschweig 1898. 2. Aufl. 1901—1903.
- P. Duhem*, Le potentiel thermodynamique, Paris 1886.
- Introduction à la mécanique chimique, Gent 1893.
- Traité élémentaire de mécanique chimique, 4 Bd., Paris 1897—1899.
- Thermodynamique et chimie, Paris, 1. Aufl. 1902, 2. Aufl. 1910.
- K. Jellinek*, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Stuttgart, I. Bd. 1914, II. Bd. 1915.
- J. J. van Laar*, Lehrbuch der mathematischen Chemie, Leipzig 1901.
- Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, Braunschweig 1906.
- E. Cohen* u. *W. Schut*, Piezochemie, Leipzig 1919.
- M. Planck*, Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl. Leipzig 1897, 5. Aufl. Leipzig 1917.
- J. D. van der Waals-Ph. Kohnstamm*, Lehrbuch der Thermodynamik, Leipzig 1. Bd. 1908, 2. Bd. 1912.
- W. Nernst*, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918.
- F. Pollitzer*, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge Bd. 17. Stuttgart 1912.

Zu Abschnitt II.

- K. Jellinek*, Physikalische Chemie der Gasreaktionen, Leipzig 1913.
- J. P. Kuenen*, Die Eigenschaften der Gase (Handbuch der Allgem. Chemie III), Leipzig 1919.

Zu Abschnitt III.

- Zu b) *G. Tammann*, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Leipzig u. Hamburg 1907.
- Zu c) die zu Abschnitt V genannten Lehrbücher.
- F. Kohlrausch* u. *L. Holborn*, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

*) Formeln des Encyclopädieartikels V 3 werden in der Form (*Bryan* 159) zitiert, wobei 159 die Formelnummer bedeutet.

- Zu d) *P. Sabatier*, Die Katalyse in der organischen Chemie, Leipzig 1914.
G. Woker, Die Katalyse, die chemische Analyse, Bd. XI u. XII, Stuttgart 1910 u. 1915.

Zu Abschnitt IV.

- H. W. B. Roozeboom*, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre, Braunschweig I 1901, II₁ 1904, II₂ von *E. H. Büchner*, II₃ von *A. H. W. Aten* 1918, III von *F. Schreinemakers* 1913.
A. Findlay, Einführung in die Phasenlehre, Bredigs Handbuch der angew. phys. Chemie VI, Leipzig 1907.
 Zu a) *G. Tammann*, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903.
 Zu b) *A. Findlay*, Der osmotische Druck, Dresden 1914.
V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907 (Bredigs Handbuch VII).
R. Ruer, Metallographie in elementarer Darstellung, Hamburg 1907.
R. Schenk, Physikalische Chemie der Metalle, Halle 1909.
G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, Leipzig u. Hamburg 1914.
C. H. Desch, Metallographie, Leipzig 1914 (Bredigs Handbuch XII).

Zu Abschnitt V.

- S. Arrhenius*, Lehrbuch der Elektrochemie, Leipzig 1901.
M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, Leipzig, 1. Aufl. 1895, 7. Aufl. 1920.
F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, in Bredigs Handbuch der angew. phys. Chemie, Leipzig, 1. Aufl. 1905, 2. Aufl. 1915.
R. Lorenz u. F. Kaufler, Elektrochemie geschmolzener Salze, Bredigs Handbuch XI, Leipzig 1909.
J. J. van Laar, Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie, Leipzig u. Amsterdam 1907.
 Historisch: *W. Ostwald*, Elektrochemie, Leipzig 1896.

Bezeichnungen.

Alle Größen beziehen sich auf Mol, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt ist.

U Energieinhalt.

$u = U_2 - U_1$ Energiedifferenz.

Q Wärmemenge.

A äußere Arbeit.

γ_v, γ_p spezifische Wärme bei konstantem Volumen (Druck).

V Volumen, $\mathfrak{S} = \Delta V$ Volumenänderung.

p Druck.

π osmotischer Druck.

C Konzentration in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$.

π_0 in der Elektrochemie Lösungstension.

C_0 die zur Lösungstension gehörende Konzentration $C_0 = \frac{\pi_0}{RT}$.

n Mol- oder Molekelzahl.

N Zahl der Moleküle im Mol (*Loschmidtsche Zahl*) $6,06 \cdot 10^{23}$.

n fach normal ist eine Lösung, die n Mol gelöste Substanz im Liter enthält.

$\alpha = u + pV$ Wärmefunktion bei konstantem Druck.

S Entropie.

$\psi = N\psi' = U - TS$ freie Energie.

$\xi = U - TS + pV$ zweites thermodynamisches Potential.

T absolute Temperatur.

k Boltzmannsche Konstante $1,372 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{Grad}}$.

$R = kN$ Gaskonstante $= 8,3186 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{Grad}}$.

h Plancksche Konstante $6,55 \cdot 10^{-27}$ erg sec.

m Masse eines Moleküls.

M Molekulargewicht $= mN$.

ϵ Dielektrizitätskonstante.

F Äquivalentladung $= 96494$ Coulomb.

u, v Beweglichkeit unter der Kraft $\frac{1 \text{ Volt}}{\text{cm}}$.

D Diffusionskonstante.

φ elektrisches Potential.

E Klemmenspannung.

Begrenzung des Stoffes.

Im folgenden Artikel sind mit Rücksicht auf die Raumbegrenzung nur diejenigen Fragen besprochen, die sich als Anwendungen der thermodynamischen und statistischen Gesetze auf physikalisch-chemische Dinge behandeln lassen. Der Zusammenhang von Eigenschaften und chemischer Konstitution der Körper sowie die Frage der zwischen den Molekülen und Atomen herrschenden Kräfte ist nicht berücksichtigt, ebenso wurde auf die Besprechung der Adsorptionserscheinungen und der Photochemie verzichtet.

Es wurde viel Gewicht darauf gelegt, thermodynamisch abgeleitete Formeln statistisch verständlich zu machen und so eindringlich zu zeigen, daß Thermodynamik und Statistik nur zwei formal verschiedene Betrachtungsweisen desselben Vorgangs sind. Als thermodynamische Methode wurde im Zwang der Raumbeschränkung die der thermodynamischen Potentiale gewählt, durch die sich die Beweise am kürzesten geben lassen, trotz der Vorteile der Methode der Kreisprozesse.

Auf den Vergleich der allgemeinen Gesetze mit der Erfahrung wurde überall eingegangen, nicht aber auf die Untersuchung der Eigenschaften spezieller Systeme.

Die ausländische Literatur der letzten Jahre ist dem Referenten nur teilweise zugänglich gewesen.

I. Allgemeine thermodynamische und statistische Gesetze.

1. Erster und zweiter Hauptsatz. I. Hauptsatz. Die Energie U ist eine Größe, die durch den Zustand des betrachteten Systems eindeutig gegeben ist. Führen wir unser System aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 über, so ist die Energiedifferenz

$$U_2 - U_1 = Q + A,$$

wo Q die zugeführte Wärmemenge, A die aufgewendete Arbeit ist. Von unserem jetzigen Standpunkt aus ist nur die Differenz $U_2 - U_1$ definiert, Zustände, die sich nicht ineinander überführen lassen, sind in bezug auf ihre Energie miteinander nicht vergleichbar.

Bei Prozessen unter konstantem Druck p_0 ist $A = -p_0(V_2 - V_1)$, also $Q_p = (U + p_0V)_2 - (U + p_0V)_1$. Die Größe Q_p nennt man die Wärmetönung bei konstantem Druck, die Größe $\chi = U + p_0V$ die Wärmefunktion bei konstantem Druck.¹⁾

Weiter ist selbstverständlich

$$(1) \quad (U_2 - U_1)_T = (U_2 - U_1)_{T_0} + \int_{T_0}^T \left(\frac{dU_2}{dT} - \frac{dU_1}{dT} \right) dT,$$

und wenn, wie gewöhnlich bei konstantem Volumen $A = 0$, $U_2 - U_1 = Q_v$ ist,

$$(1a) \quad Q_{vT} = Q_{vT_0} + \int_{T_0}^T (\gamma_{v_2} - \gamma_{v_1}) dT,$$

$$\text{ebenso} \quad Q_{pT} = Q_{pT_0} + \int_{T_0}^T (\gamma_{p_2} - \gamma_{p_1}) dT.^2)$$

Wir machen für U folgende Voraussetzung: Es soll U für ein homogenes System von der gewöhnlich benützten Größenordnung in eine gut konvergente Reihe entwickelbar sein, deren erstes Glied proportional dem Volumen, aber unabhängig von seiner Form und von der Umgebung, deren zweites Glied proportional der Oberfläche, aber unabhängig von der Form und von der weiteren Umgebung der Oberfläche ist, usw.

Diese Annahme wird stets gemacht, konnte aber bisher nur in einzelnen Fällen bewiesen werden. In dieser Annahme steckt, daß die Volumenenergie (das erste Glied der Reihe) additiv ist. Das zweite Glied gibt Anlaß zu den Kapillarserscheinungen.

II. Hauptsatz. Die Thermodynamik sagt aus, daß eine weitere eindeutige Funktion des Zustandes die Entropie S ist. Die Differenz

1) Gibbs, p. 110; Bryan, p. 74.

2) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 103 (1858), p. 203; Bryan 68 u. 69.

der Entropien der Zustände 1 und 2 ist

$$(2) \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T},$$

wenn δQ die bei *reversiblen* Übergang zugeführte Wärmemenge ist. Auch die Entropien zweier Zustände lassen sich nur vergleichen, wenn die beiden Zustände reversibel ineinander überführbar sind.

Über die Entropie machen wir die gleiche Annahme der Entwickelbarkeit wie über die Energie.

Aus Gleichung (2) ergibt sich für homogene, einheitliche Körper

$$(2a) \quad S = \int \frac{\gamma_p}{T} dT + f_1(p) = \int \frac{\gamma_V}{T} dT + f_2(V),$$

wo f_1, f_2 noch vom Bezugszustand und den Mengen, nicht aber von T abhängen.

2. Allgemeines über Gleichgewichte. Unsere Aufgabe wird im allgemeinen die Betrachtung von Gleichgewichten sein. Wir untersuchen ein System, das aus (einem oder mehreren) homogenen Teilen (Phasen) besteht, die einzeln so ausgedehnt sind, daß wir uns mit dem ersten Glied unserer Reihenentwicklung begnügen können. Jede Phase kann auch mehrere unabhängige Bestandteile enthalten.

Dann ist es wesentlich, ob die Phasen direkt aneinandergrenzen oder ob die Trennungsf lächen die Eigenschaften halbdurchlässiger Wände haben. Im letzteren Fall seien etwa A die Stoffe, für die die Wand durchlässig ist, B diejenigen, für welche sie es nicht ist. Die Undurchlässigkeit besteht darin, daß die Einstellung des Gleichgewichtes von B auf beiden Seiten viel länger dauert als bei A , nicht aber etwa darin, daß im Gleichgewicht B auf der einen Seite der Wand in viel größerer Menge vorhanden ist als auf der anderen.⁴⁾ Bei Vorhandensein solcher halbdurchlässiger Wände stellen wir unsere Betrachtungen zu einem Zeitpunkt an, wo sich für A das Gleichgewicht schon hergestellt hat, für B aber nicht. Mit ähnlichen Abstraktionen von künstlich herabgesetzten Teilreaktionsgeschwindigkeiten

3) *Bryan* 13.

4) In einem Gas, das nur Moleküle durchläßt, deren Normalgeschwindigkeit über einer gewissen Grenze liegt, vermindert ein Potentialfeld zwar die absolute pro Zeiteinheit durchtretende Gasmenge, nicht aber ihr Verhältnis zur Gleichgewichtsmenge, also auch nicht die Einstellzeit, hat daher nicht die Eigenschaften einer solchen Wand, wohl aber genügen zwei entgegengesetzte solche Felder. Auch materielle Wände können wir als zwei entgegengesetzte Potentialfelder idealisieren. Vgl. *K. F. Herzfeld*, *Ann. Phys.* 56 (1918), p. 133.

müssen wir noch öfter arbeiten, wenn sie sich auch im Gegensatz zu den hälbdurchlässigen Wänden nicht realisieren lassen.

Jedenfalls aber nehmen wir an, daß für den Stoff *A* die Gleichgewichtsformeln anzuwenden sind, obwohl sich das ganze System noch nicht im Gleichgewicht befindet.⁵⁾ Eine Arbeitsfähigkeit des Systems kann natürlich nur von dem nicht im Gleichgewicht befindlichen *B* herrühren.

Nun lehrt die Thermodynamik, daß jedenfalls überall gleiche Temperatur⁶⁾ und in den Phasen, die nicht durch halbdurchlässige Wände getrennt sind, auch gleicher Druck herrschen muß.

Sind ferner zwei Bestandteile mit einem dritten im Gleichgewicht, so sind sie es auch untereinander.

Für die Ableitung der weiteren Bedingungen sind in der physikalischen Chemie im wesentlichen drei Methoden üblich:

Die erste Methode, die von *Horstmann* eingeführt ist, betrachtet die Entropie. Wir führen δn_a Mol der Substanz *a* aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 isotherm über. Die Entropie des Zustandes 1 sei S_1 , die des Zustandes 2 sei S_2 . Dann entspricht dieser Überführung eine Änderung der Gesamtentropie

$$\delta n_a \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_a} - \frac{\partial S_1}{\partial n_a} \right).$$

$\frac{\partial S_2}{\partial n_a}$ ist hier eine Funktion der Konzentration C_{2a} von *a* im Zustand 2, von *T* und anderen Variablen, die bei der Umsetzung ungeändert bleiben, entsprechend ist $\frac{\partial S_1}{\partial n_a}$ eine Funktion von C_{1a} . Bei reinen Stoffen und auch bei Mischungen von idealen Gasen sind die $\frac{\partial S}{\partial n}$ die „spezifischen Entropien“, bezogen auf ein Mol.

Wenn der Übergang isotherm und reversibel erfolgt, ist die Entropieänderung $\frac{\delta Q}{T}$, wo δQ die Wärmetönung des Prozesses bedeutet. Die so entstehende Gleichung zwischen $\frac{\partial S}{\partial n} \delta n$ und δQ , als Gleichung für die *C* aufgefaßt, ergibt die Gleichgewichtsbedingung für den Stoff *a*. Es ist nämlich klar, daß die *C* Gleichgewichtskonzentrationen sein müssen, wenn der Übergang reversibel erfolgen soll. Dies gilt sowohl für chemische Umsetzungen innerhalb einer Phase, wie für Übergänge aus einer Phase in die andere.

5) Das ist z. B. der Fall, wenn etwa Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Wasserdampf und merkbar Mengen Wasserstoff und Sauerstoff steht. Siehe *P. H. J. Hoenen*, Z. f. ph. Ch. 82 (1913), p. 695.

6) *Bryan*, p. 141.

Wenn wir nun eine Theorie der spezifischen Wärmen und die Zustandsgleichung haben, lassen sich auf Grund von Formel (2) die Entropien, bezogen auf eine bestimmte Konzentration und Temperatur usw. der gleichen Phase und Substanz, angeben. Wollen wir darüber hinaus den Übergang aus einer Phase oder Substanz in die andere berechnen, so bleibt in unserer Gleichung eine Konstante, nämlich die Entropiedifferenz der Bezugszustände, unbestimmt (sie ist natürlich überhaupt nur durch unsere Gleichung definiert), solange wir keine Theorie dieses Überganges haben.

Verstehen wir unter \sum eine algebraische Summation, bei welcher jede Größe für entstehende Körper positiv, für verschwindende negativ zu rechnen ist, so wird die Entropieänderung

$$\sum \frac{\partial S}{\partial n} \delta n.$$

Führen wir den Prozeß bei konstantem Druck, so gilt als Verallgemeinerung von (1a) ($T_0 = 0$)

$$\delta Q_{p,T} = \delta Q_{p,0} + \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_p dT \delta n.$$

Also wird (vgl. (2a))

$$\sum \frac{\partial}{\partial n} f_1(p) \delta n + \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \frac{\gamma_p}{T} dT \delta n = \frac{\delta Q_{p,0}}{T} + \frac{1}{T} \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_p dT \delta n$$

$$\text{oder} \quad \sum \frac{\partial}{\partial n} f_1(p) \delta n = \frac{\delta Q_{p,0}}{T} - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_p dT \delta n + \text{konst.}$$

und entsprechend

$$\sum \frac{\partial}{\partial n} f_2(V) \delta n = \frac{\delta Q_{v,0}}{T} - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_v dT \delta n + \text{konst.}$$

Die unteren Grenzen der Integrale sind nicht festgelegt.

Die zweite Methode (*van t'Hoff, Nernst*) pflegt von der Betrachtung isothermischer reversibler Kreisprozesse auszugehen, bei deren Durchlaufung im ganzen die Arbeit Null geleistet wird. Man hat nun den Kreisprozeß so zu führen, daß die Arbeit während der Durchlaufung des einen Teils nur bekannte Größen enthält, wogegen im übrigen Teil die Größen auftreten (z. B. Dampfdruck, elektromotorische Kraft), die man kennen lernen will. Aus der Gleichung, die ausdrückt, daß die Summe beider Teile Null ist, lassen sich die gewünschten Größen berechnen. Beispiele hierfür sind: Um den Dampfdruck einer Lösung zu finden, entfernt man die gelöste Substanz mittelst einer semipermeablen Wand (Arbeit aus dem osmotischen Druck, vgl. Nr. 29, be-

rechenbar), verdampft das reine Lösungsmittel (Arbeit $-RT$), dehnt den Dampf isotherm auf den Dampfdruck der Lösung, wobei sich die Arbeit in diesem (gesuchten) Druck und dem des reinen Lösungsmittels ausdrücken läßt, und kondensiert in die Lösung (Arbeit $+RT$).

Oder man berechnet das Elektrodenpotential E , indem man die dem Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge de entsprechende Umsetzung erst unter Leistung osmotischer Arbeit vor sich gehen läßt und dann durch Hindurchsenden von $-de$ (aufgewendete Arbeit $+Ede$) rückgängig macht.

Wie in diesen Beispielen sucht man allgemein isotherme Volumenänderungen und Destillationen einzuführen, da sie besonders leicht berechenbar sind. Daher tritt immer wieder der osmotische oder der Dampfdruck auf.

Ähnlich wie bei der ersten Methode ist auch hier in allen Formeln der uns aus der Erfahrung bekannte Gleichgewichtsdruck eines bestimmten Normalzustandes (z. B. Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, Lösungstension) enthalten, zu dessen Berechnung die Kenntnis der Entropiekonstanten erforderlich wäre.

Für die Arbeit eines isotherm reversiblen Prozesses gilt bei konstantem Volumen (*Bryan* 162)

$$(3) \quad A - u = T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v.$$

Da die Temperaturabhängigkeit von u , der Gesamtenergieänderung, sich aus den spezifischen Wärmen berechnen läßt, gibt die Integration

$$(3a) \quad A = -T \int \frac{u}{T^2} dT + bT.$$

In b stecken wieder die Entropiekonstanten der entstehenden und verschwindenden Stoffe.

Hierbei ist A gleich der Änderung der freien Energie $\Delta\psi$. Arbeitet man bei konstantem Druck statt bei konstantem Volumen, so tritt⁷⁾ an Stelle von ψ das zweite thermodynamische Potential ξ und an Stelle von (3)

$$(3b) \quad \Delta\xi - (u + p \Delta V) = T \frac{\partial \Delta\xi}{\partial T}.$$

Die Betrachtung der Kreisprozesse ist sehr anschaulich, wurde aber hier im Interesse der Kürze nicht gewählt.

Die dritte Methode, die von *W. Gibbs* eingeführt und dann besonders von *Riecke*, *Planck* sowie der neueren holländischen Schule (*van der Waals*, *Backhuis Roozeboom*, *van Laar*) weitergeführt wurde, beruht auf der Anwendung des thermodynamischen Potentials. Es

7) Vgl. z. B. *R. Lorenz* u. *M. Katayama*, *Z. f. ph. Ch.* 62 (1908), p. 119.

sei im Gesamtsystem Druck und Temperatur gegeben, die zu verwendende Gleichgewichtsfunktion ist daher⁸⁾

$$\xi = U + pV - TS = - \Phi T.$$

Sie ist noch Funktion der Mengen der unabhängigen Bestandteile in den verschiedenen Phasen; die Gesamtmenge jedes Bestandteiles ist natürlich fest. Da U, V, S sich aus den Teilgrößen für jede Phase additiv zusammensetzen, ist dies auch für ξ (bzw. Φ) der Fall. Die Gleichgewichtsbedingung wird^{8a)} (die Striche bezeichnen die Phase, die Indizes den Stoff)

$$(4) \quad 0 = \delta \xi = - T \delta \Phi = \frac{\partial \xi'}{\partial n_1'} \delta n_1' + \frac{\partial \xi'}{\partial n_2'} \delta n_2' + \dots \\ + \frac{\partial \xi''}{\partial n_1''} \delta n_1'' + \frac{\partial \xi''}{\partial n_2''} \delta n_2'' + \dots \\ + \dots$$

mit den Nebenbedingungen für $k = 1, 2 \dots$

$$(4') \quad \delta n_k' + \delta n_k'' + \dots = 0.$$

Die Größe $\frac{\partial \xi^{(s)}}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial \xi}{\partial n_r^{(s)}}$ bezeichnet man mit $\mu_r^{(s)}$ und nennt sie das chemische Potential des Stoffes r in der s^{ten} Phase.⁹⁾ Aus (4) und (4') folgt als Gleichgewichtsbedingung

$$(5) \quad \mu_1' = \mu_1'' = \dots \\ \mu_2' = \mu_2'' = \dots \\ \dots \dots \dots$$

Da ξ eine homogene Funktion erster Ordnung in den Massen ist, sind die μ nullter Ordnung, und es gilt (Bryan 146)

$$\xi = \sum_r \mu_r n_r.$$

Für μ findet man folgende Formeln, in denen die als Indizes stehenden Größen beim Differenzieren konstant zu halten sind:

$$(5') \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{s, v} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \right)_{T, v} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial n} \right)_{T, p} \quad (\text{Bryan 144 Vorzeichenfehler! 150}).$$

Seien nun nicht mehr alle Bestandteile unabhängig, sondern etwa der Stoff 3 aus 1 und 2 nach der chemischen Formel $a(1) + b(2) = c(3)$ zusammensetzbar, so bleibt (4) unverändert, dagegen tritt

8) Bryan, p. 105. Bei halbdurchlässigen Wänden kann der Druck der einzelnen Phasen verschieden sein. An Stelle von pV tritt dann die entsprechende Summe. Φ ist die von Planck eingeführte thermodynamische Funktion.

8a) Wir beziehen alles auf Mol statt auf die Masseneinheit.

9) Bryan, p. 141. J. J. van Laar hat in zahlreichen Arbeiten in der Z. f. ph. Ch. von Bd. 15 an die chem.-phys. Anwendungen des Potentials dargestellt.

als Nebenbedingung statt (4')

$$\delta n_1' + \delta n_1'' + \dots + \frac{a}{c} \delta n_3' + \frac{a}{c} \delta n_3'' + \dots = 0,$$

$$\delta n_2' + \delta n_2'' + \dots + \frac{b}{c} \delta n_3' + \frac{b}{c} \delta n_3'' + \dots = 0.$$

Die Gleichungen (5) bleiben erhalten, nur tritt noch als Bedingung für das Gleichgewicht zwischen 1, 2 und 3 hinzu

$$(6) \quad a\mu_1^{(s)} + b\mu_2^{(s)} = c\mu_3^{(s)}.$$

Oft ist es nützlich, die Energie in zwei Teile zu teilen, deren einer der gewöhnliche thermodynamische (vom Wärmehalt und inneren Kräften herrührende) ist, während der andere von äußeren z. B. Schwere- oder elektrischen Kräften her stammt, die ein den Mengen proportionales Potential $\sum \Omega n$ besitzen, aber keinen Beitrag zur Entropie liefern. Dann teilen sich auch die Größen μ entsprechend, und man pflegt nur die auf den thermodynamischen Teil bezüglichen Summanden als chemische Potentiale μ zu bezeichnen. Die Gleichgewichtsbedingungen lauten dann:

$$(7) \quad \mu_r^{(s)} + \Omega_r^{(s)} = \mu_r^{(g)} + \Omega_r^{(g)}.$$

Aus der Definitionsgleichung für μ , nämlich

$$\mu_r^{(s)} = \frac{\partial \xi}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial (U + pV - TS)}{\partial n_r^{(s)}}$$

wird, wenn wir für $U + pV = \chi$ und S ihre Werte nach (1a) und (2a) einsetzen,

$$(8) \quad \mu_r^{(s)} = \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \left\{ \chi_{p,T=0} + \int_0^T \gamma_p dT - T \int_0^T \frac{\gamma_p}{T} dT - T f_1(p) \right\} \\ = T \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \left\{ \frac{\chi_{p,T=0}}{T} - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_p dT - f_1(p) + \text{konst.} \right\}.$$

In den p. 954 erwähnten Fällen, wo sich Energie und Entropie aus den mit den Mengen multiplizierten spezifischen Größen additiv zusammensetzen, tritt an Stelle der Differentiation Ersatz aller Größen durch die spezifischen. In den Größen μ treten zwei unbestimmte Konstante auf, eine von der Energie, die zweite, mit T multipliziert, von der Entropie herrührend.

Nun sehen wir aber, daß die nach der ersten Methode abgeleitete Gleichgewichtsbedingung sich nur dadurch von (8) unterscheidet, daß die einzelnen Glieder der Summe auf verschiedenen Seiten der Gleichung stehen. In der Tat können wir die auf isotherme

Zustandsänderungen angewandte Gleichung (2) offenbar so schreiben

$$\frac{\partial S''}{\partial n''} - \frac{\partial S'}{\partial n'} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial(U + pV)''}{\partial n} - \frac{\partial(U + pV)'}{\partial n'} \right]$$

oder
$$\frac{\partial(TS - U - pV)''}{\partial n''} = \frac{\partial(TS - U - pV)'}{\partial n'} \quad \text{oder} \quad \mu'' = \mu'.$$

Das gleiche sehen wir an Gleichung (3b) unter Berücksichtigung von *Bryan* 152.

Die Potentiale hängen bei konstantem Druck und gegebener Temperatur nur von der Zusammensetzung, nicht von den absoluten Massen der Phasen ab. Führt man die Molenbrüche

$$(9) \quad x_1 = \frac{n_1}{\sum_r n_r}, \quad x_2 = \frac{n_2}{\sum_r n_r}, \quad x_m = 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{m-1} = \frac{n_m}{\sum_r n_r},$$

ein, wo die n die Molzahlen sind, so wird die Gleichung *Bryan* 159

$$(10) \quad (1 - x_k) \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} - \sum_{s \neq i, k} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_s} x_s = (1 - x_i) \frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} - \sum_{s \neq i, k} \frac{\partial \mu_k}{\partial x_s} x_s$$

$$(i = 1, 2 \dots, k = 1, 2 \dots).$$

3. Abhängigkeit des Gleichgewichtes von Druck und Temperatur. Phasen gleicher Zusammensetzung. a) *Abhängigkeit von Druck und Temperatur.* Wenn ein beliebiges System gegeben ist, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(4) \quad \sum_{i, k} \mu_i^{(k)} \delta n_i^{(k)} = 0.$$

Das ist eine Gleichung zwischen p , T und den n . Ändern wir T , p um dT , dp , so ändern sich auch die n um dn ; diese Änderungen erhält man aus

$$(11) \quad 0 = d \left(\sum_{i, k} \mu_i^{(k)} \delta n_i^{(k)} \right) = dT \sum_{i, k} \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial T} \delta n_i^{(k)} + dp \sum_{i, k} \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial p} \delta n_i^{(k)}$$

$$+ \sum_{i, k} \sum_r \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial n_r^{(k)}} \delta n_i^{(k)} dn_r^{(k)}$$

oder mit Einführung der entsprechenden Wärmetönung

$$\frac{\delta Q}{T} = - \sum \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial T} \delta n_i^{(k)} \quad (\text{Bryan 157})$$

und Volumenänderung

$$\delta V = \sum \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial p} \delta n_i^{(k)} \quad (\text{Bryan 158})^{10}$$

$$(12) \quad - \frac{\delta Q}{T} dT + \delta V dp + \sum_{i, k} \sum_r \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial n_r^{(k)}} \delta n_i^{(k)} dn_r^{(k)} = 0.$$

Hier bedeuten also δQ , δV die zugeführte Wärmemenge und Volumen-

10) *M. Planck*, Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl. Leipzig 1897, p. 176.

änderung beim virtuellen Umsatz $\delta n_i^{(k)}$, während dT und dp die Änderungen von T und p sind, die einer Änderung der Zusammensetzung der Phasen $dn_i^{(k)}$ im Gleichgewicht entsprechen.

Bei konstanter Zusammensetzung der Phasen ist $dn = 0$, also (Bryan 89)

$$(13) \quad \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{\delta V} = \frac{dp}{dT}.$$

Dies ist identisch mit der Gleichung von Clausius-Clapeyron (Bryan 138)

$$(13a) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{Q}{v' - v''}.$$

Aus der Gleichung (12) folgen die Sätze von van t'Hoff und Braun-Le Chatelier¹¹⁾, daß bei Temperaturerhöhung das Gleichgewicht sich so verschiebt, daß Wärme absorbiert wird, bei Druckerhöhung so, daß das Volumen kleiner wird. Denn da $\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} > 0$ (wegen der Stabilität, Bryan Nr. 17), so hat $\frac{\delta Q}{\delta n}$ das gleiche bzw. $\frac{\delta V}{\delta n}$ das entgegengesetzte Zeichen wie dn .

b) Phasen gleicher Zusammensetzung.^{11a)} Es seien zwei Stoffe in zwei Phasen gegeben. Man nehme zwei einfachste virtuelle Umsetzungen vor:

1. $\delta n_1' = -\delta n_1''$, $\delta n_2' = \delta n_2'' = 0$,
2. $\delta n_2' = -\delta n_2''$, $\delta n_1' = \delta n_1'' = 0$.

Aus Gleich. (12) erhält man:

1. $-\frac{\delta Q_1}{\delta n_1'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_1}{\delta n_1'} dp + dn_1' \frac{\partial \mu_1'}{\partial n_1'} - dn_1'' \frac{\partial \mu_1''}{\partial n_1''} + dn_2' \frac{\partial \mu_1'}{\partial n_2'} - dn_2'' \frac{\partial \mu_1''}{\partial n_2''} = 0$,
2. $-\frac{\delta Q_2}{\delta n_2'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_2}{\delta n_2'} dp + dn_1' \frac{\partial \mu_2'}{\partial n_1'} - dn_1'' \frac{\partial \mu_2''}{\partial n_1''} + dn_2' \frac{\partial \mu_2'}{\partial n_2'} - dn_2'' \frac{\partial \mu_2''}{\partial n_2''} = 0$.

Führen wir den Molenbruch $x = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ ein und berücksichtigen, daß μ nur von x , nicht aber von den n einzeln abhängt, so wird

$$\begin{aligned} & -\frac{\delta Q_1}{\delta n_1'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_1}{\delta n_1'} dp + \frac{\partial \mu_1'}{\partial x'} dx' - \frac{\partial \mu_1''}{\partial x''} dx'' = 0, \\ & -\frac{\delta Q_2}{\delta n_2'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_2}{\delta n_2'} dp + \frac{\partial \mu_2'}{\partial x'} dx' - \frac{\partial \mu_2''}{\partial x''} dx'' = 0. \end{aligned}$$

11) J. Moutier, Bull. de la Soc. Philomath. (7) 1 (1877), p. 39; G. Robin, ebd. (7) 4 (1879), p. 24; J. W. Gibbs, l. c. p. 36, 144, 146, 202; J. H. van t'Hoff, Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884; H. Le Chatelier, Paris C. R. 99 (1884), p. 786; 100 (1885), p. 50, 441; Recherches experimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, Paris 1888, p. 48, 210; F. Braun, Wied. Ann. 33 (1888), p. 337; Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 269. Die übliche Anwendung des „Braun-Le Chatelierschen Prinzips“ kritisiert P. Ehrenfest, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 227.

11a) W. Gibbs, Thermodynamische Studien, p. 118; D. Konowalow, Wied. Ann. 14 (1881), p. 34.

Schreiben wir noch

$$\frac{\delta Q_1}{\delta n'_1} = \Delta Q_1, \quad \frac{\delta Q_2}{\delta n'_2} = \Delta Q_2, \quad \frac{\delta V_1}{\delta n'_1} = \Delta V_1, \quad \frac{\delta V_2}{\delta n'_2} = \Delta V_2$$

(das sind also die Wärmetönungen und Volumenänderungen beim Übertritt von ein Mol 1 bzw. 2 in die andere Phase) und berücksichtigen als Spezialfall von (10)

$$(10') \quad x \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0,$$

so können wir auflösen und erhalten:

$$(14) \quad dx' = \frac{1-x'}{(x''-x') \frac{\partial \mu_1}{\partial x'}} \left\{ (\Delta Q_2(1-x'') + \Delta Q_1 x'') \frac{dT}{T} - (\Delta V_2(1-x'') + \Delta V_1 x'') dp \right\},$$

$$dx'' = \frac{1-x''}{(x''-x') \frac{\partial \mu_1}{\partial x''}} \left\{ (\Delta Q_2(1-x') + \Delta Q_1 x') \frac{dT}{T} - (\Delta V_2(1-x') + \Delta V_1 x') dp \right\}.$$

D. h., wenn die Zusammensetzung beider Phasen gleich wird ($x'' = x'$), wird T bei konstantem p bzw. p bei konstantem T ein Extremwert.

Für die im Nenner vorkommenden Größen $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ kann man natürlich unter Einführung des mit μ gleichen Potentials der mit dem Stoff im Gleichgewicht befindlichen Dampfphase schreiben

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = RT \frac{\partial \lg p_1}{\partial x},$$

wo p_1 der Dampfdruck des Stoffes 1 ist.

4. Nernstsches Wärmetheorem. Wir haben im vorhergehenden gesehen, daß wir aus der Kenntnis der spezifischen Wärmen und der Zustandsgleichung, die uns durch Messungen oder durch die Theorie bekannt sein mögen, alle thermodynamisch wichtigen Größen berechnen können, wenn wir sie auf einen Normalzustand beziehen, der durch bloße Temperatur- oder Volumenänderung erreichbar ist. Bei Übergängen in eine andere Phase oder Substanzumwandlung geht dann in unsere Gleichungen eine Konstante ein, die der Entropieänderung beim Übergang aus dem Bezugszustand der einen Phase (Modifikation usw.) in den Bezugszustand der neuen Phase entspricht. Diese Entropieänderung ist nicht anders zu definieren als durch eben jenen reversibel gedachten Übergang. Soll sie allgemeineren Charakter haben, so kann sie nur durch eine allgemeine Theorie oder einen allgemeinen, aus der Erfahrung abstrahierten Satz gegeben werden.

Auf dem letzteren Wege löst folgender von *Nernst*¹²⁾ gegebener Satz das Problem für eine große Gruppe von Fällen:

Bei allen Änderungen, die an reinen kondensierten (d. h. festen oder flüssigen) Stoffen beim absoluten Nullpunkt vor sich gehen, ist die Entropieänderung Null.

Dieser Satz geht sogar über die oben gestellte Aufgabe hinaus, indem er auch über Änderungen innerhalb derselben Modifikation, d. h. über die Zustandsgleichung beim absoluten Nullpunkt, Aussagen macht.

Sei die Entropieänderung beim Übergang aus dem ersten in den zweiten Zustand nach (2a)

$$(15) \quad S'' - S' = \int_0^T \frac{\gamma''}{T} dT - \int_0^T \frac{\gamma'}{T} dT + f_2''(V'') - f_2'(V').$$

Die Differenz soll bei $T = 0$ Null werden, also

$$0 = \int_0^0 \frac{\gamma''}{T} dT - \int_0^0 \frac{\gamma'}{T} dT + f_2''(V'') - f_2'(V').$$

Das von (15) subtrahiert, ergibt

$$(16) \quad S'' - S' = \int_0^T \frac{\gamma'' - \gamma'}{T} dT$$

oder

$$(16') \quad S'' = \int_0^T \frac{\gamma''}{T} dT + a, \quad S' = \int_0^T \frac{\gamma'}{T} dT + a.$$

Die Konstante a kann nur Größen enthalten, die in allen Zuständen, in die der Körper übergehen kann, gleich sind, und kann als bedeutungslos weggelassen werden. Wenn allerdings das Integral an der unteren Grenze unendlich würde, so müßte a gleich ∞ gewählt werden, um der Entropie bei endlichen Temperaturen endliche Werte zu geben. Tatsächlich bleibt das Integral endlich, wenn die spezifischen Wärmen reiner kondensierter Stoffe für $T = 0$ in hinreichendem Maße verschwinden. Das haben aber die nach der Veröffentlichung *Nernsts* besonders im *Nernstschen* Institut angestellten Untersuchungen durchweg bestätigt. Das gleiche Resultat ergibt die Quantentheorie. So konnte *Planck*¹³⁾ dem *Nernstschen* Satz folgende erweiterte Fassung geben:

12) *W. Nernst*, Nachr. d. Ges. d. Wiss. in Göttingen, Math.-phys. Kl. 1906, p. 1; Berlin Ber. 1906, p. 933.

13) *M. Planck*, Phys. Z. 13 (1912), p. 165; Ber. d. D. chem. Ges. 45 (1912), p. 5.

Beim absoluten Nullpunkt ist die Entropie aller reinen kondensierten Stoffe null.

An Stelle von $S = \int_0^T \frac{\gamma_v}{T} dT$ können wir natürlich ebensogut $S = \int_0^T \frac{\gamma_p}{T} dT$ benützen.¹⁴⁾

In der freien Energie ψ ist nach der Planckschen Formulierung das mit T proportionale Glied TS_0 , das auch bei der Integration von (3) auftrat, zu streichen. Aus $S = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v$ folgt $\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{v, T=0} = 0$, aus $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \gamma_v$ und dem Verschwinden der γ_v folgt $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v, T=0} = 0$. Somit ergibt sich auch:

Beim absoluten Nullpunkt ist für alle reinen kondensierten Stoffe

$$(17) \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 0.$$

Dies ist zugleich die ursprüngliche Nernstsche Fassung seines Theorems, wenn man unter ψ die Differenz der freien Energie, unter U die Differenz der Gesamtenergie bei einer chemischen Umsetzung versteht. Umgekehrt folgt aus (17) die Plancksche Formulierung des Satzes.

14) Diese Gleichungen ergeben zusammen $\int_0^T \frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} dT = 0$. Hier ist zu

bemerkten, daß γ_p und γ_v sich während der Integration nicht auf den gleichen Zustand beziehen, sondern nur an der oberen Grenze. Dort ist in γ_v das Volumen einzusetzen, das zu dem in γ_p auftretenden Druck gehört. Diese Größen bleiben jeweils konstant (V in γ_v , p in γ_p), gehören aber bei anderen Temperaturen als der oberen Grenze nicht zusammen. Es ist daher auch nicht, wie bei zusammengehörigen Zuständen, stets $\gamma_p > \gamma_v$.

Um nun die vorangehende Gleichung als Identität zu erkennen, bezeichnen wir die obere Grenze mit ϑ und differenzieren nach ihr bei festgehaltenem p . Dann wird

$$\frac{\gamma_p}{\vartheta} = \frac{\gamma_v}{\vartheta} + \int_0^{\vartheta} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \vartheta}\right)_p dT = \frac{\gamma_v}{\vartheta} + \int_0^{\vartheta} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p dT.$$

$\frac{\partial V}{\partial \vartheta}$ enthält T nicht, ferner ist nach Bryan 92 $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$. Also ist

$$\gamma_p = \gamma_v + \vartheta \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p \int_0^{\vartheta} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dT = \gamma_v + \vartheta \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, T=\vartheta} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, T=0} \right].$$

Das letzte Glied verschwindet nach (19), die dann übrigbleibende Gleichung ergibt sich aus Bryan 71 und 89.

Auch in der Funktion ξ und in den damit zusammenhängenden Potentialen wird alles Wichtige bestimmt; insbesondere nehmen die Formeln (8) und (5') die Gestalt an

$$(18) \quad \begin{aligned} \mu_r^{(s)} &= \frac{\partial \xi}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \cdot \left\{ \chi_{p, T=0} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_p dT \right\}_p \\ &= \frac{\partial \psi}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \left\{ U_{v, T=0} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_v dT \right\}_v. \end{aligned}$$

Die einzige unbestimmte Konstante, die noch in ξ wie in ψ steht, ist der Absolutwert der Gesamtenergie, der für unsere Zwecke bedeutungslos ist.

Eine Reihe von Aussagen ergeben sich aus dem *Nernstschen* Theorem für Veränderungen innerhalb der gleichen Phase bei $T = 0$, Aussagen, welche die Zustandsgleichung betreffen.

Aus $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ (*Bryan* 89) folgt

$$(19) \quad \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, T=0} = 0,$$

also das *Verschwinden des Spannungskoeffizienten*.

$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (*Bryan* 90) ergibt ebenso das *Verschwinden des Ausdehnungskoeffizienten*

$$(19a) \quad \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, T=0} = 0.$$

Auch für andere Eigenschaften (Thermoelektrizität, Magnetismus) gilt ähnliches.¹⁵⁾

Um alle Umwandlungen berechnen zu können, müssen wir nur noch die Entropieänderung bei der Verwandlung des untersuchten Körpers in den kondensierten Zustand kennen. Für Gase reicht die Kenntnis des Dampfdruckes aus, um die unbekannte Konstante zu berechnen. Aus dem Dampfdrucke können wir die Entropie des Gases, bezogen auf den festen Stoff, berechnen, das *Nernstsche* Theorem ergibt dann die Entropieänderung bei weiterer Verwandlung des festen Stoffes. Wie wir weiter sehen werden, ist die theoretische Berechnung des Dampfdruckes für Gase gelungen und damit deren Entropie bekannt, bei Lösungen liegen für die entsprechende Berechnung der Löslichkeit erst vorläufige Ansätze vor.

Nernst war auf sein Theorem durch die Erkenntnis geführt worden, daß für Reaktionen zwischen reinen kondensierten Stoffen oft $\Delta\psi = \Delta U$, also $T\Delta S$ klein ist. Er und nach ihm andere Forscher

15) *W. Nernst*, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Kap. XV.

versuchten später, das Theorem thermodynamisch unter der Voraussetzung zu beweisen, daß für $T = 0$ die spezifischen Wärmen verschwinden.

Die *Nernstsche* Schlußfolgerung¹⁶⁾ baut sich auf zwei Sätzen auf

1. Die Erreichung des absoluten Nullpunktes unter endlicher Arbeitsleistung widerspricht dem zweiten Hauptsatz.

2. Bei verschwindender spezifischer Wärme wäre der absolute Nullpunkt erreichbar, wenn das *Nernstsche* Theorem nicht gilt.

Der zweite Punkt ist leicht nachzuweisen. Bei reversiblen adiabatischen Prozessen ist

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = 0;$$

andererseits ist nach *Bryan* 98 $\frac{\gamma_v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$, daher

$$\Delta T = - \frac{\frac{\partial S}{\partial V}}{\frac{\gamma_v}{T}} \Delta V.$$

Damit bei genügend tiefer Temperatur nicht ein endliches ΔV eine endliche Abkühlung ΔT hervorruft, muß $\frac{\partial S}{\partial V}$ klein gegen $\frac{\gamma_v}{T}$ sein; das gleiche gilt, wenn ein anderer Abkühlungsvorgang statt der adiabatischen Ausdehnung gewählt wird.

Dagegen ist der Satz 1 nicht unbestritten.

*Polanyi*¹⁷⁾ gibt folgenden Beweis des Theorems: Da $\int_0^T \frac{\gamma}{T} dT$ bei

verschwindendem $\gamma_{T=0}$ endlich bleibt, kann man durch Abkühlung einem Körper nur eine endliche Entropiemenge entziehen. Man verknüpfe nun in wiederholter Aufeinanderfolge adiabatische Ausdehnung und isotherme Verdichtung. Dabei wird die Entropie dauernd vermindert. Wenn man den Vorgang beliebig lange fortsetzen kann, muß man in ein Gebiet kommen, wo keine merkliche Entropie dem Körper mehr entzogen werden kann, wo also die Entropie während der isothermen Verdichtung konstant bleibt. *Einstein*¹⁸⁾ leugnet die allgemeine Möglichkeit, den Vorgang beliebig fortzusetzen.

In Beschränkung auf Volumenänderungen läßt sich der Beweis folgendermaßen führen: In der Gleichung $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{dU}{\partial V} + p$ wird beim

16) *W. Nernst*, Berlin Ber. 1912, p. 134, Die Grundlagen usw., Kap. VII.

17) *M. Polanyi*, Verh. d. D. ph. Ges. 16 (1914), p. 333; 17 (1915), p. 350.

18) Briefliche Mitteilung an *Polanyi*, l. c. 17 (1915), p. 350.

absoluten Nullpunkt der Zähler Null, da dann die Kräfte infolge der verschwindenden kinetischen Energie rein statisch sind; um also den Wert des Bruches zu erhalten, hat man Zähler und Nenner zu differenzieren, also

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial \bar{V}}\right)_{T=0} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=0}.$$

Bryan 100 ergibt

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \sqrt{-\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \frac{\partial p}{\partial \bar{V}}} = \sqrt{\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{V}^2}}.$$

Daher
$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} + \sqrt{\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \bar{V}^2}\right)_{T=0}}.$$

Da $\frac{\partial^2 U}{\partial \bar{V}^2}$ unmöglich unendlich werden kann¹⁹⁾, so verschwindet $\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}$ bei hinreichend starkem Verschwinden von γ_p und γ_v .

5. Statistische Deutung der thermodynamischen Formeln.

a) *Die Bedingungen des statistischen Gleichgewichts.* Im folgenden wollen wir eine statistische Deutung der abgeleiteten Formeln geben, ohne uns auf die schwierigen prinzipiellen Fragen der Statistik einzulassen, für die Art. IV 32 von P. u. T. Ehrenfest einzusehen ist.

Wir betrachten ein aus N Molekülen zusammengesetztes System.

Den Zustand eines Moleküls wollen wir durch einen Bildpunkt im sogenannten „ μ -Raum“ darstellen. Dessen Koordinaten seien die Lagenkoordinaten des Moleküls und (unter Abänderung der Ehrenfest'schen Definition) seine Energie. Der μ -Raum sei irgendwie in Zellen, die wir fortlaufend mit $r = 0, 1 \dots$ numerieren, geteilt, so daß jeder Zelle eine bestimmte mittlere Energie E_r des Moleküls und eine Lage innerhalb eines bestimmten Bereiches im dreidimensionalen Raum zukommt. Die Werte E_r hängen von den äußeren Umständen ab, die durch eine Reihe von Parametern a_i (Schwerefeld, Lage eines Stempels, elektrische Felder usw.) vollständig definiert seien.

Der Lage eines Moleküls in einer bestimmten Zelle kommt eine Wahrscheinlichkeit a priori G_r zu, wobei G_r (außer evtl. von r) nur von der Natur des Systems abhängt. Im Fall der klassischen, stetigen

Theorie und punktförmiger Teilchen ist die Größe $G = \Delta V \int_{\bar{E}}^{E+\Delta E} dp dq dr$

bei beliebigen Zellen (ΔV dreidimensionales Volumen, pqr Momente), in der Quantentheorie bei fest vorgegebenen Zellen $= h^3$ in sogenannten nichtentarteten Problemen, bei entarteten nicht allgemein anwendbar.

19) Das ergäbe unendlich kleine Kompressibilität!

Die Zahl der Teilbereiche im dreidimensionalen Raum setzen wir²⁰⁾ für reine kondensierte Stoffe der Teilchenzahl proportional (jedes Teilchen nimmt sozusagen seinen Zellenanteil mit), für Gase und Lösungen von der Teilchenzahl unabhängig, aber dem Volumen proportional.

Ein „individueller“ Zustand ist nun bekannt, wenn von jedem Molekül die Lage im μ -Raum bekannt ist. Liegen in der r^{ten} Zelle Nw_r Moleküle, so ist die relative Wahrscheinlichkeit

$$\prod_r (G_r^{Nw_r}).$$

Doch sind unsere makroskopischen Beobachtungen nur dadurch beeinflusst, wie viele, nicht welche Teilchen in jeder Zelle liegen. Eine Verteilung, die angibt, daß irgend Nw_r Teilchen in der r^{ten} Zelle liegen, läßt sich durch $\frac{N!}{\Pi(Nw_r!)}$ verschiedene, aber gleichwahrscheinliche individuelle Zustände herstellen, ihre Wahrscheinlichkeit ist

$$W = \frac{N! \prod (G_r^{Nw_r})}{\Pi(Nw_r!)}.$$

Unter allen Verteilungen ist nun eine die wahrscheinlichste, und zwar ist sie, wenn man den w_r auch nur einen kleinen Spielraum läßt, im allgemeinen auch so überwiegend wahrscheinlich, daß man bloß mit ihr zu rechnen braucht. Der Bequemlichkeit halber bildet man $\lg W$, benützt die *Stirlingsche* Annäherungsformel und sucht das Maximum von

$$(20) \quad \lg W = - \sum (Nw_r \lg \frac{Nw_r}{G_r}) + \sum Nw_r + N \log N - N \\ = - \sum Nw_r \lg \frac{w_r}{G_r}$$

unter Festhaltung der Nebenbedingungen

$$(21) \quad 1 = \sum w_r.$$

$$(22) \quad U = N \sum E_r w_r,$$

Bezeichnen $\frac{\psi'}{\Theta}$ und Θ zwei noch unbekannte Funktionen der äußeren Parameter, so erhält man

$$(23) \quad \lg w_r = \lg G_r + \frac{\psi' - E_r}{\Theta}, \quad w_r = G_r e^{\frac{\psi' - E_r}{\Theta}}.$$

20) In Wirklichkeit ist das wohl durch die Berücksichtigung der gegenseitigen Energie der Teilchen zu ersetzen (mündliche Bemerkung von Herrn W. Pauli).

Einsetzen in (21), (22) ergibt

$$(21 \text{ a}) \quad e^{-\frac{\psi'}{\Theta}} = \sum G_r e^{-\frac{E_r}{\Theta}},$$

$$(22 \text{ a}) \quad U = N \sum G_r E_r e^{-\frac{\psi' - E_r}{\Theta}} = - \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \frac{\psi'}{\Theta} N.$$

Zur Erkenntnis der Bedeutung von Θ betrachten wir zwei Systeme, jedes in der wahrscheinlichsten Verteilung, die aber untereinander verschiedene Werte der Parameter und damit der E_r haben. Nach Vereinigung in einem System²¹⁾ wird sich dann und nur dann an der Verteilung nichts ändern, wenn sie schon vorher gleiches Θ hatten, wie eine einfache Rechnung zeigt. Mit Rücksicht auf die Temperaturdefinition als Gleichgewichtsbedingung folgt, daß Θ nur eine Funktion der Temperatur, nicht der Parameter oder der Systemnatur ist. Wir müssen nun die Temperaturskala suchen. Dazu bilden wir die äußere Arbeit an einem Teilchen bei Änderung eines Parameters, sie ist δE_r . Die Gesamtarbeit ist daher

$$N \delta A = N \sum w_r \delta E_r = N \frac{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{\Theta}} \delta E_r}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{\Theta}}},$$

oder, mit Rücksicht auf (21 a),

$$N \delta A = N(\delta \psi')_{\Theta}.$$

Da Θ nur Funktion von T ist, gilt auch

$$N \delta A = N(\delta \psi')_T.$$

Diese Gleichung weist auf die Definition der freien Energie durch die isotherme Arbeitsleistung hin, so daß $\psi = N\psi'$ die freie Energie wird. Aus dem Vergleich der *Gibbs-Helmholtz*schen Gleichung (3) $U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\psi}{T}$, die wir als Definition der Temperaturskala ansehen können, mit (22 a) folgt dann

$$(24) \quad \Theta = kT.$$

Die zugeführte Wärme ist statistisch definiert:

$$(25) \quad \delta Q = N \left(\delta \frac{U}{N} - \delta A \right) \\ = N \left(\sum \delta w_r E_r + \sum w_r \delta E_r - \sum w_r \delta E_r \right) = N \sum E_r \delta w_r.$$

Die Wärmemenge δQ ist hiernach diejenige Energie, die bei den erforderlichen Umordnungen δw_r der Teilchen aufgenommen werden muß. Solche werden nötig, um die Verteilung für den neuen Zustand zur wahrscheinlichsten zu machen.

21) Vereinigung bedeutet, daß nur die Summe der Energien vorgegeben ist.

Hierbei zeigt Formel (25), daß δQ desto größer ist, je mehr die hohen Energien in der Teilchenzahl bevorzugt werden. Insbesondere kommt bei der Temperaturerhöhung die Wärmeeaufnahme (die die spezifische Wärme bestimmt) dadurch zustande, daß sich mit steigendem T die Zahl der Teilchen mit großer Energie erhöht.²²⁾

Um auch die Entropie statistisch zu definieren, bilden wir nach (22) und (23)

$$\frac{U}{N} = \sum_r E_r w_r, \quad - \lg \frac{w_r}{G_r} = \frac{E_r - \psi'}{kT}.$$

Also

$$\frac{U}{NkT} = - \sum_r w_r \lg \frac{w_r}{G_r} + \frac{\psi'}{kT} \sum_r w_r = - \sum_r w_r \lg \frac{w_r}{G_r} + \frac{\psi'}{kT}.$$

Daher

$$(26) \quad S = \frac{U - \psi}{T} = Nk \left(\frac{U}{NkT} - \frac{\psi'}{kT} \right) = - Nk \sum_r w_r \lg \frac{w_r}{G_r} = k \lg W,$$

wie es nach Boltzmann sein muß.

b) Die für die verschiedenen Körper charakteristischen statistischen Eigenschaften und ihr Zusammenhang mit dem Nernstschen Theorem. Wir haben nun zu untersuchen, auf welchen Zustand als Normalzustand (26) bezogen ist, d. h. wann $\lg W$ Null wird. Hierzu unterscheiden wir folgende Fälle:

I. Reiner fester Körper mit Gültigkeit der Quantentheorie.

Die Lage jedes Moleküls ist bei $T = 0$ so weit festgelegt, daß nur Vertauschungen unter den n Volumenelementen des dreidimensionalen Raumes stattfinden können. Ihre Zahl ist

$$\frac{N!}{\left(\frac{N}{n}!\right)^n}, \quad W = \frac{N!}{\left(\frac{N}{n}!\right)^n} G_0^N,$$

wo $G_0 = \frac{1}{n}$ das „relative Gewicht“ eines solchen Volumenelementes ist. Bildet man $\lg W$, so ist dies in der hier gebrauchten Näherung Null, es gilt also das Nernstsche Theorem, und zwar deshalb, weil (infolge der Quantentheorie) jedes Teilchen nur eine ganz bestimmte Energie haben kann und infolge der Eigenschaften der festen Körper nur eine einzige Raumanordnung möglich ist.

II. Ideales Gas oder verdünnte Lösung ohne äußeres Kraftfeld.

Das Molekül kann verschiedene Lagen mit einer Wahrscheinlichkeit annehmen, die von der Anwesenheit anderer Moleküle unabhängig ist. Jeder Zelle entspricht ein mittlerer Energiewert E_r und ein drei-

22) Für das Nernstsche Theorem ist wesentlich, daß bei reinen kondensierten Stoffen die zugeführte Wärme in der Nähe von $T=0$ von höherer Ordnung Null wird, weil bis auf eine verschwindend kleine Teilchenzahl alles in den Zellen kleinster Energie sitzt.

dimensionales Volumenelement ΔV_m , doch ist dessen Besetzung (im Gegensatz zum festen Körper) nicht von vornherein gegeben.²³⁾ Wir bezeichnen eine solche Zelle durch die Indizes r, m . Wählen wir alle ΔV_m gleich groß $= \Delta V$, so sind alle „Gewichte“ G_{rm} mit gleichem m gleich $= G_r$ und alle w_{rm} mit gleichem m untereinander gleich, d. h. es sitzen in jedem Volumenelement gleichviel Teilchen, und auch ihre Energieverteilung ist gleich. Die Gesamtzahl der Teilchen im Energiegebiet r wird

$$w_r = \sum_m w_{rm} = \frac{V}{\Delta V} w_{rm} = \frac{V}{\Delta V} G_r e^{\frac{\psi' - E_r}{kT}},$$

da $\frac{V}{\Delta V}$ die Zahl der Volumenelemente ist.

Gleichung (21) schreibt sich jetzt

$$(27) \quad e^{-\frac{\psi'}{kT}} = \sum_r \sum_m G_r e^{-\frac{E_r}{kT}} = \frac{V}{\Delta V} \sum_r G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}.$$

Damit wird nach (26) und (27) mit $R = kN$

$$(28) \quad S = k \lg W = \frac{U - N\psi'}{T} = \frac{U}{T} - R \lg \frac{\Delta V}{\sum_r G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} + R \lg V.$$

Dieser Entropieausdruck wird bei $T = 0$ infolge des Gliedes $R \lg V$ nicht von V unabhängig, gehorcht also nicht dem *Nernstschen* Theorem, andererseits ist gerade das Glied $R \lg V$, das dadurch zustande kommt, daß alle möglichen individuellen Raumanordnungen als gleichwahrscheinlich betrachtet werden, für das Gas charakteristisch. Es ergibt sich nämlich nach *Bryan* 89 die Zustandsgleichung der idealen Gase

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad pV = RT,$$

wenn die ersten beiden Glieder von V unabhängig sind, sonst kommen noch *van der Waalssche* Zusatzglieder hinzu.

Im folgenden Abschnitt III werden wir dann sehen, daß und warum die obige Betrachtung ungültig wird und daher das Glied $R \lg V$ mit sinkender Temperatur doch verschwindet.

23) Den Unterschied beider Fälle sieht man am deutlichsten beim Vergleich reiner Kristalle und kristallisierter fester Lösungen (Mischkristalle). Man trenne zu diesem Zweck die Energiestatistik von der Anordnungsstatistik und betrachte nur letztere. Stehen den N Molekülen a Plätze zur Verfügung, so ist die Zahl der möglichen Vertauschungen $\frac{a!}{(a-N)!}$. Für $a \gg N$ (verdünnte Lösung) wird dieser Ausdruck a^N also proportional V^N , für $a = N$ (reiner Kristall) dagegen gleich $N!$

Nun haben wir noch die Entropiekonstante, bezogen auf den festen Stoff beim absoluten Nullpunkt zu berechnen.

Das wurde zuerst von *Sackur* und *Tetrode* ausgeführt²⁴⁾, indem sie die Zahlengröße $G_{r,m}$ wie bei festen Körpern $= h^3$ annahmen und den gleichen Vorgang wie bei I. benutzten, doch dürfte die Methode nicht einwandfrei sein, im Gegensatz zu einer zweiten²⁵⁾, welche direkt vom Gleichgewicht zwischen Gas und Kondensat ausgeht und auf dem Vergleich der „Gesamtwahrscheinlichkeit“ von Gas und festem Körper (siehe c) und Nr. 27) beruht. Man erhält so für einatomige Gase

$$(29) \quad S = -R \log C + \gamma_e \log T + R \log \frac{(2\pi mk)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} + \frac{5}{2} R.$$

Bei mehratomigen Gasen kommen noch Glieder dazu (Nr. 7), die von der Rotation und den Schwingungen der Gasmoleküle herrühren, so bei zweiatomigen mit Rotation allein

$$(30) \quad R \lg T + R + R \lg \frac{8\pi^2 k i}{h^2} \quad (i \text{ Trägheitsmoment}).$$

III. Übergang vom Gemenge zur Lösung.

Wir haben nun zu untersuchen²⁶⁾, ob der Summand $R \lg V$ in (28), bzw. der Faktor V in (27) für kleine T nicht mehr auftritt. Nach der Ableitung dieser Formeln folgt er daraus²⁸⁾, daß jede einzelne Anordnung gleichwahrscheinlich, ihre Zahl aber proportional V^N ist. Wenn nun die verschiedenen Anordnungen verschiedene Energien haben (was sich am ehesten bei festen Lösungen bemerkbar machen wird), so wird die erstere Voraussetzung ihre Gültigkeit verlieren; je größer die Energie einer Anordnung ist, desto seltener wird sie. Der mittlere Zustand besteht nicht mehr aus zahlreichen gleichhäufigen individuellen Anordnungen, sondern bei sinkender Temperatur scheiden immer mehr Anordnungen praktisch aus. Ist die Temperatur genügend tief geworden, so sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Es gibt nur eine Anordnung kleinster Energie.

Dann bleibt diese praktisch allein übrig, wir haben die gleichen Verhältnisse wie beim reinen festen Körper, bei genügend tiefer Temperatur ist alles festgelegt, das *Nernstsche* Theorem gilt.

2. Es gibt mehrere Anordnungen kleinster Energie.

24) *O. Sackur*, Nernstfestschrift 1912, p. 405, Ann. Phys. 40 (1913), p. 67 (seine Formel weicht von (29) um R ab); *H. Tetrode*, Ann. Phys. 38 (1912), p. 434; 39 (1912), p. 255; *P. Ehrenfest* u. *V. Tikal*, Amst. Proc. 23 (1920), p. 162.

25) *O. Stern*, Phys. Z. 14 (1913), p. 629; Z. f. El. 25 (1919), p. 66; *H. Tetrode*, Amst. Proc. 17 (1915), p. 1167.

26) *O. Stern*, Ann. Phys. 49 (1916), p. 823.

Diese treten dann gleich oft auf, das *Nernstsche* Theorem gilt nicht, weil bei der Mischung der beiden reinen Komponenten an Stelle *einer* Anordnung mehrere treten können, also eine Entropievermehrung eintritt. Doch ist dieser Fall sehr unwahrscheinlich, weil auch der geringste Energieunterschied bei $T = 0$ merkbar wird.

In Formeln drückt sich das eben Gesagte nach *Stern* folgendermaßen aus. Die Häufigkeit einer Anordnung ist, wie eine einfache

Betrachtung lehrt (vgl. auch den folgenden Abschnitt c) $\sim e^{-\frac{\psi}{RT}}$, wo ψ die freie Energie der Anordnung ist. Die mittlere freie Energie des Zustandes $\bar{\psi}$ erhält man aus den freien Energien der Anordnungen, die ihn zusammensetzen, zu

$$-\bar{\psi} = RT \lg \left(\sum e^{-\frac{\psi}{RT}} \right).$$

Solange T genügend groß ist, sind die Unterschiede der ψ zu vernachlässigen, man kann sie durch ψ_0 ersetzen und findet

$$\bar{\psi} = \psi_0 - RT \lg Z.$$

Hier bedeutet Z die Zahl der Anordnungen, sie wird bezogen auf 1 Mol des gelösten Stoffes

$$-\lg Z = N \lg \frac{N}{a} + N \left(\frac{a-N}{a} \lg \frac{a-N}{a} \right),$$

wo a wieder die Zahl der Plätze bedeutet, also $\frac{N}{a} \sim C \sim \frac{1}{V}$ ist. Der zweite Summand stellt die Änderung der Entropie des Lösungsmittels dar, vgl. Nr. 10.

Bei $T = 0$ bleibt dagegen in der Summe nur das Glied $e^{-\frac{\psi_{\min}}{RT}}$ übrig, die Zahl der Plätze ist verschwunden.

IV. Beispiel hierzu.

Bei sinkender Temperatur laufen vier Einflüsse nebeneinander, die wir am Beispiel des osmotischen Druckes, Nr. 29, erläutern wollen.

Erstens nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit ab. Solange sie groß ist, wechseln die verschiedenen Anordnungen sehr schnell, der Druck ist (zeitlich und örtlich) sehr gleichmäßig. Mit sinkender Diffusionsgeschwindigkeit wird er immer unregelmäßiger, da jeder Zustand länger erhalten bleibt. Es werden also merkbare Zeiten vorkommen, wo kein Druck ausgeübt wird (kein gelöstes Molekül ist an der Wand), dann wieder solche, wo er sehr stark (wenn auch wohl experimentell kaum bestimmbar) ist, weil gelöste Moleküle dauernd gegen die Wand schwingen. Zuletzt wird die Diffusion so langsam werden, daß während unserer Messungen sich praktisch überhaupt nichts ändert, der Körper sich also praktisch wie ein Gemenge ver-

hält. Gemittelt über unendlich lange Zeiten behält er aber die Eigenschaft der homogenen Lösung.²⁷⁾

Zweitens nimmt die Heftigkeit der einzelnen Stöße ab, das gibt mit Punkt 1 zusammen die Abnahme des osmotischen Druckes proportional T .

Drittens nimmt nicht nur die Geschwindigkeit ab, mit der die Zustände ineinander übergehen, sondern es tritt auch die am Ende von III besprochene Annäherung an eine einzige Anordnung auf, die den Druck weiter herabsetzt.

Viertens kann die Quantentheorie den Druckabfall weiter beschleunigen.²⁸⁾

c) *Anwendungen auf das chemische Gleichgewicht.* Wir können mit *Einstein*²⁹⁾ schon Formel (23) als chemische Gleichgewichtsbedingung auffassen, indem wir die Moleküle verschiedenen Energieinhalte als chemisch verschieden betrachten. In dieser Auffassung besteht jede Stoffgruppe des Systems nur aus einer Zustandszelle.

Haben wir aber zwei wirkliche Stoffgruppen (Phasen, chemische Verbindungen) 1 und 2, so besteht jede aus einer bestimmten Gruppe von Zellen des μ -Raumes. Das Verhältnis der Teilchenzahlen in den Gruppen 1 und 2 wird sich nach (23) verhalten wie

$$(23') \quad \sum_1 w_r : \sum_2 w_r = \sum_1 G_r e^{-\frac{E_r}{kT}} : \sum_2 G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}.$$

Als Maß für diese Summen können wir die Teilchenzahl n_0 benutzen, die unser System in eine Probezelle vom „Gewicht“ 1 entsenden würde. Wir legen dieser Probezelle die Energie 0 bei, d. h. wir zählen unsere E_r von dem Energieniveau dieser Zelle aus. Im Falle eines Gases ist die fragliche Teilchenzahl nach (27)

$$(31) \quad n_0 = N \frac{1}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} \cdot \frac{\Delta V}{V},$$

im Fall des festen Körpers nach I. mit $n = \frac{N}{\Delta V}$

$$(32) \quad n_0 = N \frac{1}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} \frac{1}{n} = \frac{1}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} \Delta V.$$

27) Experimentelle Nachweise dafür, wie bei sinkender Diffusionsgeschwindigkeit ein Körper sich aus dem Zustand der Lösung praktisch in ein Gemenge verwandelt, in dem für unsere Messungen die Lösungsgesetze nicht gelten, weil die Messung zu schnell erfolgt, s. bei *G. Tammann*, Z. f. anorg. Ch. 107 (1919), p. 7, 144, 150.

28) Ganz befriedigend sind diese Betrachtungen hier und noch mehr beim Dampfdruck u. ä. Erscheinungen noch nicht.

Also erweist sich beidemal n_0 umgekehrt proportional zu den in (23') vorkommenden Summen.

Sollen nun zwei Körper 1 und 2 im Gleichgewicht sein, so müssen sie die gleiche Teilchenzahl in eine beide verbindende Probezelle entsenden. Anderenfalls würde ein Ausgleichstrom durch dieselbe hindurchgehen. Die Gleichgewichtsbedingung lautet also

$$n_{01} = n_{02}.$$

Nun überzeugt man sich leicht durch Vergleich der Formeln (31), (32) mit (27) und (18), daß $RT \lg \frac{n_0}{N}$ identisch mit ψ , beziehungsweise in diesem Fall (reiner Stoff) mit μ ist.³⁰⁾³¹⁾ Die Gleichheit der chemischen Potentiale als Gleichgewichtsbedingung ist so statistisch gedeutet. Wir verstehen nun auch den Sinn der in (18) auftretenden

Integrale $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_r dT$. Sie stammen aus dem Ausdruck $\lg \frac{\sum G_r e^{-\frac{E_r - E_0}{kT}}}{G_0}$

und bedeuten, daß mit steigender Temperatur die „Gesamtwahrscheinlichkeit“ des Zustandes steigt. Allerdings haben wir diese Bedeutung nur für die reinen kondensierten Stoffe und für Gase bewiesen.

Hierbei ist noch folgendes wichtig. Im klassischen Fall können wir die Summe $\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}$, die hier in ein Integral ausartet, in drei Faktoren zerlegen: 1. Den Faktor $e^{-\frac{E_0}{kT}}$, 2. einen Faktor, der von der kinetischen Energie herrührt und für 3 Freiheitsgrade stets $\sqrt{2\pi mkT^3}$ ist. Ihm entspricht die spezifische Wärme $\frac{3}{2}R$, 3. einen Faktor, der von dem im Mittel zur Verfügung stehenden dreidimensionalen Raum herrührt. Er ist z. B. beim Gas ohne Schwerfeld V , beim monochromatischen Resonator pro Molekül das „mittlere Schwingungs-

29) A. Einstein, Verh. d. D. ph. Ges. 16 (1914), p. 820; s. auch L. Natanson, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 151; W. Schottky, Würzburger Habilitationsschrift 1920, Ann. Ph. 62 (1920), p. 113; K. Herzfeld, Z. f. ph. Ch. 95 (1920), p. 139.

30) Also $R \lg \frac{n_0}{N}$ identisch mit Plancks $-\frac{\partial \Phi}{\partial m}$.

31) Wir haben hierbei konstantes Volumen vorausgesetzt, wobei $\mu = \frac{\partial \psi}{\partial n}$. Zur Erzeugung konstanten Druckes denken wir uns unser System von einer idealen elastischen Hülle umgeben, deren potentielle elastische Energie pV , also für jedes Teilchen $\frac{pV}{N}$, dem System zugerechnet werden muß. Man hat dann in allen Formeln E_r durch $E_r + \frac{pV}{N}$ zu ersetzen, in (21a) tritt an Stelle von ψ $\zeta = \psi + pV$, μ wird $\frac{\partial \zeta}{\partial n}$, wie es sein muß.

volumen“ $\bar{v} = \frac{1}{(2\pi\nu)^3} \sqrt{\frac{2\pi k T^3}{m}}$. Je nachdem, ob er mit der Temperatur zunimmt oder von ihr unabhängig ist, gibt es noch eine von der potentiellen Energie (die an der Veränderung dieses mittleren Volumens schuld ist) herrührende spezifische Wärme

$$\gamma' = R \frac{\partial}{\partial T} \left(T^3 \frac{\partial}{\partial T} \lg \bar{v} \right).$$

Gibt es nun Quanten, so bleiben bei hoher Temperatur die Verhältnisse ganz ungeändert (bis auf einen Faktor $e^{-\frac{\sum h\nu}{2kT}}$, der evtl. durch Nullpunktsenergie zu kompensieren ist⁵⁹), d. h. bei genügend großen Summen ist die Art und Feinheit der Unterteilung gleichgültig. Bei tieferen Temperaturen ist die Trennung in die Faktoren 2 und 3 nicht mehr zulässig, das so erhaltene „mittlere Phasenvolumen“ zieht sich weniger stark als nach der klassischen Theorie zusammen, bis es bei ganz tiefen T (sobald die spezifische Wärme Null geworden ist) seine Minimalgröße h pro Freiheitsgrad angenommen hat, während es nach der klassischen Theorie 0 würde. Aus solchen Betrachtungen sind die Gleichgewichtsverhältnisse gut zu übersehen.^{31a)}

6. Allgemeines über Reaktionsgeschwindigkeit.³²⁾ Der Umstand, daß die chemischen Reaktionen mit endlicher Geschwindigkeit vor sich gehen, beweist nach *van t'Hoff*³³⁾, daß zum Eintritt der Reaktion die Moleküle Bedingungen erfüllen müssen, die nicht bei allen gleichzeitig vorhanden sind. Je nach der Zahl der Moleküle, die dieser kritischen Bedingung gleichzeitig genügen müssen, damit eine einzelne Umsetzung stattfindet, unterscheidet man mono-, bi-, tri . . . molekulare Reaktionen. Im ersten Fall ist für den Eintritt der Reaktion nur der Zustand des reagierenden Moleküls selbst maßgebend, dann lautet die Gleichung für die Konzentration des verschwindenden Stoffes

$$(33) \quad - \frac{dC}{dt} = kC.$$

Hierbei ist k eine Funktion von p und T , eventuell auch des Mediums. Daraus ergibt sich aber, daß diese Beziehung nur bei Gasen und verdünnten Lösungen (auch heterogenen Umsetzungen) strenge Gültigkeit hat, während bei konzentrierten Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit zwar nicht vom Zustand, wohl aber von der Anwesenheit anderer Moleküle des gleichen Stoffes beeinflusst sein wird, was eine Abhängigkeit des k von C bedeutet, die die Reaktionsordnung

31a) *K. F. Herzfeld*, Phys. Z. 22 (1921), p. 186.

32) Zusammenfassende Berichte von *M. Trautz*, Z. f. El. 18 (1912), p. 908; 19 (1913), p. 133.

33) *J. H. van t'Hoff*, Études de dyn. chim., Amsterdam 1884, p. 187.

verwischt. Einen solchen Einfluß wird man gegebenenfalls unter die „katalytischen“ rechnen.

Die Integration der obigen Gleichung („des radioaktiven Zerfalls“), nach der für ein Molekül die Wahrscheinlichkeit, sich im nächsten Moment umzusetzen, unabhängig davon ist, wie lange es schon unzerfallen vorhanden ist, ergibt

$$(34) \quad C = C_0 e^{-kt}.$$

Ist für den Eintritt der Reaktion nötig, daß die kritischen Bedingungen an zwei Molekülen der Stoffe 1 und 2 gleichzeitig erfüllt sind, so gehorcht dieselbe der bimolekularen Gleichung

$$(35) \quad -\frac{dC_1}{dt} = kC_1C_2 = -\frac{dC_2}{dt},$$

bzw. wenn nur ein Stoff da ist (z. B. $J + J = J_2$), der Gleichung

$$(35') \quad -\frac{dC}{dt} = kC^2$$

usw. Über die Methoden, praktisch die Ordnung einer Reaktion zu erkennen, vgl. *Ostwald*, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl., Leipzig 1896 II, p. 233 ff.

Für den Gesamtverlauf einer Reaktion ist aber nicht nur die eben besprochene einseitige Geschwindigkeit maßgebend, sondern es setzt sofort auch eine Rückbildung der neu entstandenen Stoffe ein. Die wirklich gemessene Geschwindigkeit ist die Differenz der Geschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion. Handle es sich um die Umsetzung



dann ist die Gesamtgeschwindigkeit

$$(35) \quad -a_1 \frac{dC_1}{dt} = -a_2 \frac{dC_2}{dt} = a_3 \frac{dC_3}{dt} = a_4 \frac{dC_4}{dt} = kC_1^{a_1}C_2^{a_2} - k' C_3^{a_3}C_4^{a_4}.$$

Im Gleichgewicht sind die linken Seiten 0, man erhält so das *Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz*⁴³⁾ (Nr. 12):

$$(36) \quad \frac{C_1^{a_1}C_2^{a_2}}{C_3^{a_3}C_4^{a_4}} = \frac{k'}{k} = K.$$

Hierzu sind einige Bemerkungen zu machen:

1. K ist thermodynamisch bestimmt, k' und k'' einzeln nicht.
2. Wenn man vom Gleichgewicht noch weit entfernt ist, kann man die Gegenreaktion oft vernachlässigen.
3. Bei konzentrierten Lösungen gilt (36) oft nicht mehr (vgl. Nr. 12). Daraus folgt die frühere Bemerkung über die Abhängigkeit der k von C .

4. Aus der Gleichgewichtsformel kann man nicht ohne weiteres auf die Ordnung der Reaktion schließen, da die erstere auch richtig bleibt, wenn man sie zu einer beliebigen (ganzen oder gebrochenen) Potenz erhebt.

5. Weitere Komplikationen ergeben sich aus den jetzt zu besprechenden Folge- und Nebenreaktionen.

Die Reaktion verläuft häufig nicht in einem Schritt aus dem Anfangs- in den Endzustand. Dann ergeben sich ebenso viele Geschwindigkeitsgleichungen als Schritte. Die Integration dieser simultanen Differentialgleichungen ist oft in Strenge undurchführbar³⁴), läßt sich aber vereinfachen, wenn ein Schritt merklich langsamer verläuft als die übrigen. Dann ist er allein für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion maßgebend; die vorausgehenden schnellen Reaktionen lassen sich dann als Gleichgewichte unter Vernachlässigung der Störung, die durch den Ablauf der erwähnten langsamen Umsetzung erfolgt, berechnen; die so gefundenen Gleichgewichtskonzentrationen werden in die Geschwindigkeit der maßgebenden, langsam ablaufenden Reaktion eingesetzt, während für die noch nachfolgenden schnellen Schritte ebenfalls sofortige Einstellung des Gleichgewichtes mit den Endprodukten der langsam verlaufenden Reaktion sich ergibt. Aus der Ordnung der Gesamtreaktion, ausgedrückt in den Konzentrationen der Anfangsstoffe, läßt sich dann manchmal erkennen, welches die langsame Reaktion ist. So folgerten *Bodenstein* und *Lind*³⁵) daraus, daß die Bromwasserstoffbildung proportional $C_{H_2}\sqrt{C_{Br_2}}$ ging: die langsame Umsetzung müsse der Reaktion $H_2 + Br$ entsprechen, da im Gleichgewicht $C_{Br} = K\sqrt{C_{Br_2}}$ ist.³⁶)

Häufig stehen einer Reaktion mehrere Wege zur Verfügung.

Ist die Geschwindigkeit der verschiedenen Wege merkbar verschieden, so kommt praktisch nur der Weg mit der größten Geschwindigkeit in Betracht. Welcher das ist, hängt von der Temperatur ab, aber auch von den Konzentrationen. Es können so in verschiedenen Konzentrationsgebieten ganz verschiedene Reaktionsordnungen überwiegen. Geht man von Bedingungen aus, die weit ab vom

34) Siehe z. B. *F. Jüttner*, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 735; *R. Wegscheider*, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 593; 35 (1900), p. 513.

35) *M. Bodenstein* u. *S. C. Lind*, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 168.

36) Beispiele für diese und die folgenden Erörterungen siehe: *M. Trautz*, Z. f. anorg. Ch. 104 (1918), p. 164; *K. F. Herzfeld*, Ann. Phys. 59 (1919), p. 635; *J. Christiansen*, Kgl. Danske Vid. selskab. Math. fys. Medd. I (1919), Nr. 14; *J. H. van t'Hoff*, Studien z. chem. Dynamik, 2. Aufl. Leipzig 1896, p. 109; *L. T. Reicher*, Rec. trav. chim. 4 (1885), p. 347.

Gleichgewicht liegen, und nähert sich diesem allmählich, so können neben der ursprünglich überwiegenden Teilreaktion andere merkbar werden. Auf jedem einzelnen Wege entspricht nun der Reaktion eine Gegenreaktion, die im Gleichgewicht ihr gleich wird. Jede Reaktion muß im Gleichgewicht mit ihrer Gegenreaktion, ganz ohne Berücksichtigung der auf anderen Wegen laufenden Vorgänge, die gleiche thermodynamische Gleichgewichtsbedingung liefern.³⁷⁾ Geht man nach der anderen Seite über das Gleichgewicht hinaus, so ist die Sachlage ganz entsprechend. Es muß aber die dann überwiegende Reaktion nicht gerade die Gegenreaktion der auf der anderen Seite überwiegenden Reaktion sein (wenigstens ist dies bisher nicht bewiesen), so daß die weitab vom Gleichgewicht experimentell gefundenen Reaktionen und Gegenreaktionen nicht durch das Massenwirkungsgesetz nach (35), (36) verknüpft zu sein brauchen.

Es ist frühzeitig aufgefallen, wie selten Reaktionen höherer Ordnung auftreten³⁸⁾; oft zeigen sich niedrigere Ordnungen als erwartet. Das rührt wohl daher, daß das gleichzeitige Eintreten der kritischen Bedingungen an mehreren Molekülen sehr selten ist, seltener als das Eintreten an und für sich weniger häufiger Bedingungen an wenig Molekülen, d. h., es ist die Geschwindigkeit von Reaktionen niederer Ordnung meist größer als die der von vornherein erwarteten höherer Ordnung, so daß nur die ersteren experimentell gefunden werden.³⁹⁾ Wahrscheinlichkeitsüberlegungen dieser Art haben *Trautz* zu seinem Stoßdauersatz geführt, nach welchem das Zusammentreffen von drei oder mehr Gasmolekülen so unwahrscheinlich ist, daß in Gasen nur mono- oder bimolekulare Umsetzungen auftreten und daß solche von scheinbar höherer Ordnung durch überlagerte Gleichgewichte, wie vorher besprochen, zu erklären wären.

Den den Gleichungen (33), (34) zugrunde liegenden Gedanken hatte schon *C. F. Wenzel* und *C. L. Berthollet*⁴⁰⁾ ausgesprochen. Für homogene monomolekulare Vorgänge in Lösung stellte *Wilhelmy*⁴¹⁾ die Gleichung vollständig auf. Die bimolekulare Formel wurde zuerst

37) S. jedoch *R. Wegscheider*, *Z. f. ph. Ch.* 39 (1902), p. 257.

38) Die erste trimolekulare *A. A. Noyes*, *Z. f. ph. Ch.* 16 (1895), p. 546; s. auch *A. A. Noyes* u. *R. S. Wason*, *Z. f. ph. Ch.* 22 (1897), p. 210.

39) *M. Trautz*, *Z. f. El.* 22 (1916), p. 104; *J. H. van t'Hoff*, *Studien zur chem. Dyn.* 1898, p. 197.

40) *C. F. Wenzel*, *Lehre von der chemischen Verwandtschaft der Körper*, Dresden 1777, p. 28f.; *C. L. Berthollet*, *Essai de statique chimique I*, p. 409, Paris 1808.

41) *L. Wilhelmy*, *Pogg. Ann.* 81 (1850), p. 413, 499; *Ostwalds Klassiker* 29, Leipzig 1891.

von *Berthelot* in einem nicht geeigneten Fall, dann richtig von *Harcourt* und *Esson*⁴²⁾ angewandt. Schließlich haben *Guldberg* und *Waage*⁴³⁾ die abschließenden Formeln gebracht und vor allem den Zusammenhang mit den Gleichgewichten hervorgehoben.

Die Geschwindigkeit der meisten Reaktionen nimmt mit steigender Temperatur stark zu⁴⁴⁾, und zwar steigt sie oft bei Temperaturerhöhung um 10° auf das Doppelte bis Dreifache. Die Thermodynamik gibt keine Angaben über die Geschwindigkeitskonstanten und ihre Temperaturabhängigkeit, sie lehrt nur

$$(37) \lg k'' - \lg k' = \lg K, \quad \frac{d}{dT} \lg k'' - \frac{d}{dT} \lg k' = \frac{d}{dT} \lg K = - \frac{Q}{RT^2}.$$

Man kann daher für $k^{(i)} = k', k''$ den Ansatz versuchen⁴⁵⁾

$$(38) \quad \lg k^{(i)} = - \frac{q_i}{RT} + BT + C,$$

unter welche Form sich eine Reihe von Formeln unterbringen lassen.⁴⁶⁾

*Arrhenius*⁴⁷⁾ hat die vorliegenden Verhältnisse durch die Annahme gedeutet, daß nur ein Teil der Molekeln, die „aktiven“, reaktionsfähig seien. Deren Zahl soll mit T zunehmen, und zwar geschieht dies nach einer Formel der Form (38), in der dann q_i die Wärmetönung bei der Verwandlung der inaktiven in aktive Molekeln, die „Aktivierungswärme“⁴⁸⁾, bedeutet. Eine Reaktion geht unter sonst gleichen Umständen desto langsamer, je höher die letztere Größe ist. *M. Trautz*⁴⁸⁾ hat anfangs gemeint, daß die Aktivierungswärme für alle Reaktionen, an denen eine Substanz teilnehmen kann, die gleiche ist (die aktiven Bestandteile sollten Atome sein), doch steht jetzt wohl fest, daß es auch von der Reaktion, d. h. vom Endprodukt, abhängt, unter welchen Bedingungen ein Molekül aktiv ist. Jedenfalls kann die aktive Substanz ein eigenes chemisches Zwischenprodukt oder auch der ursprüngliche Stoff unter bestimmten Bedingungen sein.

42) *D. Berthelot*, Ann. chim. phys. (3) 66 (1862), p. 110; *Harcourt* u. *Esson*, Phil. Trans. p. 193 (1866), p. 117 (1867).

43) *C. M. Guldberg* u. *P. Waage*, Études sur les affinités chimiques, Christiania 1867; *J. f. prakt. Ch.* (2) 19 (1879), p. 69.

44) Ausnahmen: *R. J. Strutt*, Proc. Roy. Soc. A. 86 (1912), p. 262; *A. Skrabal*, Z. f. El. 21 (1915), p. 461; *M. Bodenstein*, Z. f. El. 16 (1910), p. 876; 24 (1918), p. 133; *F. Foerster* u. *J. Blich*, Z. f. angew. Ch. 23 (1910), p. 2017.

45) *J. H. van 't Hoff*, Studien zur chem. Dyn., Amsterdam 1896, p. 127.

46) *D. Berthelot*, Ann. Chim. Phys. (3) 66 (1862), p. 110; *D. M. Kooy*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 156; dagegen *A. V. Harcourt*, Chem. News 105 (1912), p. 246.

47) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 226; siehe auch *H. Euler*, Z. f. ph. Ch. 36 (1901), p. 641; *C. Kullgren*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 701.

48) *M. Trautz*, Z. f. El. 15 (1909), p. 692, Z. f. ph. Ch. 66 (1909), p. 496; siehe auch *E. Briner*, Paris C. R. 157 (1913), p. 281.

Für die Druckabhängigkeit läßt sich eine ähnliche Beziehung aufstellen.

Es sind von mehreren Forschern Ansätze gemacht worden, um allgemeine Formeln zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten anzugeben.

*Van der Waals*⁴⁹⁾ und nach ihm andere zeigen durch Ausrechnung bestimmter Fälle, daß die Geschwindigkeit zahlreicher Einzelvorgänge mit dem Potential μ durch die Formel zusammenhängt:

$$(39) \quad k = f(T) e^{-\frac{\mu}{RT}}$$

Marcellin hat darauf hingewiesen, daß für Reaktion und Gegenreaktion dieselbe Funktion f gelten müsse, da die Gleichgewichtsbedingung $\mu_1 = \mu_2$ das Gleichwerden der Geschwindigkeit der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedingt. Er setzt als Geschwindigkeit des Gesamtvorganges an:

$$(40) \quad f_1(T) e^{-\frac{\mu_1}{RT}} - f_2(T) e^{-\frac{\mu_2}{RT}}, \quad f_1(T) = f_2(T).$$

In einer weiteren Arbeit⁵⁰⁾ deutet er diese Formel statistisch. Es ist die Wahrscheinlichkeit beispielsweise des Zustandes 1, der durch eine Grenzfläche G im Phasenraum von einem zweiten Zustand getrennt wird, nach (31), (32) $e^{-\frac{\mu_1}{RT}}$. Die Zahl der Systemteilchen, die nach der klassischen statistischen Mechanik in der Zeiteinheit die Fläche G durchschreiten, daher

$$(41) \quad f(T) e^{-\frac{\mu_1}{RT}} = e^{-\frac{\mu_1}{RT}} \int_G e^{-\frac{E}{RT}} (\sum_i \dot{q}_i dq_1 \dots dq_n),$$

wo q die Koordinaten und Impulse bedeutet. Ähnliche Betrachtungen unter Beschränkung auf Gase hat *A. March*⁵¹⁾ entwickelt.

*Perrin*⁵²⁾ hat eine allgemeine Theorie aufgestellt, nach der Umwandlungen nur unter Absorption oder Emission von Licht stattfinden.

49) *J. D. van der Waals*, Versl. Kon. Ac. v. Wet. Amst. III (1895), p. 205; *Z. J. de Langen*, Diss. Groningen 1907; *Ph. Kohnstamm*, ebd. XIX (1911), p. 864; *Ph. Kohnstamm* u. *F. E. C. Scheffer*, ebd. XIX (1911), p. 878; *van der Waals-Kohnstamm*, Lehrb. der Thermodynamik, Leipzig 1908, 1. Bd. p. 155; 1912, 2. Bd. p. 103; *R. Marcellin*, Paris C. R. 151 (1910), p. 1052; 158 (1914), p. 116; *J. chim. phys.* 9 (1911), p. 399.

50) *R. Marcellin*, Paris C. R. 158 (1914), p. 407; *Ann. chim. phys.* (9) 3 (1915), p. 120, 185.

51) *A. March*, *Phys. Z.* 18 (1917), p. 53.

52) *J. Perrin*, *Ann. de phys.* (9) 11 (1919), p. 1.

II. Homogene Gasgleichgewichte.

7. Thermodynamische Potentiale von Gasen und Gasmischungen.

a) *Entropie und Potential eines vollkommenen Gases.* Die Entropie eines vollkommenen Gases ist nach *Bryan* 113, wenn wir zulassen, daß γ_v von T abhängt

$$(42) \quad S = \int \frac{\gamma_v}{T} dT - R \lg C + S^0,$$

wo S^0 die in (29), (30) angegebene Konstante, die Entropiekonstante, bedeutet.

Hierbei ist im Integral die untere Grenze weggelassen, um anzuzeigen, daß jener Wert des Integrals zu nehmen ist, der für konstante γ in $\gamma \lg T$ übergeht. Die Formel gibt die Entropie bezogen auf den festen Körper beim absoluten Nullpunkt. Würde man auch eine untere Grenze T_0 einführen, so gäbe das Integral die Entropiedifferenz zwischen T und T_0 für das Gas, und man müßte den Wert der integrierten Funktion bei T_0 mit entgegengesetztem Vorzeichen wieder einführen (wobei er herausfiele), um die Entropiedifferenz gegen den festen Körper zu bilden.

Statistisch bedeutet das im wesentlichen, daß es auf das Verhältnis des Phasenvolumens des Gases bei T zu dem des festen Körpers bei 0^0 ($= h^{3N}$) ankommt, wobei also das Phasenvolumen des Gases bei 0^0 nicht einget. — *Das Phasenvolumen des Gases bei $T > 0$ können wir angeben, ohne auf eine eventuelle Entartung Rücksicht nehmen zu müssen* (s. Nr. 5 gegen Ende).

Die Größe γ_v besteht nun aus mehreren Teilen. Bei ganz tiefer Temperatur ist (vgl. Encykl. V 10, Nr. 55, 56, 57)⁵³⁾ nur die Energie der fortschreitenden Bewegung merklich, das Gas verhält sich eiatomig, im Integral tritt nur das der fortschreitenden Bewegung entsprechende $\gamma_v = \frac{3}{2} R$ und die Entropiekonstante S_1^0 der Formel (29) auf. Dann kommt ein Gebiet, wo die *Rotationsbewegung* einsetzt; hier fehlt noch der mathematische Ausdruck für γ_v , nur bei H_2 könnte man zahlenmäßig integrieren. Hat die spezifische Wärme den Wert $\gamma_v = \frac{5}{2} R$ erreicht, so kann man diesen im Integral einsetzen und erhält $\frac{5}{2} R \lg T$, muß aber zu S_1^0 den von der Rotation herrührenden Wert (30) hinzusetzen. Bei noch höheren T wiederholt sich Ähnliches für die anderen Freiheitsgrade.

Bei *Nernst* tritt S^0 in der Verbindung $\frac{1}{2,30} (\lg R - 1 - \frac{\gamma_v}{R} + \frac{S^0}{R})$ auf, die er als „*chemische Konstante*“ bezeichnet und auf Atmosphären

53) S. W. Nernst, Die Grundlagen usw., p. 58f.

und *Briggsche* Logarithmen bezieht.⁵⁴) Für einatomige Gase ist ihr theoretischer Wert⁵⁵) in diesen Einheiten $-1,608 (-1,587) + \frac{3}{2} \lg^{10} M$, bzw. die entsprechende Größe in absoluten Einheiten und natürlichen Logarithmen $10,12 + \frac{3}{2} \lg M$ (dann fällt $\frac{1}{2,30}$ fort).

Zur Zeit der Aufstellung seines Theorems, als die Kenntnis des Verlaufs der spezifischen Wärmen noch gering war und man die Entropiekonstanten noch nicht theoretisch berechnen konnte, hat *Nernst*¹²) eine Näherungsformel für kleine T gegeben, die auch heute noch öfters benützt wird. Er setzt nämlich

$$\gamma_v = 3,5 + \beta T + \dots$$

und daher

$$(43) \quad S = 3,5 \ln T + \beta T - R \ln C + S'$$

S' ist auf Grund des Theorems für jedes Gas eine bestimmte Größe, hat aber keine absolute Bedeutung, sondern ist so zu wählen, daß der Erfahrung möglichst gut genügt wird. *Nernst* hat festgestellt, daß die entsprechende „konventionelle“ chemische Konstante

$$\frac{1}{2,30} \left(\lg R - 1 - \frac{3,5}{R} + \frac{S'}{R} \right)$$

angenähert 0,14 der *Troutonschen* Konstanten (Nr. 27) und weiter $\sim 1,1a$ ist, wobei a die Größe in der *Berthelotschen* Zustandsgleichung

$$\lg \frac{\pi_0}{p} = a \left(\frac{\beta_0}{T} - 1 \right)$$

bedeutet. Doch hebt er selbst den zufälligen Charakter dieser Tatsachen hervor, der sich aus den unrichtigen Dimensionen ergibt.

Das gleiche läßt sich gegen die von *Cederberg*⁵⁶) angegebene Formel einwenden.

Endlich hat *M. Trautz*⁵⁷) aus seiner Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten für die chemische Konstante einen anderen Wert berechnet.

Für das chemische Potential des Gases erhält man

$$(44) \quad \begin{aligned} \mu &= U - TS + pV \\ &= U_0 + \int_0^T \gamma_v dT - T \left(\int_0^T \frac{\gamma_v}{T} dT - R \lg C + S^0 \right) + RT \\ &= \mu^0 + RT \lg C. \end{aligned}$$

54) Zahlenwerte bei *A. Langen*, Z. f. El. 25 (1919), p. 25.

55) *O. Stern*, Z. f. El. 25 (1919), p. 66.

56) *J. W. Cederberg*, Thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten, Diss. Upsala 1916.

57) *M. Trautz*, Z. f. anorg. Ch. 102 (1918), p. 81.

b) *Thermodynamik von Gemischen idealer Gase* (siehe auch V 3, Nr. 22). *Gibbssches Paradoxon*. Zur thermodynamischen Behandlung von Gasgemischen müssen wir zwei Erfahrungssätze heranziehen.

1. Wenn wir zwei Gase ohne äußere Arbeitsleistung sich vermischen lassen (z. B. durch Diffusion), wird keine Wärme entwickelt oder aufgenommen. Daher hängt der Energieinhalt (der ja nicht vom Volumen abhängt) auch nicht von der Zumischung eines fremden Gases ab.

2. Wenn wir zwei Räume betrachten, deren einer vom Gase 1, der andere von einem Gemisch der Gase 1 und 2 erfüllt ist und die durch eine nur für 1 durchlässige Wand getrennt werden, so lehrt die Erfahrung, daß Gleichgewicht für 1 herrscht, wenn seine Konzentration in beiden Räumen gleich ist. Die Potentiale des reinen Gases 1 und des Gases 1 im Gemisch sind also dann gleich, wenn die Konzentrationen (und Temperaturen) gleich sind, es hängen folglich Energie und Potential und daher auch Entropie und freie Energie eines idealen Gases nur von seiner eigenen (Temperatur und) Konzentration ab.

Da bei der Diffusion zweier auch noch so ähnlicher Gase stets Konzentrationsänderung eintritt, entspricht ihr eine Entropievermehrung, die bloß von den Mengen und Rauminhalten abhängt; beim Zusammenbringen zweier gleich konzentrierter Mengen desselben Gases dagegen bleibt die Entropie konstant, da dies auch für die Konzentration gilt (*Gibbssches Paradoxon*).

Diese Resultate folgen sofort aus der statistischen Betrachtung, da erstens die Zahl der Anordnungen der Moleküle 1 durch das Hinzubringen der fremden Moleküle 2 nicht geändert wird, also nur von der Zahl der Moleküle 1 und dem Volumen abhängt, zweitens es für die statistische Betrachtung kein mehr oder weniger ähnlich, sondern nur ein gleich oder verschieden gibt.

8. Homogene Gasgleichgewichte.⁵⁸⁾ a) *Reaktionsisotherme*. In einem Gasgemisch sei eine chemische Umsetzung möglich, bei der a_1 Moleküle A_1 , a_2 Moleküle $A_2 \dots$ zu b_1 Molekülen B_1 usw. zusammentreten können.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$(45) \quad a_1 \mu_{A_1} + a_2 \mu_{A_2} + \dots = b_1 \mu_{B_1} + b_2 \mu_{B_2} + \dots$$

Wenn wir $\mu = \mu^0 + RT \lg C$ schreiben, so wird dies

$$RT (\sum a \lg C_A - \sum b \lg C_B) = \sum b \mu_B^0 - \sum a \mu_A^0$$

58) Literatur zu dieser und den folgenden Nummern siehe bei *K. Jellinek*, Die physik. Chemie der Gasreaktionen; neuere Arbeiten s. Anm. 64 u. 67 sowie *M. Trautz* u. *V. P. Dalal*, Z. f. anorg. Ch. 110 (1920), p. 1.

oder

$$(46) \quad \frac{C_{A_1}^{\alpha_1} C_{A_2}^{\alpha_2} C_{A_3}^{\alpha_3} \dots}{C_{B_1}^{\beta_1} C_{B_2}^{\beta_2} \dots} = K_v \quad (\text{Massenwirkungsgesetz})$$

$$(46a) \quad \lg K_v = \frac{\sum b \mu_B^0 - \sum a \mu_A^0}{RT}$$

Man kann an Stelle der Konzentration auch die Partialdrucke einführen und schreiben

$$(46') \quad \frac{p_{A_1}^{\alpha_1} p_{A_2}^{\alpha_2} p_{A_3}^{\alpha_3} \dots}{p_{B_1}^{\beta_1} p_{B_2}^{\beta_2} \dots} = K_p$$

$$(46a') \quad \lg K_p = \lg K_v + \lg RT \sum (a - b).$$

Endlich kann man die prozentische Zusammensetzung $x_r = \frac{p_r}{p}$ einführen, wobei p den Gesamtdruck bedeutet, und erhält dann

$$(47) \quad \frac{x_{A_1}^{\alpha_1} x_{A_2}^{\alpha_2}}{x_{B_1}^{\beta_1} x_{B_2}^{\beta_2}} p^{\sum (a-b)} = K_p.$$

Man sieht, daß das Gleichgewicht vom Druck unabhängig ist, wenn $\sum (a - b) = 0$, also auf beiden Seiten der Umsatzgleichung gleich viel Moleküle stehen. Ist $\sum a > \sum b$, so nimmt bei Kompression der Nenner zu (der Zähler ab), d. h. es erfolgt bei Kompression stets jene Umsetzung, die Volumenverminderung bewirkt.¹¹⁾

Eine Dissoziation wird bei Druckverminderung vollständiger.

b) *Reaktionsisochore*. Aus (46a), (46a') erhält man durch partielles Differenzieren nach T

$$(48) \quad \frac{\partial}{\partial T} (\ln K_v)_v = - \frac{U}{RT^2},$$

$$(48') \quad \frac{\partial}{\partial T} (\ln K_p)_p = - \frac{U + p \mathfrak{B}}{RT^2}.$$

Hier ist $U = \sum (b U_B - a U_A)$ die Energieänderung und zugleich negative Wärmetönung Q bei konstantem Volumen, $\mathfrak{B} = \frac{RT}{p} \sum (b - a)$ die Volumenänderung bei konstantem Druck. $U + p \mathfrak{B}$ ist also die negative Wärmetönung bei konstantem Druck.

Bei Temperaturerhöhung werden nach (46), (48) diejenigen Produkte begünstigt, die unter Wärmebindung entstehen (analog dem Satz über den Druckeinfluß), so daß bei hohen Temperaturen hauptsächlich endotherme, bei tiefen exotherme Verbindungen stabil sein werden.

Integration der Gleichungen (48), (48') ergibt natürlich wieder (46a), (46a'), aber mit unbekanntem Integrationskonstanten. Die Kenntnis der γ und U genügt also zur Ableitung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, nicht aber ihres absoluten Wertes.

c) *Anwendung des Nernstschen Wärmethereoms.* Das Nernstsche Theorem liefert uns nun auch die Konstanten.

Die chemischen Konstanten geben uns die Entropie, gerechnet von dem festen Zustand des gleichen Körpers beim absoluten Nullpunkt. Aber dadurch, daß wir wissen, daß sich in diesem Zustand die Entropie bei einer Umwandlung, etwa $A + B \rightarrow AB$, nicht ändert, geben sie uns darüber hinaus auch die Entropie des Gasgemenges $A + B$, bezogen auf festes AB beim absoluten Nullpunkt. Oder anders ausgedrückt: Wir kennen den Potentialunterschied einerseits des Gasgemenges $A + B$ gegen festes A und B als getrennte Bodenkörper, andererseits des Gases AB gegen den festen Bodenkörper AB . Um den Potentialunterschied des Gasgemenges $A + B$ und des Gases AB kennen zu lernen, brauchen wir noch die Kenntnis des Potentialunterschiedes von festem, reinen AB gegen festes $A + B$. Das Nernstsche Theorem zeigt nun, daß dieser beim absoluten Nullpunkt gleich U_0 , der Energiedifferenz $AB_{\text{fest}} - A_{\text{fest}} - B_{\text{fest}}$ ist.

So findet man für das Gleichgewicht $A + B \rightarrow AB$, wenn die spezifische Wärme von AB bei konstantem Volumen $\frac{7}{2}R$ ist⁵⁹⁾:

$$(49) \quad \frac{C_A \cdot C_B}{C_{AB}} = \frac{\nu}{d^3 N} \sqrt{\frac{m_A m_B}{m_{AB} \cdot 8\pi k T}} e^{-\frac{Q_0}{RT}}.$$

Hier ist ν die Schwingungszahl der Atome im Molekül gegeneinander, d ihr Abstand. Ist die Temperatur so niedrig, daß die Schwingung fehlt, also $\nu = \frac{5}{2}R$, so gilt

$$(49') \quad \frac{C_A \cdot C_B}{C_{AB}} = \frac{1}{d^3 N h} \sqrt{\frac{m_A m_B}{m_{AB} \cdot 8\pi}} \cdot k T e^{-\frac{Q_0}{RT}}.$$

Nernst¹³⁾ 60) hat seine Näherungsformel (43) auch auf die vorliegenden Gasgleichgewichte angewandt. Man erhält dann z. B.

$$(50) \quad \lg K_p = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{3,5}{R} \lg T \sum (a - b) + \frac{T}{R} \sum (a\beta_A - b\beta_B) \\ + 2,30 \sum (a\Gamma'_A - b\Gamma'_B),$$

wo Γ' die im Anschluß an (43) definierten „konventionellen“ chemischen Konstanten bedeuten.

Auf Grund dieser und der genauen Formel sind zahlreiche Reaktionen berechnet und in Einklang mit den Messungen befunden worden.⁶¹⁾

59) O. Stern, Ann. Phys. 44 (1914), p. 497.

60) W. Nernst, Z. f. El. 15 (1909), p. 546.

61) Außer der bei Jellinek und der oben angeführten Literatur siehe noch W. Nernst, Berl. Ber. 1909, p. 247, Z. f. El. 22 (1916), p. 185; O. Brill, Z. f. ph.

d) *Statistische Bedeutung*^{61a)} und *allgemeine Diskussion*. Zu den abgeleiteten Formeln kann man auch folgendermaßen kommen. Es liege wieder der einfache Fall der Dissoziation vor. Dann vergleiche man nach Nr. 5 c die Raumteile, die einem Partikel A zur Verfügung stehen, wenn es frei ist, mit jenen, die ihm zur Verfügung stehen, wenn es mit einem Atom B zum Molekül zusammentritt. Hierzu kommen noch Faktoren, die davon herrühren, daß die relative Häufigkeit der verschiedenen Zellen im μ Raum sich mit der Temperatur verschieden stark ändert, was sich in verschiedener spezifischer Wärme äußert. Ein solcher Faktor ist z. B. im einatomigen Gas $\sqrt{2\pi mkT^3}$ (s. Nr. 5 gegen Ende). Endlich tritt noch eine e -Potenz hinzu, die die Wärmelösung für $T = 0$ enthält.

Die Zahl der freien und gebundenen Atome A ist den so erhaltenen Wahrscheinlichkeiten proportional. So erhält man wieder (49).⁵⁹⁾

Man kann in jenen Gebieten, wo γ , temperaturunabhängig ist, schreiben

$$K_c = e^{\Sigma(aI_A - bI_B)} T^{\Sigma a\gamma_A - b\gamma_B} e^{-\frac{Q_c}{RT}},$$

welche Formel von *Gibbs*⁶²⁾ stammt, nur ist bei ihm die Konstante noch nicht gedeutet. Die letzte e -Potenz rührt von der Arbeit her, die jedes einzelne Molekül beim Übergang aus dem einen in den andern Zustand leisten muß. Wenn $\sum a = \sum b$ ist, dann ist häufig dieses Glied allein entscheidend, da die Größenordnung aller γ und I ähnlich ist. Dagegen ist bei $\sum a \leq \sum b$ das Gleichgewicht nach der Seite der größeren Summe verschoben, entgegen dem *Berthelotschen Prinzip*. Der Faktor mit T tritt (bei genügend hoher Temperatur) ganz allgemein (auch bei heterogenen Gleichgewichten) dann und nur dann auf, wenn die spezifische Wärme der entstandenen Stoffe von der der verschwundenen verschieden ist. Er rührt daher, daß die für die spezifischen Wärmen entscheidenden Summen (Integrale) über $G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}$ verschieden sind und sich daher die Wahrscheinlichkeiten mit der Temperatur verschieden ändern. Die Konstante endlich ist wesentlich durch die Differenz der Entropiekonstanten und γ bestimmt.

Ch. 57 (1907), p. 721; *H. v. Wartenberg*, Z. f. ph. Ch. 61 (1908), p. 366, Z. f. El. 20 (1914), p. 443; *H. Budde*, Z. f. anorg. Ch. 78 (1912), p. 169; *W. Siegel*, Z. f. ph. Ch. 87 (1914), p. 641; *A. Langen*, Z. f. El. 25 (1919), p. 25.

61a) S. auch *L. Boltzmann*, Vorlesungen über Gastheorie, 2. Bd., Leipzig 1898, p. 177f., auch Anm. 24).

62) *J. W. Gibbs*, l. c. p. 203.

9. Reaktionsgeschwindigkeit in Gasen.⁶³⁾ Die Zahl derjenigen Gasreaktionen, die ohne Einfluß der Gefäßwände gut meßbar verlaufen, ist nicht sehr groß, die meisten neueren Messungen stammen von *M. Bodenstein* und seinen Schülern.

Es ist bisher nur eine *monomolekulare Reaktion*, nämlich der Zerfall von PH_3 , gemessen⁶⁴⁾, bei den sonst gemessenen Umsetzungen höherer Ordnung ist stets mindestens ein zusammengesetztes Molekül beteiligt. Die Geschwindigkeit nimmt mit der Temperatur stark zu.

Schon in den ersten *kinetischen Ableitungen* des Dissoziationsgleichgewichtes stecken auch Formeln für die Geschwindigkeit. *Jäger*⁶⁵⁾ nimmt an, daß zwei Atome nur dann zu Molekülen zusammentreten können, wenn ihre relative Geschwindigkeit unter einer Grenze liegt, während Zerfall eintritt, wenn die Energie des Moleküls genügend groß ist. Das gibt unter Umständen negative Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit. *Goldschmidt* und *Krüger*⁶⁶⁾ gehen von der monomolekularen Reaktion aus, ersterer nimmt an, daß alle Moleküle, deren Energie eine bestimmte Grenze übersteigt, mit konstanter Geschwindigkeit zerfallen, während *Krüger* diese der fortschreitenden Geschwindigkeit der Atome, also \sqrt{T} proportional setzt. Bimolekular wird nur die Vereinigung von Atomen betrachtet, wobei jeder Zusammenstoß Verbindung ergibt.

*Trautz*⁶⁷⁾ hat zahlreiche theoretische und experimentelle hierher gehörige Arbeiten veröffentlicht. Sein leitender Gedanke ist, daß die Geschwindigkeit eines Vorgangs nur von den Ausgangsstoffen bedingt ist, was sich kaum aufrechterhalten läßt; sie hängt auch vom Vorgang ab.

Für die bimolekularen Prozesse setzt er die Geschwindigkeit gleich der Stoßzahl der aktiven Moleküle, deren Bruchteil $e^{-\frac{q}{RT}}$ be-

63) Literatur siehe bei *K. Jellinek*, Phys. Chem. der Gasreaktionen. Leipzig 1913, p. 711f. Ferner Anm. 44, 64, 67; *K. Sachtleben*, Diss. Hannover 1915.

64) *M. Trautz* u. *D. S. Bhandarkar*, Z. f. anorg. Ch. 107 (1919), p. 95.

65) *L. Natanson*, Wied. Ann. 38 (1889), p. 288; *G. Jäger*, Wien. Ber. 100 (1891), p. 1182; 104 (1895), p. 671; *Z. Klemensiewicz*, Bull. Ac. Krakau 1914, p. 312.

66) *H. Goldschmidt*, Phys. Z. 10 (1909), p. 206, 421; *F. Krüger*, Gött. Nachr. 1908, p. 318.

67) *M. Trautz*, Z. f. El. 15 (1909), p. 692; 18 (1912), p. 513; 18 (1912), p. 908; 21 (1915), p. 118; 22 (1916), p. 104; 25 (1919), p. 4; Z. f. ph. Ch. 66 (1909), p. 496; 68 (1910), p. 295, 637, 76 (1911), p. 129; Ber. Heidelberger Ak. Abt. A, 1915, 2. Abh.; 1917, 3. Abh.; Z. f. anorg. Ch. 88 (1914), p. 285; 93 (1915), p. 177; 95 (1916), p. 79; 96 (1916), p. 1; 97 (1917), p. 113, 127, 241; 102 (1917), p. 81, 149; 104 (1918), p. 169. In seiner letzten Arbeit, Z. f. Phys. 2 (1920), p. 117, 296, nimmt auch *Trautz* unseren Standpunkt ein.

trage (q Aktivierungswärme). Auch den monomolekularen Zerfall setzt er proportional der Stoßzahl der gebundenen Atome gegeneinander, doch scheinen alle Ansätze für diesen Fall wegen des unbekanntem Quantenmechanismus derzeit zwecklos. Eine große Rolle spielt in seinen Arbeiten die Diskussion des Einflusses der spezifischen Wärme.

Der Stand des Problems ist nun folgender: Bei *bimolekularen* Reaktionen ist jedenfalls die Geschwindigkeit gleich der *Stoßzahl* der *aktiven* Moleküle, evtl. multipliziert mit einem „sterischen Faktor“ der Größenordnung 1, der wohl von den geometrischen Verhältnissen abhängt und nötig ist, um nach (36) den richtigen Wert für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante zu erhalten. Die Hauptaufgabe liegt in der Beantwortung der Frage, wann ein Teilchen aktiv ist, wobei wieder die *Aktivierungswärme* der hauptsächlich bestimmende Faktor ist. Unter der Annahme des Gleichgewichts zwischen aktiven und nicht aktiven Teilchen ist

$$(51) \quad \lg \frac{C_A}{C_i} = -\frac{q}{RT} + \int \frac{\gamma_A - \gamma_i}{RT} dT + 2,30(\Gamma_A - \Gamma_i)$$

(Γ chem. Konstante).

Hierbei können wir folgende Fälle unterscheiden:

Bei Stößen von Atomen untereinander werden allgemein alle Stöße als wirksam angenommen, wenn überhaupt Verbindung eintritt, was bei exothermen Reaktionen der Fall ist. Doch wäre es immerhin bei hohen T ($RT > Q$) möglich, daß dies nicht mehr richtig wäre. Dann würde die Bildungsgeschwindigkeit abnehmen. Messungen liegen nicht vor.⁶⁸⁾

Trifft ein Atom mit einem Molekül zusammen, und wird bei der Bildung der neuen Verbindung Wärme frei, so wollen wir annehmen, daß wieder jeder Stoß zur Vereinigung führt. Diese Annahme wurde von *Nernst*⁶⁹⁾ zur Deutung gewisser photochemischer Beobachtungen gemacht und hat sich auch weiterhin bewährt.

Auch hat *Langmuir* gezeigt⁷⁰⁾, daß sich Wolframdampf bei jedem Auftreffen auf ein Stickstoffmolekül mit ihm zu WN_2 vereinigt.

Ist die Verbindung endotherm, so ist die Annahme plausibel⁷¹⁾,

68) Vielleicht mit Ausnahme von $2N \rightleftharpoons N_2$, *R. J. Strutt*, Proc. Roy. Soc. 86 (1912), p. 262, auch *J. Langmuir* meint das Bestehen von H Atomen annehmen zu müssen, dieselben scheinen aber an der Wand adsorbiert zu sein, *J. Am. Chem. Soc.* 34 (1912), p. 1310; s. auch *A. Koenig*, Z. f. El. 21 (1915), p. 267.

69) *W. Nernst*, Z. f. El. 24 (1918), p. 335.

70) *J. Langmuir*, *J. Am. Chem. Soc.* 35 (1913), p. 931.

71) *K. Herzfeld*, Z. f. El. 25 (1919), p. 301; *Ann. Phys.* 59 (1919), p. 635. Diese Annahme ist mit der vorherigen insofern verknüpft, als beim Auftreten

daß nur die Stöße zur Vereinigung führen, bei denen die kinetische Energie hinreicht, die (negative) Bildungswärme zu liefern. Hierbei kann entweder die gegenseitige Gesamtgeschwindigkeit oder nur die in der Zentralenrichtung in Betracht kommen. Der Bruchteil der wirklichen Stöße ist entsprechend $(1 + \frac{Q}{RT}) e^{-\frac{Q}{RT}}$ oder $e^{-\frac{Q}{RT}}$. Auf Grund dieser Annahmen hat sich die Bromwasserstoffbildung gut erklären lassen.^{71a)}

Wenn zwei Moleküle zusammentreffen, ist nur bekannt, daß bei exothermen Reaktionen ein kleiner Bruchteil, der stark mit der Temperatur zunimmt, zur Verbindung führt.⁷²⁾

Bei *monomolekularen Zerfällen* läßt sich nachträglich aus der Annahme über die Bildungsgeschwindigkeit des Moleküls aus den Atomen und der Gleichgewichtsformel die Zerfallsgeschwindigkeit ableiten^{71) 72a)}

$$-\frac{dC}{dT} = C \cdot \frac{s^2 k T}{d^2 h} P,$$

wo s die Radiensumme der Atome beim Stoß, d ihren Abstand im Molekül und $P = (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) e^{-\frac{Q}{RT}}$ den Bruchteil der Moleküle bedeutet, deren Energie gleich der Bildungswärme Q ist. (Hier ist vorausgesetzt, daß der Rotation die spez. Wärme R zukommt.)

Nun ist noch der *Einfluß der Rotations- und Schwingungsbestandteile der spezifischen Wärmen* zu besprechen, der nach (18) und (46a) in der Gleichgewichtskonstanten in der Form

$$(52) \quad e^{-\int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T dT(\gamma_1 - \gamma_2)} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T dT\gamma$$

steckt. Aus (31), (32) folgt, daß $e^{-\int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T dT(\gamma_1 - \gamma_2)}$ die Zunahme der Gesamtwahrscheinlichkeit des betreffenden Zustandes bedeutet.

Das Auftreten der spezifischen Wärmen bedeutet also eine Zunahme der Geschwindigkeit eines Vorganges mit der Abnahme der Wahrscheinlichkeit des Ausgangsstoffes oder der Zunahme der Wahrscheinlichkeit des Endstoffes; welches von beiden eintritt, läßt sich

einer Aktivierungswärme > 0 im ersteren Fall auch hier die Aktivierungswärme um den gleichen Betrag zu erhöhen ist.

71a) Siehe auch *J. Christiansen*, Kgl. Danskes Vid. sels. Math. fys. Medd. I (1919), p. 14.

72) *M. Bodenstein*, Z. f. ph. Ch. 29 (1899), p. 295; *R. J. Strutt*, Proc. Roy. Soc. 87 (1912), Nr. 302.

72a) Siehe auch *E. K. Rideal*, Phil. Mag. 40 (1920), p. 461.

thermodynamisch nicht entscheiden, da ja nur das Verhältnis der Geschwindigkeit von Reaktion und Gegenreaktion feststeht. Zahlenmäßige Diskussion ergibt für solche Vorgänge, bei denen ein Atom mit einem Molekül reagiert und der eine Elementarvorgang exotherm, der andere endotherm ist, daß vermutlich beide Einflüsse gleichzeitig auf den endothermen Vorgang und nur auf diesen wirken, was sich so deuten läßt, daß ein bestimmter *innerer Zustand des reagierenden Moleküls* nur in einen bestimmten Zustand des neuen Moleküls übergehen kann. Bei gewöhnlicher Temperatur ändert dies die Zahlenwerte der Reaktionsgeschwindigkeit in der Größenordnung nicht.

Etwas anders als in den besprochenen Arbeiten geht *Polanyi*⁷³⁾ bei der Berechnung der HBr-Bildung vor, indem er die Geschwindigkeiten proportional der Gesamtwahrscheinlichkeit im Gleichgewicht setzt (vgl. Nr. 5). Seine Endformeln sind praktisch die gleichen wie in der Anm. 71 zitierten Arbeit.

Doch liegt hier noch eine prinzipielle Schwierigkeit vor, nämlich die Frage, woher das Molekül die zum Zerfall nötige *Energie* nimmt. Daß es zum Zerfall *nicht* durch die *Stöße* anderer Moleküle *angeregt* wird, folgt aus der Unabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Zusatz fremder Gase. Doch könnte es immerhin die Energie durch Stöße erhalten. Nun kann man durch Verdünnen stets die Zahl der Stöße gegenüber der aus der monomolekularen Formel folgenden Zahl der Zersetzungen beliebig herabsetzen. Dann müßte also bei genügender Verdünnung stets eine Abweichung vom monomolekularen Gesetz auftreten, weil nicht mehr genug Energie nachgeliefert wird. *Polanyi*⁷⁴⁾ glaubte zeigen zu können, daß das nicht der Fall ist, und schloß zuerst daraus, daß die Energie durch Strahlung geliefert wird. Doch scheint dieser Ausweg auf Schwierigkeiten und Widersprüche zu führen.⁷⁵⁾

Endlich sei erwähnt, daß manche Reaktionen nur in Anwesenheit von Wasserdampf (oder bestimmter anderer Gase) mit merkbarer Geschwindigkeit gehen; die Erklärung dürfte in der Bildung von Zwischenprodukten liegen.⁷⁶⁾

73) *M. Polanyi*, Z. f. El. 26 (1920), p. 49, 228, 231; Z. f. Phys. 2 (1920), p. 90.

74) *M. Polanyi*, Z. f. Phys. 1 (1920), p. 337.

75) *W. M. C. Lewis*, Phil. Mag. 39 (1920), p. 26; *M. Polanyi*, Z. f. Phys. 3 (1920), p. 31.

76) *H. Dixon*, J. Chem. Soc. 49 (1886), p. 94; *H. B. Baker*, Proc. Chem. Soc. 1893, p. 129, J. Chem. Soc. 65 (1894), p. 611.

III. Homogene Lösungsgleichgewichte.

a) Das Potential von Lösungen. Gleichgewichte neutraler Moleküle.

10. Verdünnte Lösungen. Betrachten wir eine homogene Substanz, in welcher ein Bestandteil in überwiegender Menge vorhanden ist, so nennen wir diesen das Lösungsmittel, die andern die gelösten Stoffe, das ganze eine verdünnte Lösung. In der Volumeneinheit seien n_0 Mol des Lösungsmittels, $n_1 \dots$ der gelösten Stoffe enthalten. Wir bilden die Größe $\frac{V}{n_0}$ und nehmen an, daß sie nach den kleinen Größen $\frac{n_1}{n_0}$ in eine Reihe entwickelbar ist. Diese Reihe brechen wir nach dem *linearen* Gliede ab. Dies bedeutet, daß wir nur die Wirkungen der gelösten Stoffe auf das Lösungsmittel, nicht die der gelösten Stoffe aufeinander beibehalten, denn diese wären proportional $\frac{n_1}{n_0} \frac{n_2}{n_0}$. Bis zu welchen Mengenverhältnissen das erlaubt ist, kann nur die Erfahrung lehren, andererseits kann man aus der Gültigkeitsgrenze der so abgeleiteten Gesetze die Entfernung entnehmen, auf welche gelöste Moleküle noch merkbar aufeinander wirken.⁷⁷⁾ Unter diesen Annahmen ist

$$(53) \quad \frac{V}{n_0} = v_0 + v_1 \frac{n_1}{n_0} + \dots \quad \text{oder} \quad V = v_0 n_0 + v_1 n_1 + v_2 n_2 + \dots$$

Wir wollen jetzt die ξ -Funktion der Mischung, bezogen auf die reinen festen Komponenten beim absoluten Nullpunkt, berechnen. Dazu bestimmen wir zuerst die Änderung von ξ , wenn wir die ganze Lösung L durch Volumenvergrößerung (Druckverminderung) isotherm in ein Gemisch idealer Gase G überführen. Es ist

$$\begin{aligned} \xi_L - \xi_G &= U_L - U_G - T(S_L - S_G) + (pV)_L - (pV)_G \\ &= U_L - U_G - T \int_G^L \frac{dU + p dV}{T} + (pV)_L - (pV)_G \\ &= (pV)_L - (pV)_G - \int_G^L p dV = \int_G^L V dp \\ &= n_0 \int_G^L v_0 dp + n_1 \int_G^L v_1 dp + \dots \end{aligned}$$

⁷⁷⁾ Setzt man die Grenze für Salzlösungen zu 1-facher Normalität ($\frac{n_1}{n_0} = 18 \cdot 10^{-3}$) so wird der Abstand $1,2 \cdot 10^{-7}$ cm.

Andererseits ist nach (44), bezogen auf die reinen kondensierten Substanzen,

$$\begin{aligned}\xi_G &= n_0 \left(\xi_0^0 + RT \lg \frac{n_0}{V_G} \right) + n_1 \left(\xi_1^0 + RT \lg \frac{n_1}{V_G} \right) + \dots \\ &= n_0 \left(\xi_0^0 + RT \lg \frac{p_G}{RT} + RT \lg x_0 \right) \\ &\quad + n_1 \left(\xi_1^0 + RT \lg \frac{p_G}{RT} + RT \lg x_1 \right) + \dots,\end{aligned}$$

wo die x_0, x_1, \dots die Molenbrüche bedeuten⁷⁸⁾ und $V_G = (n_0 + n_1 + \dots) \frac{RT}{p_G}$ gesetzt ist. Also

$$(54) \quad \xi_L = n_0 (\mu_0^0 + RT \lg x_0) + n_1 (\mu_1^0 + RT \lg x_1) + \dots,$$

wo μ_r^0 folgende Abkürzung bedeutet:

$$(55) \quad \mu_r^0 = \xi_r^0 + RT \log \frac{p_G}{RT} + \int_G^L v_r dp.$$

Aus (54) und (5') folgt

$$(56) \quad \mu_r = \mu_r^0 + RT \lg x_r,$$

wofür man oft bei den gelösten Komponenten 1, 2, ... mit genügender Genauigkeit unter Einführung der Volumenkonzentrationen C schreiben kann:

$$(57) \quad \mu_r = \mu_r^0 + RT \log v_0 + RT \log C_r.$$

Aus⁷⁹⁾

$$- T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\xi}{T} \right)_p = U + pV$$

folgt wegen (54)

$$(58) \quad - (U + pV) = n_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_0^0}{T} + n_1 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_1^0}{T} + \dots,$$

ein in den n linearer Ausdruck. Man erhält also aus der Annahme einer linearen Abhängigkeit des Volumens von n die gleiche Abhängigkeit für $U + pV$ und daher auch für U

$$(59)^{80)} \quad \begin{cases} U = u_0 n_0 + u_1 n_1 + \dots \\ u_r + p v_r = - T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_r^0}{T} \right)_p. \end{cases}$$

Aus der Additivität von U und V folgt, daß beim Mischen zweier verdünnter Lösungen die Energieänderung (Verdünnungswärme) und Volumendilatation Null sind. Die Formeln (außer (57)) gelten, so

78) Siehe V 10, 1 c) sowie die „Bezeichnungen“.

79) Einfach durch Einsetzen von ξ abzuleiten.

80) Es ist also $u_0 n_0$ die Energie des reinen Lösungsmittels, die in n_0 Mol Lösungsmittel enthalten ist. Die u_1 enthalten nicht etwa nur die Energiewerte des gelösten Stoffes, sondern auch die Energieänderungen, die die Lösungsmittelmoleküle erlitten haben.

lange und so genau (53) gilt, also evtl. auch dann noch, wenn man nicht mehr $\frac{n_1}{n_0 + n_1}$ durch $\frac{n_1}{n_0}$ ersetzen kann.^{81) 81a)}

11. Konzentrierte Lösungen. Zur Erklärung der Abweichungen konzentrierter Lösungen von den obigen Gleichungen wurden zahlreiche Formeln gegeben, anfangs meist als Verallgemeinerung der *van der Waalsschen*⁸²⁾; so setzten einige Forscher⁸³⁾ für den osmotischen Druck $\frac{RT}{v-b}$. *Van der Waals* selbst gab eine allgemeinere Formel für beliebige Gemische, von denen die hier betrachteten mäßig konzentrierten Lösungen einen Spezialfall bilden (s. Encykl. V 10, Nr. 25, 66, 67).⁸⁴⁾ Ähnliche Formeln gab auch *Barmwater*.⁸⁵⁾

*F. Dolezalek*⁸⁶⁾ setzt für beliebige binäre Gemische ebenso wie für verdünnte Lösungen $\mu_1 = \mu_1^0 + RT \lg x$, $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \log(1 - x)$ und führt alle Abweichungen auf Assoziationen zurück, doch scheint die Formel aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich, da ein bestimmtes Molekül von einem gleichen wohl durch andere Kräfte festgehalten wird als von einem Molekül der anderen Komponente. Nur bei einem Gemenge chemisch ähnlicher Flüssigkeiten werden die Unterschiede nicht groß sein. Streng gilt das Gesetz bei zwar gleichen aber „gekennzeichneten“ Molekülen.

Besonders veranlaßt durch die Abweichungen der starken Elektrolyte (Nr. 16b), haben *Jahn* und *Nernst*⁸⁷⁾ die Theorie systematisch durch Berücksichtigung höherer Glieder erweitert, was auf das Potential übertragen dem folgenden Ansatz entspricht:

81) Die Auffindung der Gesetze stammt von *van t'Hoff*, *Planck* und *Gibbs*, s. Anm. 100, 294, 295, 296. Die obige Ableitung schließt sich an die von *Planck* an, mit einer von *van der Waals* in seinem Lehrbuche gegebenen Abänderung.

81a) Die gleichen Überlegungen gelten für Stoffe, die an einer Fläche adsorbiert sind. Ist so wenig adsorbiert, daß nur ein kleiner Teil der Fläche bedeckt ist, so daß sich benachbarte adsorbierte Moleküle nicht beeinflussen, so ist alles dem Fall der verdünnten Lösung analog und es gilt (56). Rein thermodynamisch läßt sich nicht unterscheiden, ob Adsorption oder Lösung in der Oberflächenschicht stattfindet.

82) *G. Bredig*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 444.

83) *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 53; *O. Sackur*, Z. f. ph. Ch. 70 (1910), p. 477.

84) Siehe auch *O. Stern*, Diss. Breslau 1912, Z. f. ph. Ch. 81 (1913), p. 441.

85) *F. Barmwater*, Z. f. ph. Ch. 28 (1899), p. 424.

86) *F. Dolezalek*, Z. f. ph. Ch. 64 (1908), p. 727; 71 (1910), p. 191; 83 (1913), p. 40, 45; 93 (1919), p. 585; auch *G. N. Lewis*, Z. f. ph. Ch. 61 (1908), p. 129; *L. Gay*, Paris C. R. 151 (1910), p. 612, 754.

87) *H. Jahn*, Z. f. ph. Ch. 37 (1901), p. 490; 38 (1901), p. 125; 41 (1902); p. 257; 50 (1905), p. 129; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 38 (1901), p. 484.

$$(60) \quad \frac{\xi}{n_0} = [\mu_0^0 + RT \lg(1 - (x_1 + x_2 + x_3))] + \frac{n_1}{n_0} (\mu_1^0 + RT \lg x_1) \\ + \frac{n_2}{n_0} (\mu_2^0 + RT \lg x_2) + \dots + \frac{n_1^2}{n_0^2} \mu_{11}(p, T) + \frac{n_1 n_2}{n_0^2} \mu_{12}(p, T) + \dots$$

Erfahrungsgemäß zeigt sich, daß man die Wirkung neutraler Moleküle aufeinander meist vernachlässigen kann (keine Beeinflussung der gegenseitigen Löslichkeit von Nichtelektrolyten). An Stelle der Formel $\frac{C_2^2}{C_1} = K$ (61') tritt dann z. B.

$$\frac{C_2^2}{C_1} = k e^{\frac{n_1 - n_2}{n_0} \frac{2}{RT} (\mu_{12} + \mu_{13}) + \frac{n_1}{n_0} \frac{2}{RT} (\mu_{22} + \mu_{23} + \mu_{32})},$$

wo der erste Summand die Wirkung der Ionen 2 und 3 auf die neutralen Moleküle 1, der zweite die gegenseitige Einwirkung der Ionen ausdrückt.

G. Tammann⁸⁸⁾ hat gezeigt, daß sich Lösungen in vieler Beziehung so verhalten, wie das *reine Lösungsmittel unter* einem um einen gewissen Zusatzdruck ΔK *höheren Druck*. Hierbei ist ΔK im großen ganzen der jeweiligen Konzentration proportional, wobei unter Konzentration $m = \frac{\text{Gramm Gelöstes}}{100 \text{ g Lösungsmittel}}$ verstanden ist. Im besonderen fallen für starke Elektrolyte in Wasser die Quotienten $\beta = \frac{\Delta K}{m}$ etwas mit steigender Konzentration in dem Intervall von 0,2fach normaler bis 5fach normaler Lösung, was möglicherweise mit der Nichtberücksichtigung der Dissoziation zusammenhängt (zur Entscheidung hierüber reicht die Genauigkeit nicht aus). Bei schlecht leitenden Lösungen ist β konstant oder steigt etwas mit m . Bei einzelnen starken Elektrolyten steigt β erst nach einem Minimum an. Mit der Temperatur nimmt β meist zu (zwischen $+5^\circ$ und 40° der Größenordnung nach um 10–30%), bleibt aber auch bei manchen Salzen konstant, sehr selten nimmt β ab. Bei Alkoholen ist die Zunahme abnorm hoch. Elektrolyte und Nichtelektrolyte haben β Werte der gleichen Größenordnung, und zwar schwankt $\beta \frac{M}{10}$ (d. h. ΔK für eine einfach normale Lösung) zwischen 46 (C_2H_5OH) und 1675 (K_3PO_4) Atmosphären. Für Salze scheint sich s aus spezifischen Werten für das Anion und das Kation additiv zusammensetzen. Für Lösungen in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton gilt ähnliches, nur scheint β weniger stark von T abzuhängen als bei wässriger Lösung,

88) Zusammengefaßt bei G. Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und den Eigenschaften der Lösungen, Hamburg u. Leipzig 1907. Dort auch die Zitate für das experimentelle Material.

außerdem nehmen die $\beta \frac{M}{10}$ gewöhnlich mit zunehmendem Molekulargewicht des Lösungsmittels ab. CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ haben bei kleinen Konzentrationen in H_2O negative ΔK .

Die Tatsachen, aus denen *Tammann* auf die Größe von β schließt, sind folgende:

Die Wärmeausdehnung des Wassers nimmt mit steigendem Druck zu, ebenso die der Lösungen mit der Konzentration. Die V, T Kurve zeigt ein Minimum, das mit steigendem p zu niedrigeren Temperaturen rückt, flacher wird und endlich ganz verschwindet. Die V, T Kurven einer Lösung in der Umgebung des Minimums decken sich mit denen des Wassers unter dem Druck ΔK . Bei höheren Temperaturen treten für konzentrierte Lösungen stärkere Abweichungen auf.

Andere Lösungsmittel zeigen unter höherem Druck kleinere Wärmeausdehnung (auch Wasser über 50° verhält sich so), entsprechend nimmt die Wärmeausdehnung von Lösungen in ihnen mit der Konzentration ab.

Die Kompressibilität $-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$ ist bei Lösungen unter dem Druck p die gleiche wie beim Lösungsmittel unter dem Druck $p + \Delta K$.

Die Zähigkeit als Funktion des Druckes hat ein Minimum, das mit steigender Temperatur zu kleineren Drucken rückt und flacher wird. Die Zähigkeit von Salzlösungen verschiedener Konzentration sinkt oder steigt mit dem Druck, je nachdem der Wert von $p + \Delta K$ noch vor oder schon jenseits des Minimums liegt. Beim Vergleich der Zähigkeit verschieden konzentrierter Lösungen findet man allerdings keine genaue Übereinstimmung mit der Kurve des Wassers, weil die Zähigkeit des gelösten Stoffes hinzukommt. Infolge des Einflusses auf die Zähigkeit beeinflußt der Druck ΔK auch die Ionenbeweglichkeiten. Das optische Drehungsvermögen von Rohrzucker wird durch Konzentrationsänderung und Zusatz fremder Salze geändert, welche Änderung dem entsprechenden Einfluß äußeren Druckes parallel geht, wenn sich auch nicht entscheiden läßt, ob sie nur dadurch bedingt wird.

Wichtig sind folgende Punkte: Die *spezifische Wärme von Lösungen* ist oft kleiner als die des darin enthaltenen reinen Wassers. Das rührt davon her, daß bei zunehmendem Druck die spezifische Wärme des Wassers nach *Bryan* 93 $\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$ abnimmt. Es ist also die spezifische Wärme der Lösung

$$\gamma_{p=0} = n_0 \left(\gamma_{0,p=0} + \int_0^{\Delta K} \frac{\partial \gamma_{0,p}}{\partial p} dp \right) + n_1 \gamma_1,$$

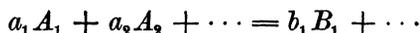
oder, wenn die Lösung genügend verdünnt ist,

$$\gamma_{p=0} = n_0 \gamma_{0,p=0} + n_1 \left(\gamma_1 - T \frac{\partial^2 v_0}{\partial T^2} \beta \frac{100 M_1}{M_0} \right).$$

Die scheinbare spezifische Wärme des gelösten Stoffes rührt also größtenteils von der Änderung der Eigenschaften des Lösungsmittels durch die Auflösung her. *Tammann* setzt für γ_1 bei einatomigen Ionen $\frac{3}{2} R$, bei mehratomigen $\frac{3}{2}$ mal die Molekularwärme des festen Stoffes, doch spielt γ_1 eine verhältnismässig kleine Rolle. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen befriedigend, bei manchen Stoffen sind aber noch recht große Differenzen vorhanden, meist in dem Sinn, daß der Druckeinfluß zu groß angesetzt ist.

Endlich hat *Tammann* die Volumenänderungen beim Verdünnen untersucht.

12. Homogene Lösungsgleichgewichte. Für chemische Gleichgewichte zwischen gelösten Stoffen, die der Umsetzung



unterliegen, gilt

$$(6') \quad a_1 \mu_{A_1} + a_2 \mu_{A_2} + \dots = b_1 \mu_{B_1} + \dots,$$

oder nach Gleichung (56), wenn wie dort die x die Molenbrüche der gelösten Stoffe bedeuten,

$$(61) \quad \frac{x_{A_1}^{a_1} x_{A_2}^{a_2} \dots}{x_{B_1}^{b_1} \dots} = K.$$

Für K gilt

$$(62) \quad -RT \lg K = a_1 \mu_{A_1}^0 + a_2 \mu_{A_2}^0 + \dots - b_1 \mu_{B_1}^0 - \dots$$

Aus (59) folgt wie bei Gasen die Gleichung der Reaktionsisotherme

$$(63) \quad \frac{\partial \lg K}{\partial T} = + \frac{\Delta Q}{RT^2},$$

wo ΔQ die Wärmetönung bei der Verwandlung von a_1 Mol A_1 , a_2 Mol $A_2 \dots$ in b_1 Mol B_1 bedeutet, also gleich $a_1(u + pv)_{A_1} + a_2(u + pv)_{A_2} + \dots - b_1(u + pv)_{B_1} \dots$ ist. Nach *Bryan* (158) haben wir andererseits

$$\frac{\partial \lg K}{\partial p} = - \frac{\Delta V}{RT},$$

wo ΔV die entsprechende Volumenänderung ist. Es gelten also insbesondere auch hier die gleichen Sätze von *Moutier* und *Robin*¹¹⁾ wie bei Gasen (Nr. 3 und 8).

Die Theorie ist hier aber deshalb von der Vollständigkeit wie bei Gasreaktionen weit entfernt, weil sich die Abhängigkeit der μ^0 von T und den Eigenschaften der Substanzen noch gar nicht angeben läßt; dazu würde eine Kenntnis des Temperaturverlaufs der γ und der chemischen Konstanten gehören.

Beteiligt sich das Lösungsmittel mit l Molekülen am Gleichgewicht, so können wir $l\mu_0$ mit $RT \lg K$ zusammenziehen, da wir ja Größen von der Ordnung x neben $\lg x$ im allgemeinen vernachlässigt haben und $l\mu_0$ nur um solche Größen von einer Konstanten sich unterscheidet. Daher ist an der Form der Gleichung (61) eine Beteiligung des Lösungsmittels nicht zu erkennen. Infolge dieser Genauigkeitsgrenze können wir auch wie in (57) die Molenbrüche x durch die Volumenkonzentration C ersetzen und finden

$$(61') \quad \frac{C_{A_1}^{a_1} C_{A_2}^{a_2} \dots}{C_{B_1}^{b_1} \dots} = \left(\frac{1}{V_0}\right)^{a_1 + a_2 - b_1} K = K'.$$

Man erkennt aus (61), daß bei Verdünnung die Seite der Gleichung, für die die Summe der beteiligten Molzahlen die größere ist, begünstigt wird (vgl. Nr. 8). Man sieht andererseits, daß, wenn sich eine Verbindung mit dem Lösungsmittel bildet, deren relative Menge von der Verdünnung unabhängig ist.

Es sind sehr zahlreiche hierher gehörige Fälle durchgemessen und in guter Übereinstimmung mit den Formeln gefunden worden.⁸⁹⁾

Wenn die Stoffe $A, B \dots$ ohne Lösungsmittel direkt gemischt werden, so werden die Konzentrationen so groß, daß unsere Ableitung hinfällig ist. Ein Kunstgriff, solche Fälle doch berechenbar zu machen, besteht darin, den einen reagierenden Stoff in großem Überschuß zu nehmen.⁹⁰⁾ Dann kann man sein Potential (nahe) konstant setzen⁹¹⁾ und die anderen Stoffe als in ihm verdünnt gelöst auffassen.

Im allgemeinen Fall beliebiger Mischungsverhältnisse läßt sich noch keine Formel angeben. Auch sind die vorliegenden Messungen nicht sehr zahlreich.⁹²⁾ Doch haben sich einige Fälle gefunden^{90) 93)}, wo auch bei hohen Konzentrationen die einfache Formel (61') recht gut gültig bleibt, also die Theorie von *Dolezalek* (Nr. 11) stimmt;

89) Z. B. *J. H. Jellet*, Trans. Ir. Ac. 25 (1875), p. 371, Ostw. Klass. Nr. 163; *A. A. Jakowkin*, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 539.

90) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 345; *W. Nernst* u. *C. Hohmann*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 352; *D. Konowalow*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 63; 2 (1888), p. 6, 380.

91) Genauer $\mu_0 + RT \lg$ des Dampfdruckes.

92) *J. Wislicenus*, Dekanatschrift, Leipzig 1890; *F. W. Küster*, Z. f. ph. Ch. 18 (1895), p. 161; *W. Perkin*, J. Chem. Soc. 61 (1892), p. 800; 65 (1894), p. 815; *K. H. Meyer*, Hab.-Schr. München 1911.

93) *D. Berthelot* u. *L. Péan de St. Gilles*, Ann. chim. phys. (3) 65 (1862), p. 385; 66 (1862), p. 5; 68 (1863), p. 225; *J. H. van t'Hoff*, Ber. d. D. chem. Ges. 10 (1877), p. 669; *N. Menschutkin*, Ann. chim. phys. (5) 20 (1880), p. 289; 23 (1881), p. 14; 30 (1883), p. 81; *A. Zaitschek*, Z. f. ph. Ch. 24 (1897), p. 1.

die Gültigkeit von (61) ist natürlich ebenso wie die Geradlinigkeit der Dampfdruckkurve daran gebunden, daß (56) auch noch auf konzentrierte Lösungen angewendet werden kann.

Über Assoziation s. Enzykl. V 10, Nr. 35, 37, 69.

b) Ionungleichgewichte.

13. Elektrolytische Dissoziationstheorie. *Grothuss*⁹⁴⁾ meinte, die elektrolytische Leitung fände so statt, daß sich die Moleküle wie eine Kette aneinanderreihen und unter dem Einfluß der elektrischen Kraft ihre Bestandteile gegenseitig austauschen. Gegen diese Vorstellung sprach, daß schon die kleinsten elektrischen Kräfte reichen, um Stromdurchgang zu erzielen. *Clausius*⁹⁵⁾ nahm daher an, daß die den Strom leitenden Bestandteile, die Ionen, auch ohne Stromdurchgang zeitweise frei sein müßten, welche Hypothese *Williamson*⁹⁶⁾ zur Erklärung chemischer Vorgänge schon ausgesprochen hatte. Allerdings führte *Clausius* seine Annahme nur schüchtern durch, um den Einwänden der Chemiker auszuweichen, indem er meinte, daß nur ganz wenige Ionen für kurze Zeit frei zu sein brauchten. Einen großen Fortschritt brachte *Arrhenius*. Er hob hervor⁹⁷⁾, daß die Leitfähigkeit mit der chemischen Aktivität parallel gehe, und schrieb beide der Betätigung von „aktiven“ Molekeln zu; und zwar sollten die einfachen Molekeln aktiv sein, während die nicht aktiven komplex sein sollten. Diese Anregung griff *Ostwald*⁹⁸⁾ auf und wies experimentell an zahlreichen Beispielen die geforderte Übereinstimmung von Leitfähigkeit und chemischer Aktivität nach. Inzwischen hatte *van t'Hoff*⁹⁹⁾ seine Lösungstheorie aufgestellt. Hierbei zeigte es sich, daß gerade bei Salzen und Säuren die berechneten Molekelzahlen hinter den beobachteten wesentlich zurückbleiben. Dem trug *van t'Hoff* rein formal durch Einführung eines Koeffizienten i Rechnung, der das Verhältnis der beobachteten zur berechneten Zahl darstellt. Fast gleichzeitig hatte *Planck*¹⁰⁰⁾ die gleichen Formeln abgeleitet und war auf denselben Umstand aufmerksam geworden. Er schrieb ihn, geleitet durch die analogen Verhält-

94) *Ch. J. D. v. Grothuss*, Ann. de chim. 58 (1806), p. 54, vorher 1805 zu Rom und 1806 zu Mitau erschienen.

95) *R. Clausius*, Pogg. Ann. 101 (1857), p. 338.

96) *A. Williamson*, Liebig's Ann. 77 (1851), p. 37.

97) *S. Arrhenius*, Bijh. till K. Sv. Vet. Ak. Handl. 8 (1884), Nr. 13 u. 14.

98) *W. Ostwald*, J. f. prakt. Ch. 30 (1884), p. 93, 225; 31 (1885), p. 433.

99) *J. H. van t'Hoff*, Kgl. Sv. Vet. Ak. Handl. 21 (1886), Nr. 17, siehe auch Ann. 294.

100) *M. Planck*, Wied. Ann. 32 (1887), p. 462; Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 577; 2 (1888), p. 405.

nisse bei Gasen, sofort einer Dissoziation zu, ohne aber auf die Art derselben näher einzugehen. Doch übte diese Ansicht keinen Einfluß auf die Meinungen der Chemiker aus. Da tat *Arrhenius*¹⁰¹⁾ den entscheidenden Schritt, indem er die Spaltung der Moleküle in Ionen, welche für die Stromleitung und die chemische Aktivität verantwortlich sein sollten, annahm und die durch diese Spaltung erfolgte Vermehrung der Molekelzahlen aus *van t'Hoffs* i berechnete. Die Dissoziationshypothese fand anfangs den heftigsten Widerstand bei den Chemikern, der sich gleichzeitig auch gegen die *van t'Hoffschen* Anschauungen richtete.¹⁰²⁾

14. Verdünnungsgesetz und Löslichkeitsbeeinflussung. a) *Allgemeines.* Wir schreiben den Ionen mit *Arrhenius* die gleiche Form des Potentials zu wie neutralen Molekülen. Zerfällt ein Molekül M in a_1 positive und a_2 negative Ionen, so gilt

$$(6'') \quad \mu_M^0 + RT \lg x_M = a_1(\mu_1^0 + RT \lg x_1) + a_2(\mu_2^0 + RT \lg x_2)$$

$$(61'') \quad \frac{x_1^{a_1} x_2^{a_2}}{x_M} = K.$$

Ferner ist

$$\frac{x_1}{a_1} = \frac{x_2}{a_2}.$$

Je größer die Verdünnung, desto mehr zerfällt nach (61'').

Den Bruchteil der zerfallenden Moleküle bezeichnet man als *Dissoziationsgrad* α

$$(64) \quad \alpha = \frac{\frac{x_1}{a_1}}{\frac{x_1}{a_1} + x_M} = \frac{\frac{x_2}{a_2}}{\frac{x_2}{a_2} + x_M}.$$

Nun bedeute v das Volumen der Lösung in Litern, welches 1 Mol des unzerfallen gedachten Elektrolyten enthält, n_0 die entsprechende Molzahl des Lösungsmittels (Molekulargewicht M_0 , Dichte s). Dann ist bei genügender Verdünnung

$$n_0 M_0 = v s \cdot 1000$$

$$\frac{1}{n_0} = x_M + \frac{x_1}{a_1},$$

also

$$(64') \quad x_M + \frac{x_1}{a_1} = \frac{x_M}{1 - \alpha} = \frac{1}{v} \frac{M_0}{s} \cdot \frac{1}{1000}.$$

Wir setzen nun $a_1 = a_2 = 1$, d. h. wir nehmen an, daß der Zerfall

101) *S. Arrhenius*, 6. Circ. Brit. Ass. Com. f. El. May. 1887; Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 632.

102) Siehe die Literatur zu Nr. 29.

nur in je ein positives und negatives Ion stattfindet. Dann ergibt Einsetzen von (64), (64') in (61') (mit der Abkürzung $K' = 1000 K \frac{s}{M_0}$) das *Ostwaldsche Verdünnungsgesetz*¹⁰³⁾

$$(65) \quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K'v.$$

Für kleine α ist der Nenner nahe konstant, der Dissoziationsgrad also proportional \sqrt{v} , für große α kann der Zähler durch 1 ersetzt werden, der unzerfallene Bruchteil wird umgekehrt proportional v .

Die Konzentration des unzersetzten Salzes hängt nur von dem *Produkt der Ionenkonzentrationen* ab; wird jene konstant gehalten (etwa durch Sättigung der Lösung über festem Salz), so muß auch dieses Produkt konstant bleiben (*Löslichkeitsprodukt*).

Bei Substanzen, die *in mehrere Ionen* zerfallen können, besonders also bei mehrbasischen Säuren und sauren Salzen, geht der Prozeß stufenweise vor sich; die Gleichgewichte der aufeinanderfolgenden Dissoziationsstufen sind unabhängig voneinander zu behandeln. Im allgemeinen ist bei schwach dissoziierten Stoffen die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe (also bei Säuren die für das zweite Wasserstoffion, bei sauren Salzen die für das Wasserstoffion) wesentlich kleiner als die der ersten Stufe, so daß man sie meist nicht direkt bestimmen kann; doch gelingt dies¹⁰⁴⁾, indem man die Wasserstoffionenkonzentration des sauren Salzes mißt, die sich nahe unabhängig von der Konzentration desselben ergibt. Häufig wird bei schwachen mehrbasischen Säuren die zweite Dissoziation merkbar, wenn die erste etwa 50% erreicht hat, was sich durch ein Steigen der Konstanten bei weiterer Verdünnung anzeigt. In homologen Reihen erniedrigen diejenigen Einflüsse die zweite Dissoziationskonstante, welche die erste erhöhen.

Die *Dissoziationswärme*, die bei der Dissoziation verbraucht wird, folgt aus

$$\frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{\Delta Q}{RT^2}.$$

Sie ergibt sich¹⁰⁵⁾ für die meisten schwachen Elektrolyte als negativ (was einer Abnahme von α mit steigendem T entspricht) und von der Größenordnung einiger hundert bis tausend kleiner Kalorien. Mit

103) W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 1. Aufl. Leipzig 1887, 2, p. 723.

104) A. A. Noyes, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 495; W. A. Smith, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 144; R. Wegscheider, Wr. Monatsh. f. Ch. 23 (1902), p. 599; 26 (1905), p. 1235.

105) S. Arrhenius, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 96; 9 (1892), p. 339; H. Jahn, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 72; H. Euler, Z. f. ph. Ch. 21 (1896), p. 257; R. Schaller, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 497.

steigender Temperatur nimmt sie algebraisch stark ab, doch kommen auch Maxima und Minima vor. Eine zahlenmäßige Diskussion dieses Verlaufs fehlt noch vollständig.

Für *nicht gelöste* dissoziierende Substanzen¹⁰⁶⁾ (z. B. flüssiges Ammoniak oder geschmolzene Salze) gilt bei geringer Dissoziation als Spezialfall von (61'') die Gleichung

$$\frac{x_1^{a_1} x_2^{a_2}}{1 - x_1 - x_2} = K;$$

was bei höherer Dissoziation an deren Stelle tritt, läßt sich nicht sagen, auch fehlen die Mittel, in diesem Falle die Dissoziation zu bestimmen. Die Dissoziationswärme ist meist positiv.

b) *Gemische von Salzen ohne gemeinsames Ion.* Mischen wir zwei Lösungen verschiedener Salze, so stellen sich in der Lösung für jede mögliche Kombination Gleichgewichte ein. Ist die Lösung so verdünnt, daß keine merklichen Mengen undissoziierten Salzes vorhanden sind, also nur die Ionen, so ist es gleichgültig, in welcher paarweisen Kombination diese in der ursprünglichen Salzlösung vorhanden waren. Es tritt beim Mischen keine Wärmeentwicklung ein (Gesetz der Thermo-Neutralität)¹⁰⁷⁾.

Ist die Konzentration einer Molekularart *A* fest vorgeschrieben (gesättigte Lösung), so ändert Hinzufügen *eines fremden Salzes* weder daran noch an den Ionenkonzentrationen etwas (bis auf den Aussalzeffekt, Nr. 36 d). Wohl aber steigt die *Gesamtmenge* des in Lösung befindlichen Salzes *A*, wenn sich neue wenig dissoziierende *Komplexe* bilden. Setzt man etwa zu einer über festem Bodenkörper gesättigten AgBr-Lösung Ammoniak, so löst sich festes AgBr auf, weil sich in der Lösung das komplexe Ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ bildet, das sehr wenig in Ag^+ und NH_3 dissoziiert ist. Erst bis sich so viel komplexes Ion gebildet hat, daß die durch die gesättigte AgBr-Lösung vorgeschriebene Ag^+ -Konzentration auch mit dem Komplex im Gleichgewicht steht, ist wieder Gleichgewicht eingetreten.

Aus solchen Komplexen kann das Ion nur in der Form von Salzen ausgefällt werden, deren Löslichkeitsprodukt so klein ist, daß es durch die mit dem Komplex im Gleichgewicht stehende Konzentration des einfachen Ions überschritten wird (im obigen Beispiel wird Ag^+ durch J^- ausgefällt, da das Löslichkeitsprodukt von AgJ bei merklichen J^- -Konzentrationen durch jene Ag^+ -Konzentration überschritten wird, die mit $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ im Gleichgewicht ist).

106) F. Kohlrausch und A. Heydweiller, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 317; K. Frenzel, Z. f. El. 6 (1899), p. 477, 485.

107) W. Ostwald, Z. f. ph. Ch. 8 (1889), p. 588.

c) *Beeinflussung durch Salze mit gemeinsamem Ion, isohydrische Lösungen.*¹⁰⁸⁾ Wir sahen, daß die Dissoziationsverhältnisse eines Salzes AB durch das Ionenkonzentrationsprodukt $C_A C_B$ bestimmt wird. Dieses kann auch verändert werden durch Zusatz eines anderen Salzes $A'B$, das dasselbe Ion B enthält. Denn für das Ionengleichgewicht kommt jetzt die *Gesamtmenge von B* in Betracht und da diese steigt, muß sich ein Teil von A mit B zu unzersetztem AB vereinigen. *Durch Zusatz eines gleichionigen Salzes wird daher die Dissoziation zurückgedrängt*, und zwar desto mehr, je mehr von dem gemeinsamen Ion hinzukommt. So kann man den Dissoziationsgrad einer schwachen Säure dadurch herabsetzen, daß man ein weitgehend dissoziiertes Neutralsalz mit dem gleichen Anion zusetzt (*Abstumpfen* einer Säure). Durch Messung des Unterschiedes der übergeführten Salzmenngen bei Stromdurchgang vor und nach der Mischung zweier Salze kann man, wenn auch ungenau, auf den Unterschied in der Änderung des Dissoziationsgrades schließen.¹⁰⁹⁾

War vor dem Zusatz die Konzentration von AB so groß, daß die Lösung gesättigt war, hatte also $C_A C_B$ den Wert des Löslichkeitsproduktes, so wird dieses *durch Zusatz von A'B überschritten* und es muß festes AB ausfallen.

Bei Fällungen werden diese desto vollständiger, je mehr Fällungsmittel zugesetzt wird.¹¹⁰⁾ (Fällt man z. B. $AgNO_3$ mit KCl , so bleibt desto weniger Ag -Ion in Lösung, je höher die Konzentration von Cl^- wird, abgesehen von Komplexbildung.)

Arrhenius hat untersucht¹¹¹⁾, wann beim Mischen beliebiger Volumina v und V zweier Lösungen mit einem gemeinsamen Ion keine Änderung des Dissoziationsgrades auftritt (isohydrische Lösungen) Er findet, daß dies dann der Fall ist, wenn in beiden das gemeinsame Ion die gleiche Konzentration hat, denn dann bleibt, wenn

108) *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 602; 27 (1898), p. 267; *A. A. Noyes* u. *D. Schwartz*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 279.

109) *A. Schrader*, Z. f. El. 3 (1897), p. 498; *K. Hopfgartner*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 115; *H. Hoffmeister*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 345.

110) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 284; 5 (1890), p. 1; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 372; *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 241; 9 (1893), p. 602; *C. Hoitsema*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 272; *F. Barmwater*, Z. f. ph. Ch. 45 (1908), p. 557. Ausführliche Anwendungen bei *W. Ostwald*, Die wissenschaftl. Grundlagen der anal. Chemie, 6. Aufl., Dresden u. Leipzig 1917.

111) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 1, nach Messungen von *C. Bender*, Wied. Ann. 22 (1884), p. 179; 31 (1887), p. 872; *S. Arrhenius*, Wied. Ann. 30 (1887), p. 51; *H. Wolf*, Z. f. ph. Ch., 40 (1902), p. 222; *A. J. Wakemann*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 159.

keine Umsetzung eintritt, beim Mischen diese Konzentration konstant, während die Konzentration des anderen Ions C_1 und die des unzeretzten Salzes C_M die Werte $\frac{C_1 v}{v + V}$, $\frac{C_M v}{v + V}$ annehmen, so daß den Gleichgewichtsbedingungen weiter genügt wird. Entsprechendes gilt für die zweite Lösung.

Infolge der überwiegenden Ionenbeweglichkeit des H^+ haben isohydrische Säuren nahe gleiche Leitfähigkeit λ .¹¹²⁾ Die Isohydrie bleibt auch noch bei solchen Konzentrationen bestehen¹¹³⁾, bei welchen man eine Gültigkeit der Formeln nicht mehr erwarten kann. Abweichungen deuten auf chemische Reaktionen. (Solche sind auch dann zu vermuten, wenn geringere Gefrierpunktserniedrigungen auftreten, als erwartet werden.¹¹⁴⁾)

15. Mitwirkung des Lösungsmittels. Hydrolyse. Im Wasser besteht das Gleichgewicht (bei Konstantsetzung des Wasserpotentials)

$$(66) \quad C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_{H_2O} = 0,6 \cdot 10^{-14}.^{115)}$$

Bei einer Säurelösung in Wasser ist die H^+ Konzentration durch die Säure gegeben und nimmt einen wesentlich größeren Wert an als in reinem Wasser. C_{OH^-} stellt sich dementsprechend kleiner ein, umgekehrt ist es bei Basen. Beim Neutralisieren von vollständig dissoziierten Basen und Säuren, die ein vollständig dissoziiertes Neutralisalz geben, ist der einzige Vorgang der (infolge der Kleinheit von K_{H_2O} praktisch vollständige) Zusammentritt von H^+ und OH^- zu undissoziiertem H_2O , die freiwerdende Neutralisationswärme ist gleich der Dissoziationswärme Q_{H_2O} des Wassers, muß also bei allen Säuren und Basen, die obigen Bedingungen genügen, gleich sein. Sonst tritt noch die bei der Änderung des Dissoziationsgrades auftretende Wärmemenge hinzu.¹¹⁶⁾ Ist z. B. nur die Base nicht ganz dissoziiert, so ist

$$Q = Q_{H_2O} - Q_B(1 - \alpha).$$

Es gibt nun Ionen, welche mit einem der Ionen des Lösungsmittels Verbindungen mit ähnlich kleiner oder noch geringerer Dis-

112) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 197.

113) *R. Hofmann*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 584; 51 (1905), p. 59.

114) *M. Le Blanc* u. *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 385.

115) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 155; *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 805; *J. Wijs*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 514; *F. Kohlrausch* u. *A. Heydweiller*, Wied. Ann. 53 (1894), p. 209; *A. Heydweiller*, Ann. d. Ph. 28 (1909), p. 503.

116) *S. z. B. S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 96; 9 (1892), p. 339.

soziationskonstante als der des Wassers bilden.¹¹⁷⁾ Dann tritt die sogenannte *Hydrolyse* ein, das andere Ion des Wassers tritt im Überschuß auf, die Lösung reagiert nicht neutral. Es sei unter *S* das Säureanion, unter *B* das Kation verstanden. Dann gelten die Gleichgewichtsformeln

$$(67a) \quad C_{H^+} C_{S^-} = K' C_{SH}, \quad C_{OH^-} C_{B^+} = K'' C_{BOH}. \quad (67b)$$

Ist $K'' < K_{H_2O} > K'$, so ist in der Lösung wesentlich das unzersetzte Hydroxyd und die unzersetzte Säure nebeneinander vorhanden. Ist $K' C_{BOH} < K_{H_2O} < K' C_{SH}$ (starke Säure, sehr schwache Base), so ist C_{H^+} groß, weil C_{OH^-} durch das Gleichgewicht (67b) klein gehalten wird, während das Gleichgewicht (67a) nur das (klein bleibende) C_{SH} bestimmt. Die Lösung reagiert dann sauer (z. B. $BiCl_3 + 3H_2O = Bi(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^-$).

Wie Pfeiffer gezeigt hat, ändert auch die veränderte Auffassung Werners¹¹⁸⁾ über den chemischen Vorgang bei der Hydrolyse (67) nicht.

Ganz Analoges tritt auch bei anderen Lösungsmitteln ein (Alkoholyse).¹¹⁹⁾

16. Schwache und starke Elektrolyte. a) *Schwache Elektrolyte.* Beim Vergleich mit der Erfahrung hat es sich herausgestellt, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen schwachen und starken Elektrolyten besteht. Erstere, d. h. solche, welche erst bei großen Verdünnungen merklich dissoziiert sind, gehorchen den theoretischen Formeln. Wenn man nach der Gleichung von Arrhenius und Ostwald bei verschiedenen Verdünnungen die Dissoziationskonstante berechnet, findet man sie tatsächlich gut konstant.¹²⁰⁾ Allerdings zeigen sich manchmal bei sehr großen Verdünnungen Abweichungen, sei es ein Ansteigen oder das Auftreten von Minimis oder Maximis. Doch kann

117) J. Walker, Z. f. ph. Ch. 32 (1900), p. 137; J. Shields, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 167; H. Lundén, J. chim. phys. 5 (1907), p. 145; J. Lundberg, Z. f. ph. Ch. 69 (1909), p. 442; A. A. Noyes, Y. Kato u. R. B. Sosman, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 1; Th. Madsen, Z. f. ph. Ch. 36 (1901), p. 290.

118) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, p. 232, 2. Aufl. Braunschweig 1913. P. Pfeiffer, Ber. d. D. chem. Ges. 40 IV (1907), p. 4036.

119) H. Goldschmidt, Z. f. El. 22 (1916), p. 11.

120) W. Ostwald, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 270; 3 (1889), p. 241, 369; H. G. Bethmann, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 385; R. Bader, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 289; P. Walden, Z. f. ph. Ch. 8 (1891), p. 433; 10 (1892), p. 563, 638; F. P. Ebersbach, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 609; G. Bredig, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 289; E. Franke, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 463; E. Bauer, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 215.

dies auf Unsicherheiten der Bestimmung zurückzuführen sein, da man von den gemessenen Werten auf unendliche Verdünnungen extrapolieren und die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels abziehen muß. Kleine Fehler hierbei fallen für die Rechnung stark ins Gewicht.¹²¹⁾ Die aus der Leitfähigkeit bestimmten Dissoziationsgrade stimmen mit den nach den anderen Methoden (Nr. 21) gemessenen gut überein.¹²²⁾

b) *Starke Elektrolyte.*¹²³⁾ Ganz anders liegt es bei starken Elektrolyten, die schon bei geringer Verdünnung weitgehend dissoziiert sind. Berechnet man hier die Dissoziationskonstante, so findet man stets eine sehr starke Abnahme derselben mit steigender Verdünnung.¹²⁴⁾ Auch stimmen die nach der Leitfähigkeitsmethode berechneten Dissoziationen meist ungefähr, aber durchaus nicht genau mit den aus den Gefrier- usw. Methoden berechneten.¹²⁵⁾ Endlich zeigt sich ein starker Einfluß von Neutralsalzen auf die Löslichkeit (s. Nr. 34, 36) und das Potential von Ketten.¹²⁶⁾ Auch findet sich eine Wirkung von Neutralsalzen in Fällen, wo sie nicht erwartet wird, z. B. bei Katalysen (Nr. 24).

Man hat versucht, den tatsächlichen Gang der Dissoziation durch eine Reihe von Interpolationsformeln darzustellen, von denen einige im folgenden zusammengestellt sind (die Indizes J und M weisen auf Ionen und Salz-moleküle hin, die Größen D und ϱ sind Konstante, v bedeutet das in Nr. 14a definierte Volumen):

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)\sqrt{v}} \quad (127),$$

$$K = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 v}, \quad K' = \frac{C_J^{\frac{3}{2}}}{C_M} \quad (128),$$

121) S. z. B. *R. Lorenz*, Z. f. anorg. Ch. 108 (1919), p. 81, 191.

122) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 632; *J. H. van t'Hoff* u. *L. Reich*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 198; *H. C. Jones*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 623; *R. Abegg*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 207; *M. Wildermann*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 337; *R. Wegscheider*, Wr. Monatsh. f. Ch. 23 (1902), p. 317.

123) Zusammenfassungen und Literatur: *K. Drucker*, Die Anomalie der starken Elektrolyte, Stuttgart 1905; *J. R. Partington*, J. Chem. Soc. 97 (1910), p. 1158; *A. Sachanow*, Z. f. El. 20 (1914), p. 529; *N. Dhar*, Z. f. El. 22 (1916), p. 245; s. ferner z. B. *A. A. Noyes* u. *W. D. Coolidge*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 323; *W. Roth*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 228; *B. Schapire*, Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 513.

124) Allerdings ist auch bei starken Elektrolyten manchmal gute Übereinstimmung behauptet worden; s. *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 170, 241, 369.

125) *S. A. A. Noyes* u. *K. G. Falk*, J. Am. Chem. Soc. 34 (1912), p. 485.

126) *Z. B. G. Poma*, Z. f. ph. Ch. 87 (1914), p. 196; 88 (1914), p. 671.

127) *M. Rudolphi*, Z. f. ph. Ch. 17 (1895), p. 385.

128) *J. H. van t'Hoff*, Z. f. ph. Ch. 18 (1895), p. 300.

$$K = \frac{\alpha^n}{(1-\alpha)\sqrt{v}}^{129}), \quad K = \frac{\alpha^n v}{1-\alpha} \quad 1,4 < n < 1,9^{130}),$$

$$K = \frac{\alpha^n}{1-\alpha} v^{1-n}, \quad K' = \frac{C_J^n}{C_M} \quad 1,36 < n < 1,55^{131}),$$

$$K = \frac{\alpha^2}{v + \alpha q}^{132}), \quad K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} - D \left(\frac{\alpha}{v} \right)^m^{133)}$$

Die ersten drei sind häufig benützt und stimmen in vielen Fällen besser als das *Ostwaldsche* Verdünnungsgesetz (65), reichen aber ebenfalls nicht immer aus.

Die beiden ersten hat man durch Annahme von Komplexbildung sei es der Ionen, sei es der unzersetzten Moleküle zu deuten versucht.

Andererseits hat man angenommen, daß sich die Dissoziation nicht aus den Leitfähigkeiten berechnen lasse oder daß die Ionen selbst eine dissoziierende Wirkung ausüben.¹³⁴⁾

So hat *P. Walden*¹³⁵⁾ die Dielektrizitätskonstante schwach leitender Lösungen (gute Elektrolyte in schwach ionisierenden Medien) untersucht und eine starke Zunahme derselben mit der Konzentration gefunden, und zwar eine desto größere, je besser die Leitfähigkeit ist (daß leichter dissoziierbare Salze eine größere Dielektrizitätskonstante haben, ist leicht erklärlich, da diese ja den Widerstand des Moleküls gegen elektrische Deformation mißt). Diese Wirkung wird sowohl den neutralen Molekülen als auch den Ionen zugeschrieben. Infolge des großen Einflusses der Dielektrizitätskonstante der Umgebung auf die Dissoziation (Nr. 17) glaubt nun *Walden* dadurch die Abweichungen von (65) (und eventuell auch den Gang der Leitfähigkeit, Nr. 20) erklären zu können, daß mit steigender Konzentration die Dielektrizitätskonstante der Lösung und damit die Dissoziationskonstante zunimmt. Natürlich sollte auch die Dissoziationskonstante des Lösungsmittels selbst zunehmen.

Doch haben *Bain* und *Coleman*¹³⁶⁾ keine Zunahme des Ionisationsgrades von Wasser durch Salzzusatz feststellen können. Auch scheint es unwahrscheinlich, daß dieser Effekt bei wässrigen Lösungen viel

129) *F. Kohlrausch*, Berl. Ber. 1900, p. 1002; Z. f. El. 13 (1907), p. 333.

130) *L. Storch*, Z. f. ph. Ch. 19 (1896), p. 13.

131) *W. D. Bancroft*, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 188.

132) *J. Larmor*, Mem. Manch. Phil. Soc. 52 (1908), p. 33, 53.

133) *Ch. Kraus* u. *W. Bray*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 1315.

134) S. z. B. *Ch. Kraus*, Z. f. El. 20 (1914), p. 524; *A. Sachanow*, Z. f. El. 20 (1914), p. 529; s. auch *H. Euler*, Z. f. ph. Ch. 29 (1899), p. 603.

135) *P. Walden*, Bull. Ac. St. Pétersb. 6 (1912), p. 305, 1955.

136) *J. H. Mc Bain* u. *F. Coleman*, nach Nature 102 (1919), p. 432.

ausmachen kann, denn bei verdünnten Lösungen wird die Erhöhung der an und für sich hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers kaum genügend groß sein, um den Dissoziationsgrad merklich zu ändern.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte der experimentelle Beweis, daß bei immer weiter getriebener Verdünnung die Abweichungen vom *Ostwaldschen* Gesetz schließlich verschwinden: nach *Arrhenius* für kleinere Konzentrationen als $2 \cdot 10^{-4}$ normal, nach *Washburn* und *Weiland* für $2-7 \cdot 10^{-5}$ normale KCl-Lösungen, wobei $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0,02$ v.¹³⁷⁾

Man mußte also vermuten, daß bei Ionen die Gesetze verdünnter Lösungen als Grenzgesetze gelten, aber früher als bei neutralen Molekülen ihre Gültigkeit verlieren.

Bezüglich der Lösungen der üblichen Konzentrationen liegt ein Versuch von *Jahn* und *Nernst*⁸⁷⁾ vor, ihre früher genannten Formeln (60) anzuwenden.

Erfolg brachte erst die Berücksichtigung der *elektrischen Kräfte* zwischen den Ionen. Unter der Annahme, daß die Dichte der Ionen eines Vorzeichens durch die Anwesenheit anderer nicht beeinflußt wird, haben *Türin*, *Malmström* und *Kjellin*¹³⁸⁾ Ansätze gemacht, wobei sie so rechnen, daß sie in die mittlere potentielle Energie den mittleren Abstand einsetzen (was unrichtig ist, die richtige Art zu rechnen s. *Debye*¹³⁹⁾). Es ergibt sich hierbei das Gesetz von *Walden* ($\epsilon =$ Dielektrizitätskonstante)

$$(75) \quad \alpha = f(\epsilon \sqrt[3]{v}) \quad (\text{Nr. 17}).$$

Erst *Milner*¹⁴⁰⁾ führt die Rechnung konsequent durch unter Berücksichtigung des Umstandes, daß nach dem *Boltzmannschen* $e^{-\frac{x}{kT}}$ Satz (Encykl. V 10, Nr. 46) entgegengesetzt geladene Ionen im Mittel einen kleineren Abstand haben als gleichgeladene. Er berechnet das gegenseitige, von den elektrostatischen Kräften herrührende Virial (Encykl. IV 1, Nr. 48; IV 2, Nr. 28; V 10, Nr. 18) der Ionen, das bei *Coulombschen* Kräften identisch ist mit der negativen potentiellen Energie U (d. h. der Arbeit, die nötig ist, um die Ionen in unend-

137) *S. Arrhenius*, Medd. K. Vet. Nobelinstitut 2 (1913), 42; *E. W. Washburn*, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918), p. 106, 122, 150; *H. J. Weiland*, ebenda 40 (1918), p. 131.

138) *Vl. v. Türin*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 403; 36 (1901), p. 524; *R. Malmström*, Z. f. El. 11 (1905), p. 797; *E. Baur*, Z. f. El. 11 (1905), p. 936; 12 (1906), p. 725; *F. A. Kjellin*, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 192.

139) *P. Debye*, Phys. Z. 21 (1920), p. 178.

140) *S. R. Milner*, Phil. Mag. 23 (1912), p. 551; 25 (1913), p. 743.

liche Entfernung zu bringen) und daher aus der Boltzmannschen Funktion χ durch Mittelung erhalten wird.

Milner findet hierfür bei gleichwertigen Ionen ($N =$ Loschmidt'sche Zahl pro Mol, $\epsilon =$ Dielektrizitätskonstante, $e =$ Ionenladung)

$$(68) \quad \frac{U}{N} = \left(\frac{8\pi N}{3} C\right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2}{\epsilon} \Phi \left[\left(\frac{8\pi}{3} N \frac{C e^6}{\epsilon^3 (kT)^3}\right)^{\frac{1}{3}} \right].$$

Φ läßt sich nur für kleine Argumentwerte geschlossen darstellen und wird dann

$$(69) \quad \sim \sqrt{\frac{\pi}{2 \epsilon k T}} e \left(\frac{8\pi N}{3} C\right)^{\frac{1}{6}} \cdot 140a)$$

Diese Energie gibt ein Zusatzpotential zu (57)

$$(70) \quad \Delta\mu = T \int_{\infty}^T \left(\frac{U}{T^2} dT\right)_v = RT \int_0^x dx \Phi(x),$$

was sich bei Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-1} normal durch

$$(71) \quad \Delta\mu = -1,62 \sqrt{\frac{C}{T}} \text{ cal.}$$

angenähert darstellen läßt.¹⁴³⁾ Aus $\Delta\mu$ folgen dann (Nr. 33) alle anderen Eigenschaften der Lösung. Die Gefrierpunktserniedrigungen lassen sich ohne weitere Konstante gut darstellen.

Milner¹⁴¹⁾ hat auch den Einfluß der elektrischen Kräfte auf die Beweglichkeit untersucht, ein Problem, das schon von P. Hertz¹⁸⁹⁾ behandelt wurde und Abnahme der Beweglichkeit mit steigender Konzentration ergeben hatte (Nr. 19).

Im Anschluß an diese Untersuchungen vertritt N. Bjerrum¹⁴²⁾ die Ansicht, daß die starken Elektrolyte vollständig dissoziiert sind. Der bisher angenommene Wert von $\alpha < 1$ sei vorgetäuscht, und zwar bei Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Nr. 18) durch den Effekt von Hertz, der einen (allerdings theoretisch noch nicht berechenbaren) „Leitfähigkeitskoeffizienten“ $f_A < 1$ ergebe.

Ebenso erklärt die Untersuchung von Milner folgende Abweichungen von dem Verhalten neutraler Moleküle: Bei den Potentialmessungen an Ketten das Auftreten eines „Aktivitätskoeffizienten“ f_a ,

$$(72) \quad RT \lg f_a = \Delta\mu,$$

140a) Bei Milner steht $\sqrt{\frac{2}{3}}\pi$, doch sind seine Zahlen mit obiger Formel gerechnet.

141) S. R. Milner, Phil. Mag. 35 (1918), p. 214, 352.

142) N. Bjerrum, Z. f. El. 24 (1918), p. 321; Z. f. anorg. Ch. 109 (1920), p. 275. Dies hat Sutherland (Anm. 188) schon früher für alle Elektrolyte behauptet.

bei den Gefrierpunkts- usw. Messungen das Auftreten eines „osmotischen“ Koeffizienten f_o , definiert durch das Lösungsmittelpotential (vgl. (56))

$$(73) \quad \mu^0 + RT f_o \lg(1 - x),$$

der mit f_a durch

$$(74) \quad f_o + x \frac{\partial f_o}{\partial x} = 1 + x \frac{\partial \lg f_a}{\partial x}$$

nach (72) und (10') verknüpft ist.

Auch die „Neutralsalzwirkung“ (vgl. Nr. 36) läßt sich entsprechend aufklären.

*J. C. Ghosh*¹⁴³⁾ rechnet weniger korrekt als *Milner*. Er betrachtet die Lösung als ein Ionengitter, wie es der entsprechende Salzkristall ist. Für die Leitfähigkeit kommen nur die Ionen in Betracht, deren kinetische Energie größer als die potentielle Gitterenergie U ist, so daß sie sich aus dem Gitter losreißen können (tatsächlich fehlt da wohl ein Zahlenfaktor). Aus der potentiellen Energie des Gitters folgt

wieder das Zusatzpotential $\Delta\mu = T \int_{\infty}^x \frac{U}{T^2} dT$. Beim NaCl-Typus wird

$$U = \frac{Ne^2}{2s} \sqrt{2CN} \text{ gesetzt, also } \Delta\mu = -U.$$

Die Leitfähigkeit ergibt sich durch Multiplikation des Wertes, der ohne elektrostatische Kräfte auftreten würde, mit $e^{-\frac{U}{RT}}$.

17. Einfluß des Lösungsmittels auf die Dissoziation. Es war schon früh aufgefallen, daß gerade das Wasser, das ja noch in mancher anderen Beziehung eine Sonderstellung einnimmt, so stark ionisierend wirkt, aber bald zeigten sich auch andere Flüssigkeiten wirksam. *Dutoit* und *Aston*^{143a)} meinten, daß das Lösungsmittel, um eine starke ionisierende Wirkung auszuüben, stark assoziiert sein müßte. *Brühl*¹⁴⁴⁾ führte diese Wirkung auf das Vorhandensein ungesättigter Valenzen (besonders von Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff) im Molekül des Lösungsmittels zurück. *Thomson* und *Nernst*¹⁴⁵⁾ wiesen darauf hin, daß eine große *Dielektrizitätskonstante* ϵ günstig wirken müßte, da sie die Kraft zwischen den getrennten Ionen auf den Bruchteil $\frac{1}{\epsilon}$

143) *J. C. Ghosh*, J. Chem. Soc. 113 (1918), p. 449, 627, 707.

143a) *P. Dutoit* u. *E. Aston*, Paris C. R. 125 (1897), p. 240; *P. Dutoit* u. *L. Friderich*, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 19 (1898), p. 321.

144) *J. W. Brühl*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 319; 30 (1899), p. 3.

145) *J. J. Thomson*, Phil. Mag. (5) 36 (1893), p. 320; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 531.

herabsetzt. *Brillouin*¹⁴⁶⁾ hat diese Wirkung sehr ausführlich diskutiert, indem er annahm, daß das Ion in einer kugelförmigen Höhlung innerhalb des kontinuierlichen Lösungsmittels sitze. Er zeigte, daß dann ohne thermische Agitation ein Zerfall nicht möglich sei (da auch die größte Dielektrizitätskonstante die Dissoziationswärme nicht negativ machen kann), daß aber bei Vorhandensein derselben der Zerfall *wesentlich erleichtert* wird und zwar desto mehr, je näher die Ladung an der Wand der Höhlung sitzt. *Walden*¹⁴⁷⁾ hat nun systematisch einen Elektrolyt, das Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4NJ$ (und einige andere) in zahlreichen organischen Lösungsmitteln untersucht und die *Thomson-Nernstsche* Regel durchaus bestätigt gefunden, während die beiden anderen oben erwähnten Voraussetzungen nicht eintrafen (übrigens ist es sehr leicht möglich, daß Assoziation, ungesättigte Valenzen und große Dielektrizitätskonstante häufig parallel gehen).

Walden zeigt außerdem, daß für diejenigen Verdünnungen in verschiedenen Lösungsmitteln, bei welchen die aus der Leitfähigkeit gefundenen Dissoziationsgrade gleich sind, folgende Formel gilt:

$$(75) \quad \varepsilon \sqrt[3]{v} = \text{konst.},$$

so daß man, wenn die Abhängigkeit der Dissoziation von dem die Verdünnung messenden Volumen v (Nr. 14 a) in einem Lösungsmittel bekannt ist, diese Abhängigkeit für jedes andere berechnen kann.

Außer den von *Walden* untersuchten organischen Lösungsmitteln sind auch zahlreiche anorganische untersucht worden, so flüssiges Ammoniak¹⁴⁸⁾, flüssiges SO_2 ¹⁴⁹⁾. Hier liegen manchmal komplizierte Verhältnisse vor, die wohl auf chemische Reaktionen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel zurückzuführen sind.¹⁵⁰⁾¹⁵¹⁾

Der Einfluß von Zusätzen von Nichtelektrolyten ist sehr häufig durch Bestimmung der Leitfähigkeit untersucht worden. Derselbe teilt sich in einen Einfluß auf die Fluidität und in einen solchen auf

146) *M. Brillouin*, Ann. chim. phys. (8) 7 (1906), p. 289.

147) *P. Walden*, Z. f. ph. Ch. 54 (1906), p. 129; Bull. Ac. St. Pétersb. 7, (1913), p. 907, 987, 1075; s. auch *G. Carrara*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, Stuttgart 1908 (Sammlung Ahrens).

148) *H. P. Cady*, J. Phys. Chem. 1 (1897), p. 707; *E. C. Franklin* u. *Ch. A. Kraus*, Am. Ch. J. 23 (1900), p. 277.

149) *P. Walden* u. *M. Centnerszwer*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 513.

150) Daß solche für die Ionisation nötig sind, haben *L. Kahlenberg* u. *H. Schlundt*, J. Phys. Chem. 6 (1902), p. 447, angenommen.

151) Für weitere Fälle s. *P. Walden*, Z. f. ph. Ch. 43 (1908), p. 385; *L. Bruner* u. *A. Galecki*, Z. f. ph. Ch. 84 (1913), p. 513.

die Dissoziation. *Arrhenius*¹⁵²⁾ fand bei Alkoholzusatz eine Verminderung der letzteren (was mit der Abnahme von ϵ gut übereinstimmt), bei Zusatz von Ammoniak¹⁵³⁾ zeigte sich erst Verstärkung, dann Verminderung. Andererseits fand *Wildermann*¹⁵⁴⁾ und *Osaka*¹⁵⁵⁾ keinerlei Einfluß auf die Dissoziation, bestimmt aus Gefrierpunktmessungen.

c) Geschwindigkeit und Größe der Ionen.

18. Elektrizitätsleitung in Elektrolyten, Überführungszahl. Eine Lösung enthalte im Kubikzentimeter C_1 Mol positive ν_1 -wertige und C_2 Mol negative ν_2 -wertige Ionen. Das Salzmolekül zerfalle in a_1 positive und a_2 negative Ionen, so daß wegen der elektrischen Neutralität $\nu_1 a_1 = \nu_2 a_2$ gilt. Sei C die Konzentration, die das Salz hätte, wenn es nicht zerfiele. Diese hängt mit dem Dissoziationsgrad α und den Ionenkonzentrationen $C_1 C_2$ folgendermaßen zusammen

$$\alpha C = \frac{C_1}{a_1} = \frac{C_2}{a_2}.$$

Die Geschwindigkeit, welche die positiven Ionen beim Potentialgefälle ein Volt pro cm annehmen, sei u , die der negativen v . Dann ist der Strom, den beide Ionenarten bei 1 Volt pro cm transportieren,

$$(76) \quad J = (C_1 \nu_1 u + C_2 \nu_2 v) F.$$

Man bezeichnet die Leitfähigkeit dividiert durch $\nu_1 a_1 C = \nu_2 a_2 C$ als äquivalente Leitfähigkeit A und erhält also

$$(77) \quad A = \alpha(u + v) F.$$

Geht die Elektrizitätsmenge $F = 96494$ Coulomb durch die Lösung, so werden an der Kathode $\frac{1}{\nu_1}$ gr Mol Ionen ausgeschieden. Zugewandert ist aber die Menge $\frac{1}{\nu_1} \frac{u}{u+v}$, da der Bruchteil $\frac{u}{u+v}$ des Stromes von den positiven Ionen getragen wird. Infolgedessen ist an der Kathode eine Verarmung um $\frac{1}{\nu_1} \frac{v}{u+v}$ Mol eingetreten. Entsprechend sind an der Anode nur $\frac{1}{\nu_2} \frac{v}{u+v}$ Mol zugewandert, wodurch dort eine Verminderung der Konzentration um $\frac{1}{\nu_2} \frac{u}{u+v}$ erfolgt ist. Die Zahlen

$$(78) \quad n_+ = \frac{u}{u+v}, \quad 1 - n_+ = \frac{v}{u+v} = n_-$$

152) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 487; ferner: *A. J. Wakemann*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 49; *R. J. Holland*, Wied. Ann. 50 (1893), p. 261; *N. Zelinsky* u. *S. Krapivin*, Z. f. ph. Ch. 21 (1896), p. 35; *E. Cohen*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 1; *W. Roth*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 209.

153) *A. Hantzsch*, Z. f. anorg. Ch. 25 (1900), p. 332.

154) *M. Wildermann*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 43.

155) *Y. Osaka*, Z. f. ph. Ch. 41 (1902), p. 560.

nennt man die *Überführungszahlen* des Kations und Anions. Schon *Hittorf*¹⁵⁶⁾ hat diese Verhältnisse klar erkannt. Auf die Diskussion der Abhängigkeit der Überführungszahlen von äußeren Umständen¹⁵⁷⁾ gehen wir nach der Diskussion der entsprechenden Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten u , v ein. Die tatsächlich durch Konzentrationsänderung der Elektrolyten gemessenen Überführungszahlen, die man auch als *Hittorfsche Überführungszahlen* n_H bezeichnet, werden aber mit den „wahren“ Überführungszahlen n_w dann nicht übereinstimmen, wenn ungleiche Hydratation eintritt, d. h. wenn die Ionen ungleiche Mengen des Lösungsmittels gebunden mit sich führen; wenn in einem Mol Elektrolyt die Kationen um b Mol Wasser mehr mit sich führen, als die Anionen, so besteht folgende Beziehung:

$$(79) \quad n_H = n_w - Cb.$$

Bei unendlicher Verdünnung ($C = 0$) stimmen hiernach die n_H mit den n_w überein. Auf diesem Wege haben *Riesenfeld* und *Reinhold*¹⁵⁸⁾ die Größe b zu bestimmen gesucht, indem sie die Neigung der Kurve maßen, welche die Überführungszahl als Funktion der Konzentration beschreibt. Ähnlich hatte vorher schon *Bousfield*¹⁵⁹⁾ die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Konzentration benützt, um den Radius des wandernden Komplexes Ionenkern plus Wasserhülle als Funktion der Konzentration zu bestimmen, doch sind die Grundlagen seiner Rechnung recht unsicher.

Eine sichere Methode zur Bestimmung von b stammt von *Nernst*¹⁶⁰⁾ und seinen Schülern und beruht darauf, daß man zur Lösung eine kleine Menge eines Nichtelektrolyten zusetzt; wenn Wasser übergeführt wird, so nimmt dadurch die Konzentration des Nichtelektrolyten dort ab, wohin die größere Wassermenge gewandert ist. Natürlich besteht die zweite Möglichkeit, daß statt des Wassers der zugesetzte Nichtelektrolyt an die Ionen gebunden und übergeführt wird, man muß sich daher überzeugen, daß die scheinbar übergeführte Wassermenge

156) *W. Hittorf*, Pogg. Ann. 89 (1853), p. 176; 98 (1856), p. 1; 103 (1858), p. 1; 106 (1859), p. 337, 513.

157) Aus Überführungsmessungen lassen sich auch Schlüsse auf die Zusammensetzung komplexer Ionen ziehen, s. *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 36 (1901), p. 63; *R. Kremann*, Z. f. anorg. Ch. 33 (1903), p. 87; *J. W. Mc Bain*, Z. f. El. 11 (1905), p. 215; *C. Drucker*, Z. f. El. 19 (1913), p. 797; *R. Lorenz* u. *J. Posen*, Z. f. anorg. Ch. 95 (1916), p. 340.

158) *E. Riesenfeld* u. *B. Reinhold*, Z. f. ph. Ch. 66 (1909), p. 672.

159) *W. R. Bousfield*, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 257.

160) *W. Nernst*, Gött. Nachr. 1900, p. 68; *H. Lotmar*, ebenda, p. 70; *C. C. Garrard* u. *E. Oppermann*, ebenda, p. 86. Wie diese Versuche nach der neueren Auffassung der Hydrate (Nr. 23) zu deuten sind, ist noch nicht geklärt.

von der Art des zugesetzten Nichtelektrolyten unabhängig ist. Solche Bestimmungen wurden von *Morgan* und *Kanolt*, sowie von *Lobry de Bruyn*¹⁶¹⁾ ausgeführt, doch ohne die erwähnten Vorsichtsmaßregeln, später von *Buchböck*¹⁶²⁾ und *Washburn*¹⁶³⁾. Diese Autoren geben Tabellen an, nach denen sich die Hydratation des Kations bestimmen läßt, wenn man für die von Chlor eine bestimmte Zahl einsetzt. Endlich hat *Remy*¹⁶⁴⁾ versucht, die Wasserüberführung direkt zu messen, indem er zwischen die Elektroden eine Gallertschicht legte, doch stört hier die unbekannte Elektroendosmose.

19. Ionenbeweglichkeit. Durch die Untersuchungen von *Kohlrausch* war gezeigt, daß sich mit zunehmender Verdünnung die Leitfähigkeit einer bestimmten Grenze näherte. Nach der Dissoziations-theorie ist bei sehr großer Verdünnung der gesamte Elektrolyt in Ionen zerfallen, also $\alpha = 1$. Die äquivalente Leitfähigkeit wird dann $(u + v)F$ und aus dem *Kohlrausch*schen Befund folgt, daß auch die Ionenbeweglichkeiten von der Verdünnung unabhängig werden. Die Leitfähigkeit gibt die Summe der Ionenbeweglichkeiten, die Überführungszahl (bei unendlicher Verdünnung) ihr Verhältnis, man kann also die Absolutwerte einzeln bestimmen.¹⁶⁵⁾¹⁶⁶⁾

Sie betragen¹⁶⁸⁾ z. B. für K $6,65 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Voltsec}}$, für H $32,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Voltsec}}$.

Ebenso wie für das Wasserstoffion ist auch der Wert für das Hydroxylion auffallend groß. Man hat diese großen Werte entweder damit zu erklären gesucht, daß diese Ionen nicht hydratisiert seien; oder darauf hingewiesen, daß es gerade die Ionen des Lösungsmittels seien, daher ihre Fortbewegung ähnlich erfolgen könnte, wie es die alte Theorie von *Grothius* annahm, indem ein Wasserstoffion an ein

161) *J. L. R. Morgan* u. *C. W. Kanolt*, *Z. f. ph. Ch.* 48 (1904), p. 365; *C. A. Lobry de Bruyn*, *Rec. trav. chim.* 22 (1903), p. 430.

162) *G. Buchböck*, *Z. f. ph. Ch.* 55 (1906), p. 563.

163) *E. W. Washburn*, *Z. f. ph. Ch.* 66 (1909), p. 513.

164) *H. Remy*, *Z. f. ph. Ch.* 89 (1915), p. 529. Die theoretischen Betrachtungen, ebenda, p. 467, scheinen mir doch zu unsicher.

165) Zuerst *F. Kohlrausch*, *Wied. Ann.* 6 (1879), p. 199 ff.

166) Ältere Messungen bei *F. Kohlrausch*, *Z. f. El.* 13 (1907), p. 333; *A. Heydweiller*, *Z. f. ph. Ch.* 89 (1915), p. 281.

167) Neuere Literatur bei *G. v. Hevesy*, *Jahrb. f. Rad. u. El.* 13 (1916), p. 271; *E. Rona*, *Z. f. ph. Ch.* 95 (1920), p. 62.

168) Nach *M. Le Blanc*, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 6. Aufl., p. 106.

169) *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (6) 3 (1902), p. 161; *S. Tjijmstra Bz.*, *Z. f. ph. Ch.* 49 (1904), p. 345; *H. Daneel*, *Z. f. El.* 11 (1905), p. 125, 249; *A. Hantzsch* u. *K. S. Caldwell*, *Z. f. ph. Ch.* 58 (1907), p. 575; *K. Frycz* u. *St. Tolloczko*, *Chem. Zentralbl.* I (1913), p. 91.

Wassermolekül anprallt und dieses auf der anderen Seite sein eigenes Wasserstoffion weitergibt, das Ion also den Durchmesser des Moleküls gleichsam überspringt.¹⁶⁹⁾ Lorenz¹⁷⁰⁾ hat diese Auffassung dadurch zu stützen gesucht, daß er zeigte, daß bei geschmolzenen Salzen die Ionen des Salzes selbst schneller wandern als fremde Ionen.¹⁷¹⁾

Kohlrausch¹⁷²⁾ maß auch die *Temperaturabhängigkeit* der Beweglichkeiten und fand, daß dieselbe der Größenordnung nach bei allen Ionen die gleiche ist und mit dem *Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung von Wasser übereinstimmt*. Doch ist der Temperaturkoeffizient bei den Ionen mit größerer Beweglichkeit kleiner, so daß sich mit steigender Temperatur die Unterschiede der Beweglichkeiten verwischen, dies haben besonders Messungen von Noyes bis zu 300° bestätigt.¹⁷³⁾ Das hat zur Folge, daß die Überföhrungszahlen sich mit steigender Temperatur dem Werte $\frac{1}{2}$ nähern. Kohlrausch konnte die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten u durch die quadratische Formel

$$(80) \quad u = u_{18}[1 + \alpha(t - 18) + 0,0163(\alpha - 0,0174)(t - 18)^2]$$

gut ausdröcken, andererseits den Temperaturkoeffizienten α verschiedener Ionen in Abhängigkeit von der Beweglichkeit durch

$$(80') \quad \alpha = 0,03536 - 0,000329u + 0,0000018u^2.$$

Aus den Formeln (80) und (80') scheint ein Verschwinden von u für etwa -35° zu folgen.¹⁷⁴⁾ Der Umstand, daß der Temperaturkoeffizient so nahe mit dem der inneren Reibung des Wassers übereinstimmt, wurde von Kohlrausch durch die Annahme erklärt, daß die Ionen mit einer Wasserhölle umgeben sind, also die Reibung von Wasser an Wasser erfolgt.¹⁷⁵⁾

Der Zusammenhang mit der inneren Reibung wurde schon früh untersucht. Ein großer Teil dieser früheren Arbeiten ist deshalb nicht brauchbar, weil sie den Einfluß der Dissoziation übersehen

170) R. Lorenz, Z. f. ph. Ch. 79 (1912), p. 63; 82 (1913), p. 613.

171) Dagegen P. Walden, Z. f. El. 26 (1920), p. 72; G. v. Hevesy, Z. f. El. 27 (1921), p. 21.

172) F. Kohlrausch, Berl. Ber. 1901, p. 1026; 1902, p. 572; Z. f. El. 14 (1908), p. 129.

173) A. A. Noyes, A. C. Melcher, H. C. Cooper, G. W. Eastman, Z. f. ph. Ch. 70 (1910), p. 335.

174) Tatsächlich stimmt das nicht, die Leitfähigkeit verschwindet asymptotisch beim absoluten Nullpunkt. J. Kunz, Diss. Zürich 1902; Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 591; P. Walden, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 257.

175) Entsprechend in Alkohol D. N. Bhattacharyya u. N. Dhar, Amst. Proc. 18 (1915), p. 373.

haben. Vielmehr sind nur die Leitfähigkeiten A_∞ bei unendlicher Verdünnung zu benutzen. Meistens wird die Änderung der Leitfähigkeit durch Zusatz von anderen Nichtelektrolyten zu Wasser beobachtet und mit der inneren Reibung verglichen. *Arrhenius*¹⁷⁶) fand bei Lösungsmittelgemischen ein Parallelgehen der Leitfähigkeit mit der Reibung der Gemische.

So zeigte *Massoulier*¹⁷⁷), daß bei Glycerinzusatz zu Wasser die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der inneren Reibung sich ändert.¹⁷⁸) Endlich hat *Walden*¹⁷⁹) die Beweglichkeit der Ionen seines Normal-elektrolyten, des in Nr. 17 genannten Tetraäthylammoniumjodids $(C_2H_5)_4NJ$, in zahlreichen Lösungsmitteln untersucht und gefunden, daß die Grensleitfähigkeiten in ihnen umgekehrt proportional der inneren Reibung η sind und daß die Proportionalitätskonstante auch von der Temperatur unabhängig ist. Es gilt nämlich

$$(81) \quad A_\infty \eta = 0,700$$

für alle Lösungsmittel (mit Ausnahme von Glykoll und Wasser).

Daß die umgekehrte Proportionalität mit der inneren Reibung nicht für alle Elektrolyte gilt, zeigen Untersuchungen von *Jones* und seinen Schülern¹⁸⁰) an Lösungsmittelgemischen, nach denen zwar die Leitfähigkeit zahlreicher Salze in Gemischen von organischen Lösungsmitteln als Funktion des Mischungsverhältnisses Minima aufweisen, welche den Maximis der Kurven der inneren Reibung parallelgehen, aber einzelne Salze, wie z. B. Lithiumsalze diese Minima nicht haben. Das wird von den Autoren auf den geänderten Ionenradius geschoben, womit man auch die Nichtübereinstimmung der Temperaturkoeffizienten von Beweglichkeit und Reibung erklären kann.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Aufbau der Ionen hat zuerst *Ostwald*¹⁸¹), dann ausführlich *Bredig*¹⁸²) an zahlreichen organischen Ionen studiert. Er findet, daß bei analoger Zusammensetzung

176) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 487; *R. J. Holland*, Wied. Ann. 50 (1893), p. 261; *N. Strindberg*, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 161.

177) *P. Massoulier*, Paris C. R. 130 (1900), p. 773.

178) S. auch *F. Krüger*, Z. f. El. 22 (1916), p. 445; *H. Krumreich*, ebenda, p. 446.

179) *P. Walden*, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 207; Bull. Ac. St. Pétersb. 1913, p. 559; s. auch *R. O. Herzog*, Z. f. El. 16 (1910), p. 1003.

180) *H. C. Jones*, *C. F. Lindsay* u. *C. G. Carroll*, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 129; *H. C. Jones*, *E. C. Bingham*, *L. Mc. Master*, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 193, 257; s. auch *N. Zelinsky* u. *S. Krapivin*, ebenda 21 (1896), p. 35; *E. Cohen*, ebenda 25 (1898), p. 1.

181) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 840.

182) *G. Bredig*, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 191.

die Beweglichkeit mit steigender Atomzahl abnimmt, und daß im allgemeinen die Ersetzung eines leichteren durch ein schwereres Atom ebenso wirkt (nur bei Ersetzung von O durch S tritt das Gegenteil ein). Ferner sind im übrigen ähnliche Ionen desto beweglicher, je symmetrischer sie gebaut sind.

*Wegscheider*¹⁸³⁾ hat darauf hingewiesen, daß bei organischen Ionen mit gleicher Atomzahl und Wertigkeit die Beweglichkeit recht ähnlich ist; wenn man die entsprechenden Mittelwerte bildet, steigen sie mit der Atomzahl, und wenn man die Mittelwerte durch die Wertigkeit dividiert (also die Beweglichkeit für die Einheit der Kraft bildet), dann ist diese für die einwertigen Ionen im allgemeinen etwas, aber nicht viel größer als für die zweiwertigen, für diese wieder größer als für die dreiwertigen.

*Lorenz*¹⁸⁴⁾ hat von der *Stokesschen* Formel

$$(82) \quad u = \frac{v_1 e}{6 \pi \eta r}$$

ausgehend den Rauminhalt der Ionen berechnet, und mit dem Volumen, das das entsprechende Radikal in einer „benachbarten“ Verbindung einnimmt, verglichen, er findet bei zahlreichen organischen Kationen und bei den einwertigen Anionen für das Verhältnis dieser beiden Größen, die *Raumerfüllungszahl*, Werte zwischen 1/4,5 bis 1/1,3, während nach *van der Waals* (Erklärung seiner Größe *b*) der Wert 1/4, bei möglichst dichter Packung 1/1,35 auftreten sollte. Weiter zeigt er, daß der Radius *r*, der aus Formel (82) folgt, mit der Zahl der Atome im Ion durch eine lineare Gleichung verbunden ist, die für Zahlen zwischen 12 und 50 Atomen gültig bleibt. Daraus wäre zu schließen, daß diese großen organischen Ionen nicht mehr merklich hydratisiert sind. In der benachbarten Verbindung dagegen ist das *Ionenvolumen* dieser Zahl direkt proportional.

*Hevesy*¹⁸⁵⁾ lenkt die Aufmerksamkeit darauf, daß die Beweglichkeit der Ionen im Mittel von der gleichen Größenordnung ist wie die recht großer Teilchen, wie z. B. von Kolloiden oder Gasblasen. Da bei letzteren die Beweglichkeit proportional dem Potential des Kolloidteilchens ist, d. h. dem Verhältnis $\frac{\text{Ladung}}{\text{Radius}}$ und die gleiche Größe,

183) R. *Wegscheider*, Monatsh. 23 (1902), p. 604.

184) R. *Lorenz*, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 252; R. *Lorenz* u. J. *Posen*, Z. f. anorg. Ch. 94 (1916), p. 265; R. *Lorenz*, Z. f. anorg. Ch. 105 (1919), p. 175; Z. f. El. 26 (1920), p. 424.

185) G. v. *Hevesy*, Jahrb. f. Rad. u. El. 11 (1914), p. 419; 13 (1916), p. 271; Z. f. Kolloidchemie 21 (1917), p. 129.

wenn auch mit einem anderen Zahlenkoeffizienten, auch bei den Ionen auftritt, so nimmt er an, daß sich zur Erhaltung der Stabilität bei jedem Teilchen der gleiche Potentialwert (in Wasser ca. 70 Millivolt) einzustellen sucht, bei den Kolloidteilchen mit vorgegebener Größe durch Einstellung der Ladung, bei den Ionen mit vorgegebener Ladung dadurch, daß sich der richtige Radius durch Wasseranlagerung herstellt. Nur bei denjenigen organischen Ionen, die schon an und für sich zu groß sind (wie bei den von *Lorenz* betrachteten), kann der hiernach richtige Wert nicht erreicht werden, so daß ihre Beweglichkeit geringer ist, als erwartet. Er zeigt auch, daß bei anorganischen Ionen, die in verschiedener Wertigkeit auftreten, die Beweglichkeiten gleich sind. Jedenfalls ist aber, wie all diese Betrachtungen lehren, die Beweglichkeit (auf die Kraftereinheit bezogen) von einfachen mehrwertigen Ionen umgekehrt proportional der Wertigkeit, bei komplizierten von ihr nahe unabhängig.

*Walden*¹⁸⁶⁾ hat die Formel (82) für eine Reihe organischer Ionen geprüft und gut bestätigt gefunden, er schließt, daß diese daher nicht hydratisiert sind, und kann durch Anwendung von (82) auf Salze vom Typus NaCl die Hydratation berechnen; er findet für das Natrium $3\frac{1}{2}$ Mol Wasser.

*Born*¹⁸⁷⁾ hat den Umstand, daß das Alkalimetall mit dem kleinsten Atomvolumen (Li) sich am langsamsten bewegt, folgendermaßen gedeutet: Die Wassermolekeln sind Dipole, die ihre Achsen auf das Ion richten, aber infolge ihrer gegenseitigen Reibung etwas zurückbleiben, was eine bremsende, der inneren Reibung proportionale Kraft ergibt. Dieser Widerstand folgt der *Stokesschen* Formel mit einem „scheinbaren Radius“, der für große Kugeln gleich dem wirklichen ist (da dann die gewöhnliche Reibung überwiegt), dann zu einem Minimum geht und zuletzt mit abnehmendem wahren Radius, z. B. bei Li, wieder steigt (da bei den kleinen Ionen die Felder sehr intensiv sind).

Früher hatte *Sutherland*¹⁸⁸⁾ eine elektrische Reibung angenommen, die aus zwei Teilen bestehen sollte, einem von der gegenseitigen Einwirkung der Ionen herrührenden (der also dem sogleich zu besprechenden *Hertzeffekt* entspricht) und einem von der elektrischen Arbeit am Lösungsmittel herrührenden. Er konnte mit seiner Formel den Gang der Leitfähigkeit bei starken Elektrolyten gut erklären, wenn er vollständige Dissoziation annahm (vgl. Nr. 16), er erweiterte diese Annahme aber wohl unberechtigtweise auf *alle* Elektrolyte.

186) *P. Walden*, Z. f. El. 26 (1920), p. 65.

187) *M. Born*, Z. f. Phys. 1 (1920), p. 221; Z. f. El. 26 (1920), p. 401.

188) *W. Sutherland*, Phil. Mag (6) 14 (1907), p. 1.

P. Hertz¹⁸⁹⁾ hat den gegenseitigen Einfluß der Ionen auf die Leitfähigkeit bestimmt, indem er die Formeln für die Verteilung ansetzte und löste. Es ergibt sich mit zunehmender Konzentration eine Abnahme der Leitfähigkeit, die mit der Erfahrung (unter der Annahme $\alpha = 1$) recht gut stimmt, wenn man die Konstanten passend wählt, doch lassen sich diese noch nicht vorherberechnen.

d) Vermischte Probleme der Lösungstheorie.

20. Die Bruttoleitfähigkeit. Die Leitfähigkeit bei unvollkommener Dissoziation selbst ist eine ziemlich komplizierte Größe, da sie sowohl von der Dissoziation als auch von den Ionenbeweglichkeiten abhängt. Zahlreiche Messungen der Leitfähigkeit sind daher für direkte theoretische Betrachtungen nicht brauchbar. In Abhängigkeit von der Konzentration kann die Leitfähigkeit Maxima oder Minima zeigen¹⁹⁰⁾ (und zwar nach Walden stets erst ein Maximum, dann ein Minimum), was auf die entgegengesetzte Änderung von α und den Beweglichkeiten zurückzuführen ist. Doch nimmt bei genügender Verdünnung die Äquivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung stets zu, Komplikationen können durch Polymerisierung oder auch durch chemische Reaktionen mit dem Lösungsmittel hervorgerufen werden.¹⁹¹⁾ Für die Abhängigkeit von der Temperatur hat, wie erwähnt, schon Kohlrausch bequeme Rechenformeln gegeben. Da der Dissoziationsgrad mit steigender Temperatur meist abnimmt, die Beweglichkeit dagegen zunimmt, können auch bei steigender Temperatur Maxima auftreten, worauf Arrhenius¹⁹²⁾ hingewiesen hat. Er stellt die Temperaturabhängigkeit durch folgende dreikonstantige Formel dar: $A = Ae^{-Bt}(1 + \alpha t)$. In neuerer Zeit sind die Messungen bis zu ziemlich hohen Temperaturen ausgedehnt worden.¹⁹³⁾¹⁷⁸⁾ In der Nähe der kritischen Temperatur nimmt die Leitfähigkeit sehr stark

189) P. Hertz, Ann. d. Phys. 37 (1912), p. 1; K. Schellenberg, Ann. d. Phys. 47 (1915), p. 81; R. Lorenz, Z. f. anorg. Ch. 113 (1920), p. 135; R. Lorenz und P. Osswald, ebenda 114 (1920), p. 209.

190) Z. B. A. Saposchnikow, Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 697; 51 (1905), p. 609; P. Walden, Bull. Ac. St. Pétersb. 7, (1913), p. 1075; ferner ein Referat von A. Sachanow, Z. f. El. 20 (1914), p. 529.

191) B. D. Steele, D. Mac Intosh u. E. H. Archibald, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 150; L. Kahlenberg u. O. E. Ruhoff, J. Phys. Chem. 7 (1903), p. 254; P. Düllberg, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 129; S. Tijnstra Bz., Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 345.

192) S. Arrhenius, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 96.

193) F. Exner u. G. Goldschmiedt, Wied. Ann. 6 (1879), p. 73; P. Sack, Wied. Ann. 43 (1891), p. 212; A. A. Noyes u. W. D. Coolidge, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 323.

ab¹⁹⁴), um über denselben in den verschwindenden Wert für den Dampf überzugehen. Bei sehr tiefen Temperaturen geht die Leitfähigkeit asymptotisch zu Null, beim Durchschreiten des Schmelzpunktes zeigt sich in unterkühlten Flüssigkeiten keinerlei Unstetigkeit.¹⁷⁴)

*Ostwald*¹⁹⁵) hat empirisch eine Regel gefunden, welche zur Bestimmung der unbekanntenen Wertigkeiten von Ionen dienen kann; es ist nämlich die Leitfähigkeit bei einer bestimmten Verdünnung darstellbar durch $\Lambda = \Lambda_\infty - \nu_1 \nu_2 f$, wo f nur von der Verdünnung abhängt.

21. Methoden zur Bestimmung der Dissoziation. 1. Aus der Formel für die elektrische Leitfähigkeit (77) folgerte *Arrhenius*¹⁰¹) für den Dissoziationsgrad α , der das Verhältnis der zerfallenen zu den unzerfallenen Molekeln angibt

$$(83) \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Da die Beweglichkeiten bei mäßiger Verdünnung evtl. noch von der Konzentration abhängen, wurde diese Formel in

$$(83') \quad \alpha = \frac{\Lambda \eta}{\Lambda_\infty \eta_\infty} \quad (196)$$

korrigiert.

2. Gefrierpunkt- bzw. Siedepunktbestimmungen (Nr. 31, 32). Aus dem *van t'Hoff*schen Koeffizienten i folgt α nach der Formel $\alpha = \frac{i-1}{a-1}$ (a Zahl der aus 1 Molekel entstehenden Ionen). Leider ist bei großen Verdünnungen die Genauigkeit der Messung wesentlich geringer als bei der Leitfähigkeitsmethode.

3. Die Methode des Verteilungsgleichgewichtes: Jede Substanz verteilt sich zwischen zwei nicht mischbare Lösungsmittel mit einem konstanten Verteilungskoeffizienten (Nr. 35). Haben wir in dem einen Lösungsmittel keine Ionisation, so geht relativ desto mehr Substanz (Gesamtmenge der zerfallenen und der unzerfallenen) in das andere, je größer die Ionisation ist. Man bestimmt daher das Teilungsverhältnis der Gesamtmengen bei wachsenden Verdünnungen.¹⁹⁷)

194) *P. Walden* u. *M. Centnerszwer*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 513; *A. Hagenbach*, Ann. d. Phys. 5 (1901), p. 276.

195) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 97.

196) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 270; *W. Sutherland*, Phil. Mag. (6) 3 (1902), p. 161; *L. Pissarjewsky* u. *N. Lemcke*, Z. f. ph. Ch. 52 (1905), p. 479.

197) *A. Hantzsch* u. *F. Sebaldt*, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 258; die dort aus der Temperaturabhängigkeit gezogenen Schlüsse sind wohl nicht berechtigt. *V. Rothmund* u. *K. Drucker*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 827.

4. Berechnung aus der Löslichkeitsänderung, die durch den Zusatz eines anderen Stoffes mit gemeinsamem Ion hervorgerufen wird¹⁹⁸⁾ (Nr. 14 c).

5. Chemische Reaktionsgeschwindigkeiten, die proportional der Konzentration des zu untersuchenden Ions sind (z. B. Verseifung von Estern durch Säuren) (Nr. 24).

6. Direkte Bestimmung der Ionenmenge durch bequeme äußere Mittel, z. B. Farbtöne von Indikatoren.¹⁹⁹⁾

7. Aus den Potentialen von Ketten nach der *Nernstschen* Formel.²⁰⁰⁾

Die Methode Nr. 3 bestimmt direkt das Potential der unzersetzten Substanz, die Methoden 6 und 7 das der Ionen, die Methode 2 das des Lösungsmittels, welches mit dem des gelösten Stoffes nach Gleich. (10) zusammenhängt, während die Methoden 1 und 5 nicht direkt chemische Potentiale festlegen (da es sich nicht um Gleichgewichtsmessungen handelt) und Methode 4 das Potential der Ionen mit dem der undissoziierten Moleküle vergleicht.

22. Diffusion. a) *Nichtelektrolyte in Lösungen.* Die Diffusion in Lösungen war schon *Parrot*²⁰¹⁾ bekannt, wurde zuerst von *Graham*²⁰²⁾ ausführlich experimentell untersucht und von *Fick*²⁰³⁾ der strengen mathematischen Behandlung zugänglich gemacht, indem er aus der Analogie mit der Wärmeleitung die nach ihm benannte Gleichung aufstellte:

$$(84) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad \left(\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Sie ist die Kontinuitätsgleichung (Encykl. IV 15, Nr. 7)

$$(85) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div} C v \quad \text{mit} \quad v = \frac{D}{C} \operatorname{grad} C.$$

*Nernst*²⁰⁴⁾ hat die Ableitung dieser Gleichung geändert, indem er den osmotischen Druck einführte als die Kraft, die den gelösten Stoff im Sinn der Gleichung

198) Z. B. N. Dhar u. A. K. Datta, Z. f. El. 19 (1913), p. 407.

199) V. H. Veley, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 147; Trans. Chem. Soc. 91 (1907), p. 153; 93 (1908), p. 652, 2114; E. Salm, Z. f. ph. Ch. 63 (1908), p. 83.

200) Nr. (49 a), s. z. B. K. Drucker, Z. f. El. 19 (1913), p. 797.

201) G. F. Parrot, Gilb. Ann. 51 (1815), p. 300.

202) Th. Graham, Lieb. Ann. 77 (1851), p. 56, 129; 80 (1851), p. 197.

203) A. Fick, Pogg. Ann. 94 (1855), p. 59. Weitere ältere Literatur Ostwald, Lehrbuch.

204) W. Nernst, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 613. Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 17 (1905), p. 549; 19 (1906), p. 371; P. Debye, Ann. 408 a sowie eine kinetische Deutung von E. Riecke, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 564.

$$(86) \quad C v = k \text{ grad } \pi$$

antreibt, was für

$$(87) \quad \pi = RTC \quad k RT = D$$

mit (84) übereinstimmt. Äußere Kräfte treten einfach zu $\text{grad } \pi$ hinzu.

Die tiefste Erkenntnis der Diffusion gewinnen wir aber erst aus den Arbeiten *Einsteins* und *Smoluchowskis*²⁰⁵), die zeigten, daß die Zusammenfassung der *Brownschen* Bewegungen aller Einzelteilchen gerade zu der Gleichung (84) führt. Hierbei ist das Wesentliche, daß in genügend verdünnter Lösung für ein bestimmtes Teilchen die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Geschwindigkeit (*ohne äußere Kräfte*) in allen Richtungen gleich groß ist, unabhängig davon, wo die anderen Teilchen liegen. Daher ist die Anzahl der Teilchen, die in *einer* Richtung wandern, proportional C , der Überschub der Teilchen, die in einer Richtung wandern, über die in entgegengesetzter Richtung gehenden proportional $\text{grad } C$. Die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit eines einzelnen Teilchens hängt dabei weder von der Richtung noch von C ab.

Die Einführung des osmotischen Druckes darf nicht zu dem Mißverständnis führen, als ob er auf das einzelne Teilchen als wirkliche Kraft wirken würde. Der osmotische Druck ist nur ein anderer Ausdruck für die Gesamtwirkung der *Brownschen* Bewegung, und hat für ein einzelnes Teilchen keine Bedeutung. Seine Einführung hat folgenden Sinn: Denken wir uns in der Lösung ein Volumenelement durch halbdurchlässige bewegliche Wände abgegrenzt, so wirken auf diese Wände wirklich die Kräfte, wie sie in (87) formuliert sind; das Volumenelement würde sich also nach (86) bewegen, wenn die Wände dem Druck frei nachgeben können.

Die Benutzung des osmotischen Druckes setzt daher voraus, daß die Diffusion im Groben durch solche Wände nicht geändert würde.

Bei dieser statistischen Auffassung des Vorganges hat es auch einen Sinn, nach der Geschwindigkeit des „Kopfes“ der Diffusion zu fragen (die nach der Differentialgleichung unendlich wäre), d. h. nach der Zeit, die das *erste* Teilchen im Mittel braucht, um eine gegebene Entfernung zu erreichen.²⁰⁶)

Bezüglich der Diffusionskonstante hat *Euler*²⁰⁷) aus Versuchen gefunden, daß sie häufig (im gleichen Lösungsmittel) proportional

205) *A. Einstein*, Ann. d. Ph. 17 (1905), p. 549; *M. v. Smoluchowski*, Phys. Z. 17 (1916), p. 557, 585.

206) *Ph. Frank*, Phys. Z. 19 (1918), p. 516; *H. Bauer*, Phys. Z. 20 (1919), p. 339.

207) *H. Euler*, Wied. Ann. 63 (1897), p. 273.

der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht ist, *Herzog*²⁰⁸⁾ hat gezeigt, daß sie proportional der dritten Wurzel des Verhältnisses von Molekularvolumen und Dichte ist. Beim Wechsel des Lösungsmittels soll sie umgekehrt proportional der inneren Reibung sein, was sich aus der Anwendung der *Stokesschen* Formel auf die Molekularbewegung ableiten läßt.

b) *Elektrolyte*. *Nernst*²⁰⁴⁾ hat die gleichen Prinzipien auf Elektrolyte angewandt, wobei jedes Ion seine eigene Diffusionsgeschwindigkeit hat. Das würde zu einer Trennung der Ionen und damit zu einer elektrischen Kraft führen, welche das schnellere Ion zurückhält, das langsamere beschleunigt, bis gerade beide die gleiche Geschwindigkeit haben. Natürlich stellt sich dieser stationäre Zustand unmeßbar schnell ein.

Die Bewegungsgleichung der Ionen findet sich in Nr. 46. Führt man die Bedingung gleichschneller Wanderung beider Ionen ein und eliminiert die elektrische Kraft, so ergibt sich für ein binäres Salz mit gleichwertigen Ionen

$$(88) \quad \frac{1}{D} = \frac{1}{2RT} \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right).$$

Diese Gleichung ist gut bestätigt.

Bei nicht vollständiger Dissoziation ist auch der Anteil der undissoziierten Moleküle zu berücksichtigen.²⁰⁹⁾

In Salzgemischen wird die Auflösung der Gleichungen schwieriger, doch hat *Arrhenius* gezeigt, daß bei einem binären Salze die Diffusion des schnelleren Ions durch Zusatz eines Salzes, das auch das andere Ion enthält, beschleunigt wird.²¹⁰⁾

c) *In festen Körpern*. Auch in festen Körpern ist Diffusion vorhanden. *Colson* und *Campbell*²¹¹⁾ zeigten, daß Kohlenstoff sowie Oxy sulfide durch glühendes Eisen wandern können. *W. Spring*²¹²⁾ wies nach, daß Zylinder aus verschiedenem Metall aneinandergreißt bei

208) *R. O. Herzog*, Z. f. El. 16 (1910), p. 1003; *A. Einstein*, Ann. d. Phys. 17 (1905), p. 549; 19 (1906), p. 289; *P. Walden*, Z. f. El. 12 (1906), p. 77; 26 (1920), p. 65; *L. W. Öholm*, Z. f. ph. Ch. 50 (1904), p. 309.

209) Siehe z. B. *J. J. v. Laar*, Lehrb. d. Elektrochemie, p. 92.

210) *W. Nernst*, l. c.; *J. J. v. Laar*, l. c. p. 112 f.; *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 51.

211) *A. Colson*, Paris C. R. 93 (1881), p. 1074; 94 (1882), p. 26; *J. Violle*, Paris C. R. 94 (1882), p. 28; *E. D. Campbell*, Am. Chem. J. 18 (1896), p. 707.

212) *W. Spring*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 65; *W. C. Roberts Austen*, Phil. Trans. 187A (1896), p. 383; *E. Warburg*, Ann. d. Phys. 40 (1913), p. 327; *G. Schulze*, Ann. d. Phys. 40 (1913), p. 335.

höherer Temperatur verschweißen und ineinander diffundieren. Die ausführlichsten Versuche hat *Roberts-Austen* angestellt.

Ferner gehört die den Metallographen bekannte Tatsache hierher, daß Mischkristalle, die bei der allmählichen Abscheidung aus der Schmelze eine schichtenweise sich ändernde Konzentration aufweisen, diese bei genügend langsamen Arbeiten ausgleichen (Temperung). Hierbei ist bemerkenswert, bei wie tiefen Temperaturen die Diffusion noch merklich ist, um dann bei einer relativ kleinen Temperaturerniedrigung praktisch zu verschwinden.²¹³⁾ *Masing* hat die elektrische Widerstandsänderung eines aus abwechselnden Schichten zweier Metalle bestehenden Leiters bei allmählicher Vermischung verfolgt.²¹⁴⁾ Endlich hat *Hevesy* die Methode der radioaktiven Indikatoren angewandt.^{214a)}

Die Möglichkeit der Diffusion folgt auch aus der Ionenleitung in Kristallen. Da in festen Lösungen die gleichen thermodynamischen Gesetze gelten wie in flüssigen, also auch der gleiche osmotische Druck herrscht, liegt die Langsamkeit der Diffusion nur an der Größe der inneren Reibung, die aber mit steigender Temperatur rasch abnimmt.

23. Hydrate in Lösungen.²¹⁵⁾ Vor Aufstellung der *van t'Hoff*-schen Lösungstheorie waren sehr häufig stöchiometrisch definierte chemische Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem angenommen worden. Unmittelbar nach *van t'Hoffs* Veröffentlichung hielt man oft das Auftreten solcher Verbindungen für unvereinbar mit dessen Anschauungen, erst später wurde man sich allgemein darüber klar, daß die Theorie nur die Unabhängigkeit der gelösten Moleküle in ihrer Bewegung untereinander fordert, während über die Mitnahme von Lösungsmittel nichts ausgesagt wird. Die Annahme von Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem gewinnt wieder Boden, doch meist in der Form, daß eine mit zunehmender Entfernung vom gelösten Molekül lockerer werdende Vereinigung, nicht aber eine stöchiometrisch definierte Verbindung angenommen wird.

Die Methoden der Untersuchung stützen sich auf folgende Erscheinungen:

213) Siehe besonders z. B. *G. Tammann*, Z. f. anorg. Ch. 107 (1919), z. B. p. 60, 67, 151, 195, 197 ff.

214) *G. Masing*, Z. f. anorg. Ch. 62 (1909), p. 265.

214a) *G. v. Hevesy*, Z. f. Phys. 2 (1920), p. 148.

215) Vgl. die Zusammenfassungen von *E. W. Washburn*, Jahrb. f. Rad. u. El. 5 (1908), p. 493; 6 (1909), p. 69; *E. Baur*, Von den Hydraten in wässriger Lösung, Stuttgart 1903 (Sammlung Ahrens VIII); *N. Dhar*, Z. f. El. 20 (1914), p. 57 mit Nachträgen von *K. Drucker*.

I. Auf Abweichungen der in Nr. 29—32 besprochenen Erscheinungen bei konzentrierten Lösungen vom *van t'Hoff'schen* Gesetz, die alle auf die Abweichungen des Potentials der Flüssigkeit von der Form (56) $\mu^0 + RT \lg(1 - x)$ zurückzuführen sind. Sie werden so gedeutet, daß die Zahl der Flüssigkeitsmolekeln um die Zahl der hydratisierten zu verkleinern, also x zu vergrößern ist. Diese besonders von *H. C. Jones* und seinen Schülern²¹⁶⁾ angestellten Untersuchungen setzen aber voraus, daß die Gesetze der verdünnten Lösungen bei beliebiger Konzentration noch gelten. Jeder auf diese Abweichungen sich stützende Schluß muß irgendein Gesetz für „vollkommene“ konzentrierte Lösungen voraussetzen, z. B. das von *Dolezalek* und *Lewis* (Nr. 11), wie es *Washburn*²¹⁵⁾ tut.

II. Auf den Aussalzeffekt, eine Löslichkeitsverminderung durch zugesetztes indifferentes Salz, der als Verminderung des Wassers, das zur Auflösung zur Verfügung steht, gedeutet wird²¹⁷⁾, aber auch auf Wirkung des Binnendruckes (Nr. 11) oder gegenseitiger Einwirkung des Gelösten geschoben wird.²¹⁸⁾ Jetzt wird man die Nr. 16 angeführten Umstände, die einen direkten Einfluß der Ionen auf das Potential des gelösten Stoffes bedeuten, als maßgebend ansehen.

III. Darauf, daß die Löslichkeits-Temperaturkurve mit dem festen Hydrat als Bodenkörper eine desto flachere Form zeigt, je stärker das Hydrat in Lösung dissoziiert ist (Nr. 38).

IV. Auf die Abweichungen physikalischer Eigenschaften von der Mischungsregel.²¹⁹⁾ Die Kurven, welche Dichte, Wärmeausdehnung, Viskosität als Funktion der Zusammensetzung geben, weisen oft Maxima oder Minima auf, die durch das Auftreten von Verbindungen erklärt werden. Knicke sind meist durch experimentelle Fehler vorgetäuscht.

Die spezifische Wärme von Lösungen (vgl. Nr. 11) ist oft kleiner als die Summe bei beiden Bestandteilen, was schon *Berthelot* auf Bindung eines Teils des Wassers zurückgeführt hatte.²²⁰⁾

V. Farbänderungen²²¹⁾ an Cu- und Co-Salzen durch Zusatz in-

216) *H. C. Jones*, Publ. Carn. Inst. Nr. 60 und zahlreiche Arbeiten im J. Am. Chem. Soc., s. ferner *C. Poma*, Z. f. ph. Ch. 87 (1914), p. 196; 88 (1914), p. 671.

217) *V. Rothmund*, Z. f. ph. Ch. 33 (1900), p. 413.

218) *H. Euler*, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 360; *G. Geffken*, Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 287; *M. Levin*, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 530.

219) Literatur s. bei *Washburn*, l. c.

220) *D. Berthelot*, Mech. chimique I, p. 508, II, p. 174 (Paris 1879).

221) *P. Vaillant*, Ann. chim. phys. (7) 28 (1903), p. 213; *G. N. Lewis*, Z. f. ph. Ch. 52 (1905), p. 224; 56 (1906), p. 223; *V. Kohlschütter*, Ber. d. D. chem. Ges. 37 (1904), p. 1168; ferner Referat über eigene Arbeiten mit Literaturangaben *H. C. Jones*, Z. f. El. 20 (1914), p. 552.

differenter Salze, die eine spezifische Wirksamkeit ausüben, welche als Änderung des Wasserpotentials gedeutet wird. Diese läuft parallel der in I. besprochenen.

VI. Auf Bestimmungen des Teilchenradius. Soweit diese auf der Beweglichkeit der Ionen beruhen, sind sie in Nr. 19 besprochen. *Einstein*²²²⁾ gibt eine Formel, die die Viskosität einer Lösung mit dem Volumen der gelösten Moleküle verknüpft, und findet bei Zucker, daß das hydratisierte Zuckermolekül das vierfache Volumen desselben Moleküls im festen Zustand einnimmt.

VII. Auf die direkte Messung der mitgeführten Wassermengen durch Überführungsbestimmungen (Nr. 18).

VIII. Auf chemische Gründe. Die *Wernersche Theorie*²²³⁾ verlangt in Analogie mit Ammoniakverbindungen eine Bindung von (meist 6) Wassermolekülen an die Metallatome, wodurch das negative Radikal in die zweite Sphäre gedrängt und „ionogen“ gebunden wird. Auch *Abegg*, *Bodländer*²²⁴⁾ und *Euler*²¹⁹⁾ führen chemische Gründe für die Hydratisierung an.

24. Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen.³²⁾ Für homogene Flüssigkeiten liegt ein sehr großes Material an Messungen vor, so gehört ein großer Teil der früher Nr. 6 zitierten Arbeiten hierher.

Wie bei den Gleichgewichten schon bemerkt wurde, zeigen auch hier die Versuche von *Berthelot* und *L. Péan de St. Gilles*⁹⁸⁾ Anschluß an die Theorie in einem Gebiet, wo man die Gültigkeit der Gesetze verdünnter Lösungen nicht mehr erwarten sollte.

Die Theorie ist noch wenig entwickelt. *Smoluchowski*²²⁵⁾ hat gezeigt, daß es in einer Lösung von der Konzentration C_1 der Teilchen 1 und C_2 der Teilchen 2 in der Sekunde

$$(90) \quad C_1 C_2 (D_1 + D_2) N^2 4\pi a$$

mal vorkommt, daß ein Teilchen 1 sich einem Teilchen 2 auf die Entfernung a nähert, wo D der Diffusionskoeffizient ist, der bei großen Teilchen, für welche die *Stokessche Formel* gilt, nach (82) und (86) gleich $\frac{kT}{6\pi\eta r}$ ist. In Übereinstimmung damit stünde, daß *Schilow* und *Pudofkin*²²⁶⁾ die Reaktionsgeschwindigkeit proportional $\frac{1}{\eta}$ fanden. Meist

222) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. 19 (1906), p. 289.

223) *A. Werner*, Z. f. anorg. Ch. 3 (1893), p. 294. Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie, Braunschweig (2. Aufl. 1913).

224) *R. Abegg* u. *G. Bodländer*, Z. f. anorg. Ch. 20 (1899), p. 453.

225) *M. v. Smoluchowski*, Z. f. ph. Ch. 92 (1918), p. 129; s. auch *M. Trautz*, Z. f. anorg. Ch. 106 (1919), p. 149.

226) *N. Schilow* u. *A. Pudofkin*, Z. f. El. 16 (1910), p. 125; *G. Buchböck*, Z. f. ph. Ch. 23 (1897), p. 123; 34 (1900), p. 229.

wird aber dies durch den anderweitigen Einfluß des Mediums verdeckt.

Nun entsteht wieder die Frage, welcher Bruchteil dieser „Zusammenstöße“ wirksam ist (vgl. Nr. 9).

Für den Reaktionsverlauf von Ionen meßbarer Konzentration untereinander hat bisher nie eine merkliche Zeitdauer festgestellt werden können²²⁷), so daß wir annehmen können, daß in diesem Fall praktisch alle Stöße zur Vereinigung führen. So hat sich die allgemeine Anschauung gebildet, daß *Ionenreaktionen stets unendlich schnell verlaufen*. Haben wir aber nur eine sehr kleine Ionenkonzentration, so kann der Umsatz doch endliche Zeit dauern. Andererseits behauptet die Ionentheorie durchaus nicht, daß dies nur für Ionenreaktionen zutrifft, es könnten auch andere Reaktionen ähnliche Geschwindigkeiten haben²²⁸), wenn die „Aktivierungswärme“ genügend klein ist. Daraus folgt, daß es nicht berechtigt wäre, aus einer solchen Tatsache mit *Kahlenberg*²²⁹) Einwände gegen die Ionentheorie zu erheben. Übrigens wird auch die Richtigkeit der experimentellen Befunde *Kahlenbergs* bestritten.²³⁰)

Andererseits sind Fälle bekannt, daß die Anlagerung von Ionen an neutrale Teilchen Zeit braucht.²³¹)²³²)

Das gleiche gilt für den Zerfall komplexer Ionen (vgl. Nr. 58 b, chemische Polarisation).

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k läßt sich meist durch die Formel von *Arrhenius*⁴⁷) $\ln k = -\frac{q}{RT} + B$ gut darstellen; *Halban*²³³) hat hervorgehoben, daß monomolekulare Reaktionen im allgemeinen größeres q haben als polymolekulare.

Mit steigendem Druck findet sich sowohl Ab- wie Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.²³⁴)

227) Z. B. C. *Benedicks*, Z. f. ph. Ch. 70 (1910), p. 12; G. *Kornfeld*, Monatshefte 36 (1915), p. 941.

228) S. z. B. *M. Le Blanc*, Lehrb. d. Elektrochemie, 6. Aufl., p. 127; *F. Haber*^{40a}).

229) *L. Kahlenberg*, J. Phys. Chem. 6 (1902), p. 1; *J. L. Sammis*, ebenda 10 (1906), p. 593; *C. B. Gates*, ebenda 15 (1911), p. 97.

230) *H. C. Allen*, Kansas Un. Sc. Bull. 1905; *H. P. Cady* u. *H. O. Lichtenwalter*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 1434.

231) Siehe z. B. *A. Thiel*, Ber. d. D. chem. Ges. 46 (1913), p. 241, 867; *A. Thiel* u. *R. Strohecker*, ebenda 47 (1914), p. 1061.

232) *D. Vorländer* u. *W. Strube*, ebenda 46 (1913), p. 172; *D. Vorländer*, ebenda, p. 181; *L. Pusch*, Z. f. El. 22 (1916), p. 206, 293; *A. Thiel*, ebenda, p. 423.

233) *A. v. Halban*, Ber. d. D. chem. Ges. 41 (1908), p. 2417; Z. f. ph. Ch. 67 (1909), p. 129.

234) Zuerst festgestellt durch *W. Röntgen*, Wied. Ann. 45 (1892), p. 98. Weitere Literatur bei *E. Cohen* u. *W. Schut*, Piezochemie, Leipzig 1919.

Nun wird oft die Geschwindigkeit einer Reaktion durch fremde Stoffe, die sich mit den umgesetzten Stoffen nicht in stöchiometrischem Verhältnis umsetzen, stark beeinflusst. Eine solche Beeinflussung nennt man *Katalyse*. (Diese Definition stammt von *Bredig*, der Name von *Berzelius*; ein großer Teil der Klarstellung von *Ostwald*).²³⁵⁾

Eine besondere Klasse dieser Wirkung ist der *Einfluß des Lösungsmittels*, der zuerst ausführlich von *Menschutkin*, dann von zahlreichen anderen Forschern untersucht wurde, ohne geklärt worden zu sein.²³⁶⁾

Van t'Hoff hat angegeben, wie man den Gleichgewichtsverschiebenden Einfluß des Mediums von der Wirkung trennen kann, die auf Reaktion und Gegenreaktion gleich stark wirkt, indem man durch die Löslichkeit dividiert, doch hat *Halban* gezeigt, daß dies nicht eindeutig ist und nichts vereinfacht.²³⁷⁾

Zur Erklärung dieses Einflusses liegen zwei Möglichkeiten vor: Es können sich Verbindungen mit dem Medium als Zwischenprodukte bilden, oder es kann auch ein direkter Einfluß des Mediums auf *A* vorliegen in der Art, wie Wasser die Dissoziationswärme verkleinert.¹⁴⁵⁾

Von den eigentlichen Katalysen²³⁸⁾ ist eine der wichtigsten die durch H^+ -Ionen, wie sie z. B. bei der Esterbildung auftritt. Anfangs schien es, als ob die katalytische Wirkung der Konzentration der H^+ -Ionen streng proportional wäre. Genauere Untersuchungen²³⁹⁾ zeigten aber, daß dies weder bei den aus der *Ostwald*-schen Gleichung oder der Leitfähigkeit bei Änderung der Säurekonzentration zu erwartenden Werten der H^+ -Konzentration galt, noch beim Zusatz eines Neutralsalzes, welches stets die Wirkung erhöht, wenn es nicht das Säureanion enthält.

235) Für die historische Entwicklung sehe man *G. Woker*, Die Katalyse, Bd. 1, Stuttgart 1910.

236) *N. Menschutkin*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 611; 6 (1890), p. 41; *O. Dimroth*, Lieb. Ann. 335 (1904), p. 1; 377 (1910), p. 127; *St. Bugarszky*, Z. f. ph. Ch. 71 (1910), p. 705; *J. H. van t'Hoff*, Vorlesungen über phys. Chem., Braunschweig 1901, I, p. 214 ff.

237) *H. v. Halban*, Z. f. ph. Ch. 84 (1913), p. 129.

238) Zusammenfassend *W. Ostwald*, Z. f. El. 7 (1901), p. 995; *E. Abel*, Z. f. El. 19 (1913), p. 933 (dort sehr viel Literatur); *G. Woker*, Die Katalyse, Stuttgart 1910 u. 1915; *P. Sabatier*, Die Katalyse, Leipzig 1914 (hauptsächlich eigene Arbeiten).

239) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 236; *H. Goldschmidt* u. *O. Udby*, Z. f. ph. Ch. 60 (1907), p. 728 (die in dieser Arbeit abgeleiteten Formeln scheinen mir nicht korrekt); 70 (1910), p. 627; *H. Goldschmidt* u. *A. Thuesen*, Z. f. ph. Ch. 81 (1913), p. 30, *W. S. Millar*, Z. f. ph. Ch. 85 (1913), p. 129; *H. Braune*, ebenda p. 170; weitere Literatur bei *E. Abel*, Anm. 238.

Beide Resultate führten zu der Annahme, daß auch den unzersetzten Salz- und Säuremolekülen eine katalytische Wirkung zukommt, so daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit in der Form darstellt:

$$k = k_0 + k_H C_{H^+} + k_M C_M.$$

*Sneathlage*²⁴⁰⁾ glaubte nun beweisen zu können, daß $\frac{k_M}{k_H}$ eine für die katalysierende Säure charakteristische Zahl unabhängig von der Reaktion sei und mit der Stärke der Säure selbst wachse. Bei Salzsäure in Wasser ergibt sich die Wirkung sogar proportional der Bruttokonzentration ($k_M = k_H$) also unabhängig vom berechneten Dissoziationsgrad. Diese Umstände führten *Sneathlage* zur Leugnung der Dissoziationshypothese.

Doch scheint die neuere Auffassung der starken Elektrolyte die Schwierigkeiten zu heben, da nach ihr die bisher berechneten Dissoziationsgrade nicht die wahren sind. Überschlagsrechnungen von *Bjerrum*¹⁴³⁾ sprechen dafür, daß die Katalyse der wahren H^+ -Ionenkonzentration gut proportional ist, so daß man keine Wirkung der undissoziierten Moleküle anzunehmen braucht.

In ähnlicher Weise wie H^+ verhält sich auch OH^- .

Während aber die bisher genannten Katalysatoren auf zahlreiche Reaktionen wirken, gibt es auch Fälle, wo spezifische Wirkungen vorliegen. So hat *Fajans*²⁴¹⁾ gezeigt, daß optisch aktive Stoffe die Reaktionsgeschwindigkeit zweier entgegengesetzt drehender Isomeren verschieden beeinflussen.

Außer den bisher besprochenen „positiven“ Katalysatoren gibt es auch „negative“, die die Geschwindigkeit herabsetzen; ihre Wirkung wird auf Vernichtung sonst anwesender positiver zurückgeführt.²⁴²⁾

Als Erklärung für die Wirkung dieser Stoffe gewinnt die Ansicht immer mehr Boden, daß der Katalysator mit den reagierenden Stoffen Zwischenprodukte bildet und auf dem neuen Weg die Geschwindigkeit größer ist.²⁴³⁾

Der strenge Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung ist zwar nicht sehr oft erbracht (für die Esterbildung unter dem Einfluß von

240) *H. C. S. Sneathlage*, Z. f. ph. Ch. 85 (1913), p. 211; 90 (1915), p. 1, 139.

241) *K. Fajans*, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 25.

242) *S. L. Bigelow*, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 493; *A. Titoff*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 641; *H. Lachs*, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 291.

243) Zuerst *Clément* u. *Désormes*, Ann. chim. phys. 59 (1806), p. 329. Sie wird auch von *Abel* und besonders *Sabatier*, Ann. 238, vertreten.

H^+ hat *Goldschmidt* die Bildung von $H^+C_2H_5OH$ angenommen), sie gilt heute aber als sehr wahrscheinlich.²⁴⁴⁾

Es kann auch vorkommen, daß der Katalysator einer der Ausgangsstoffe selbst ist oder im Verlauf der Reaktion entsteht (Autokatalyse).²⁴⁵⁾ Im ersten Fall nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schneller mit der Zeit ab als gewöhnlich, im zweiten Fall ist sie anfangs, wo der katalytische Stoff nicht in merklicher Menge vorhanden ist, sehr klein, um dann sehr schnell, oft scheinbar plötzlich, zuzunehmen. Dieses Verhalten ist schon lange bekannt, es tritt z. B. beim Auflösen der Metalle in HNO_3 ein, wobei HNO_2 katalysiert.

IV. Heterogene Gleichgewichte.²⁴⁶⁾

a) Systeme mit einer Komponente.

25. Allgemeines Verhalten. a) *Eine Phase.* Bei einer einzigen Phase haben wir *zwei Freiheitsgrade*, können also zwei Bestimmungsstücke, z. B. p und T oder p und V oder V und T frei wählen, das dritte dieser Stücke ist dann durch die Zustandsgleichung bestimmt, ebenso sind alle Bildungen von Doppelmolekülen usw. nach den Gesetzen der Nr. 12 zu berechnen.

b) *Zwei Phasen.* Hier ist *ein Freiheitsgrad* vorhanden (univariantes System), wir können p oder T oder V vorgeben, alles andere ist dann bestimmt. Man pflegt das graphisch durch Kurven (p, T -Kurve, p, V -Kurve, V, T -Kurve, häufig die erste, z. B. Fig. 1) darzustellen.

Nimmt man beliebige p, T -Werte, so werden sie im allgemeinen nicht auf der Umwandlungskurve liegen, es ist also nur eine be-

244) Siehe die in Anm. 239 erwähnten Arbeiten von *Goldschmidt*, dann zahlreiche Untersuchungen von *J. Stieglitz* und seinen Schülern einerseits, *S. Acree* und seinen Schülern andererseits im J. Am. Chem. Soc., etwa 1908—1914, ferner von *A. Kailan*, Monatsh. f. Chem., von 1908 an.

245) Formeln bei *W. Ostwald*, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl. Leipzig 1896, II., p. 263 f.; *E. Millon*, Ann. Chim. Phys. (3) 6 (1842), p. 73; *P. Henry*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 96; *U. Collan*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 130; *N. Schilow*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 641; 46 (1903), p. 777; *F. Meinecke*, Diss. Leipzig 1905; *H. v. Halban* u. *A. Kirsch*, Z. f. ph. Ch. 82 (1913), p. 325; *H. v. Halban* u. *W. Hecht*, Z. f. El. 24 (1918), p. 65.

246) Die Ableitung der Phasenregel Encykl. V 3, Nr. 26, s. auch V 10, Nr. 1, Neuere Fragen *R. Wegscheider*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 89, 93, 376; 45 (1903), p. 496, 697; 47 (1904), p. 740; 49 (1904), p. 229; 50 (1904), p. 357; 52 (1905), p. 171; *A. Byk*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 465; 47 (1904), p. 223; 49 (1904), p. 233; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 113; 49 (1904), p. 232; *J. J. van Laar*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 741; 47 (1904), p. 228; *J. D. van der Waals*, Lehrbuch, II. Bd. 1912, p. 27 ff., 44 ff.

stimmte Phase möglich. Man befindet sich in der graphischen Darstellung im Gebiet einer Phase. Erreicht man bei einer Veränderung der Koordinaten die Grenzkurve, so tritt auch die zweite Phase auf.

Hält man nun T unter Koexistenz beider Phasen konstant, so ändert sich auch p nicht, man bleibt im selben Punkt der Kurve so lange, bis eine Phase verschwindet; bei Wärmezufuhr oder Volumenänderung ändern sich nur die Massen der Phasen. (Vollständiges heterogenes Gleichgewicht nach *Roozeboom*; es liegt stets vor, wenn die Zahl der Phasen die der Komponenten um 1 übertrifft.) Erst wenn eine Phase vollständig verschwunden ist, bewirkt eine weitere Wärmezufuhr (Volumenänderung) eine Änderung von $T(p)$, man verläßt die Grenzkurve und tritt in das Gebiet der übrig gebliebenen Phase.

Eine solche Grenzkurve scheidet also das Gebiet zweier Phasen, sie kann ins Unendliche gehen, kann aber auch durch das Auftreten einer neuen Phase (Tripelpunkt, siehe d)) begrenzt sein, kann endlich in einem „kritischen Punkt“ enden, wo die beiden Phasen identisch werden.

c) *Überschreitungserscheinungen.* Bei vorsichtiger Vornahme der Veränderung gelingt es, die Grenzkurve zu überschreiten, ohne daß die zweite Phase sofort auftritt; diese Erscheinung ist schon lange bekannt. Setzt man eine Spur²⁴⁷⁾ der zu erwartenden Phase zu („impfen“), so wird dadurch die Verzögerung aufgehoben. Bei genügender Überschreitung erfolgt das Auftreten der neuen Phase meist von selbst und zwar in der Form von „Keimen“, von denen aus dann die Umwandlung wie beim „Impfen“ regelmäßig fortschreitet. *Ostwald*²⁴⁸⁾ hielt es für sehr wahrscheinlich, daß im ersteren Gebiet, dem „metastabilen“ Gebiet, niemals, im zweiten, dem „labilen“, stets von selbst die Umwandlung eintritt. Doch haben neuere Untersuchungen²⁴⁹⁾ gezeigt, daß allgemein das Auftreten der Keime nur durch Wahrscheinlichkeitstheoretische Gesichtspunkte geregelt wird, im metastabilen Gebiet wird die mittlere Zeit für ihr erstes Auftreten sehr groß. Hierbei zeigen sich merkwürdige Einflüsse der Oberfläche, auch ganz fremde Körper können anregend wirken. Mechanische Mittel befördern

247) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 22 (1897), p. 289.

248) *W. Ostwald*, Lehrbuch, 2. Aufl. Bd. II₂, p. 349, 432.

249) Entsprechend kinetischen Vorstellungen *L. Pfandler*, Wien. Ber. 72 (1875), p. 61; 73 (1876), p. 707; *L. C. de Coppet*, Ann. Chim. Phys. (5) 6 (1875), p. 275; (8) 10 (1907), p. 457; *N. Stücker*, Wien. Ber. 114 IIa (1905), p. 1389; *P. Othmer*, Z. f. anorg. Ch. 91 (1915), p. 209; *G. Kornfeld*, Monatshefte 37 (1916), p. 609. Ansätze zu einer Theorie *M. v. Smoluchowski*, Ann. d. Phys. 25 (1908), p. 205; *W. J. Jones* u. *J. R. Partington*, Z. f. ph. Ch. 88 (1914), p. 291.

den Eintritt der Umwandlung ebenfalls; so wurde die Stärke des Stoßes gemessen²⁵⁰⁾, der unterkühlte Flüssigkeiten zur Kristallisation bringt. Diese Stärke nimmt bei abnehmender Unterkühlung schnell zu.

Die Überschreitungerscheinungen lassen sich nur beim Übergang aus dem festen in den flüssigen oder gasförmigen Zustand nicht realisieren.²⁵¹⁾

Bei Umwandlungen solcher Körper, bei welchen mehr als zwei Phasen möglich sind, soll der Prozeß nach *Ostwald*²⁵²⁾ nicht direkt von der unbeständigsten zur beständigsten führen, sondern es sollen der Reihe nach auch alle Zwischenstoffe auftreten (z. B. übersättigter H_2O -Dampf unter $0^0 \rightarrow$ unterkühltes Wasser \rightarrow Eis).

Zahlreiche Körper kommen in verschiedenen, „allotropen“ Modifikationen vor. Hierbei kann zwischen den beiden Phasen eine stabile Grenzkurve der vorherbetrachteten Art liegen. Solche nennt man nach *Lehmann*²⁵³⁾ enantiotrop. Es kann aber auch die eine Phase nirgends stabil und nur beim Übergang aus einem Zustand in den anderen als Zwischenzustand erreicht²⁵²⁾ und infolge zu geringer Umwandlungsgeschwindigkeit bemerkbar werden. Solche Stoffe heißen monotrop²⁵³⁾, weil sie nur von einer Seite her erreichbar sind.

d) *Tripelpunkt. Allgemeines über Lage der Grenzkurven im p, T -Diagramm.* Bei drei Phasen bleibt keine Freiheit übrig, sie sind nur bei einem Punkt ko-existent, dem Tripelpunkt. Über diesen siehe Encykl. V 3, Nr. 25.

Die Neigungen der dort zusammentreffenden Grenzkurven hängen von den Umwandlungswärmen und Volumenänderungen ab. Da für Verdampfung δQ und δV stets > 0 , liegt nach (13) das Gasgebiet stets rechts unten (Fig. 1). Ferner ist die Volumenänderung bei der Verdampfung δV_{LG} stets groß gegen δV_{SL} , die Volumenänderung beim Schmelzen, und daher

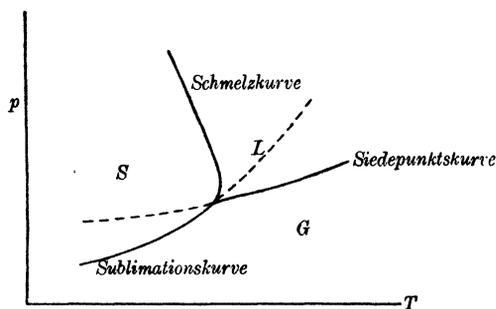


Fig. 1.

250) S. W. Young, J. Am. Chem. Soc. 33 (1911), p. 148.

251) Während des Schmelzens gelingt es allerdings, durch starke Wärmezufuhr eine Überhitzung des Kristalls zu erreichen, nicht aber sie dauernd aufrecht zu erhalten wie die Unterkühlung einer Flüssigkeit. Vgl. G. Tammann, Z. f. ph. Ch. 68 (1910), p. 257; A. L. Day u. E. T. Allen, Z. f. ph. Ch. 54 (1906), p. 1; H. Leitmeier, Z. f. anorg. Ch. 81 (1913), p. 209. Vielleicht handelt es sich auch in den Anm. 358 erwähnten Erscheinungen um Überschreitungseffekte.

252) W. Ostwald, Lehrbuch II₂, p. 445.

253) O. Lehmann, Molekularphysik, Braunschweig 1888.

$\left(\frac{\delta Q}{\delta V}\right)_{SL} \gg \left(\frac{\delta Q}{\delta V}\right)_{LG}$, wenn nicht die Verdampfungswärme sehr groß gegen die Schmelzwärme ist. Somit verläuft die Schmelzkurve steiler als die Verdampfungskurve.

Man sieht auch leicht, daß die flüssige Phase rechts von der festen liegt, solange die Schmelzwärme positiv ist.

Wir fragen nun, wie sich ein System im Tripelpunkt bei Wärmezufuhr bei konstantem Volumen oder Volumenänderung verhält.

A) Bei Wärmezufuhr: Eine der drei Phasen hat im Tripelpunkt ein Temperatur $\begin{matrix} \text{maximum} \\ \text{minimum} \end{matrix}$. Sie wird bei Wärme $\begin{matrix} \text{entzug} \\ \text{zufuhr} \end{matrix}$ aus den beiden anderen entstehen, beim entgegengesetzten Prozeß sich in sie verwandeln. Solange alle drei Phasen noch vorhanden sind, bleibt p, V, T konstant. Sind nur mehr zwei da, so wird (bei unverändertem p und T) eine in die andere übergehen.

B) Bei Volumenänderung: Hier liegen die Verhältnisse analog, nur gibt es bei Vorhandensein der Gasphase keine Phase mit Druckmaximum (wenn der obenerwähnte Fall ausgeschlossen wird, daß die Verdampfungswärme sehr groß ist). Die Phase mit Druckminimum wandelt sich bei Volumenvergrößerung in die beiden anderen um. Sind nur mehr zwei Phasen da, so geht man bei adiabatischem Arbeiten auf der entsprechenden Grenzkurve weiter, bis eine Phase verbraucht ist, während man beim isothermen Prozeß bei den Werten des Tripelpunktes bleibt, bis nur mehr eine Phase übrig bleibt.

Das Mengenverhältnis, in dem die beiden Phasen aus der dritten im Tripelpunkt entstehen, hängt von den Werten δQ und δV ab.

Jedenfalls liegt stets zwischen zwei stabilen Kurvenstücken die metastabile Verlängerung der dritten Kurve (vgl. Fig. 5, Encykl. V 3, Nr. 25). Aus dieser Figur und dem Zusammenhang (Nr. 27) zwischen Potential und Gasdruck ist zu ersehen, daß die instabile Form stets den höheren Dampfdruck hat, also z. B. die unterkühlte Flüssigkeit einen höheren als der Kristall. Da sich die Kurven im Tripelpunkt schneiden, und in ihm die Dampfdruckkurve des instabilen Zustandes bei Temperaturerhöhung ins stabile Gebiet übergeht, muß sie das kleinere $\frac{dp}{dT}$ haben.

Gibt es mehrere feste Modifikationen, so besitzen nicht mehr alle Phasen gegenseitig direkte stabile Grenzkurven. Wohl aber kann man infolge der langsamen Umwandlungsgeschwindigkeit oft die Phasen in metastabiles Gebiet bringen und so zu metastabilen Schmelzkurven und Tripelpunkten gelangen. So kann man metastabiles Schmelzen von rhombischem Schwefel erzielen. Im zugehörigen metastabilen

Tripelpunkt sind rhombischer, flüssiger und dampfförmiger Schwefel gegenseitig stabil, dagegen in bezug auf monoklinen unstabil.

Bei monotropen Stoffen liegt die Dampfdruckkurve der metastabilen Form dauernd über der der stabilen festen und flüssigen und weiter links. Daraus folgt, daß der Tripelpunkt: instabile Form, flüssige und gasförmige Phase tiefer liegen muß als bei der stabilen Form. Er ist infolge geringer Umwandlungsgeschwindigkeit oft erreichbar. *Ostwald*²⁵⁴) und *Schaum*²⁵⁵) nehmen an, daß die Dampfdruckkurve der instabilen Form den metastabilen Teil der Dampfdruckkurve der stabilen Form oberhalb der Kurve der Schmelze schneidet, so daß ein infolge vorher eintretenden Schmelzens unerreichbarer Umwandlungspunkt vorliegt (Fig. 2).

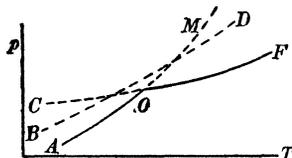


Fig. 2.

AOM Dampfdruckkurve der stabilen Phase; *BMD* Dampfdruckkurve der metastabilen Phase; *COF* Dampfdruckkurve der flüssigen Phase; *O* Schmelzpunkt; *M* metastabiler Umwandlungspunkt.

26. Allotrope Umwandlungen und Schmelzen. a) *Allotrope Umwandlungen.* Die Grenzkurve im p, T Diagramm pflegt sehr steil zu verlaufen (da in (13) $|\delta Q| \gg |\delta V|$), so daß einer großen Druckänderung nur eine kleine Temperaturänderung entspricht. Man kann daher von einer „Umwandlungstemperatur bei gewöhnlichem Druck“ sprechen, oberhalb welcher die eine, unterhalb welcher die andere Form stabil ist. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist im allgemeinen klein, so daß Überschreitungen leicht möglich sind²⁵⁶); Zugabe der stabilen Phase beschleunigt manchmal die Verwandlung.

Für den Umwandlungspunkt gilt

$$(91) \quad \mu_1 = \mu_2$$

oder nach dem *Nernstschen* Theorem²⁵⁷):

$$(91') \quad U_1 - U_2 = T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T [(\gamma_p)_1 - (\gamma_p)_2] dT + p(V_2 - V_1).$$

b) *Schmelzen.* Die reinen Körper treten gewöhnlich nur in einer isotropen flüssigen Phase auf. Doch haben *Reinitzer*²⁵⁸) und besonders

254) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 22 (1897), p. 313.

255) *K. Schaum*, Lieb. Ann. 300 (1898), p. 215.

256) Siehe besonders zahlreiche Untersuchungen von *E. Cohen* mit seinen Schülern, Z. f. ph. Ch. von Bd. 30 an.

257) *W. Nernst*, Gött. Nachr. 1906, p. 1; Berl. Ber. 1910, p. 262; Z. f. ph. Ch. 83 (1913), p. 546; *F. Pollitzer*, Das Nernstsche Wärmetheorem, p. 134 (Stuttgart 1912); *J. N. Brønsted*, Z. f. ph. Ch. 88 (1914), p. 479; *E. Baur*, *K. Sicking* u. *E. Schenker*, Z. f. anorg. Ch. 92 (1915), p. 313.

258) *F. Reinitzer*, Monatsh. f. Ch. 9 (1888), p. 421.

*O. Lehmann*²⁵⁹) für viele Stoffe eine weitere anisotrope flüssige Phase (flüssige Kristalle) aufgefunden. Ihre Natur ist noch nicht geklärt. *Lehmann* nimmt an, daß die Anisotropie den Molekülen, die in dieser Phase von denen in der isotropen verschieden sein sollen, zukommt. Jedenfalls hat sich kein Raumgitter nachweisen lassen.²⁶⁰)

Bei Abkühlung erfolgt der Übergang zum festen Körper dann scharf, wenn dieser kristallinisch ist, aber kontinuierlich, wenn es sich um amorphe, glasige Stoffe handelt. Diese werden daher häufig als flüssig mit sehr hoher Viskosität betrachtet.²⁶¹) Der wirkliche Gegensatz wäre: kristallisiert — amorph-flüssig. Zwei verschiedene amorphe Zustände wären also als zwei verschiedene flüssige isotrope Phasen aufzufassen.²⁶²)

Für das Schmelzen gelten die gleichen thermodynamischen Formeln (13), (91), (91') wie im vorigen Abschnitt. Da bei gewöhnlichem Druck die Schmelzwärme > 0 ist, ist, falls beim Schmelzen Volumenzunahme eintritt, $\frac{dp}{dT} > 0$, d. h. der Schmelzpunkt steigt mit dem Druck.

Nach *Tammann*²⁶³) krümmen sich nun die Schmelzkurven bei hohen Drucken gegen die p -Achse, was wesentlich durch Abnahme von δV verursacht ist; er schließt, daß dies bis $\delta V = 0$ geht, welchem Punkt eine maximale Schmelztemperatur entspricht, daß dann δQ zu Null abnimmt (maximaler Schmelzdruck) und endlich die Kurve sich schließt.

Im Gegensatz hierzu wird nach *Ostwald*, *Poynting*, *Planck*, *K. Onnes* und *Happel* δQ und δV gleichzeitig Null, was einem „kritischen Punkt“ entspricht. Näheres und Zitate s. Encykl. V 10, Nr. 73.

*Crompton*²⁶⁴) hat die Regel aufgestellt, daß für Metalle $\frac{Q}{T_s} \sim 4,8$ ist (Q Schmelzwärme in Kal., T_s Schmelztemperatur), *P. Walden*²⁶⁵) hat dies dahin erweitert, daß für zahlreiche andere Körper $\frac{Q}{T_s} \sim 13$.

259) *O. Lehmann*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 462 sowie zahlreiche andere Arbeiten. Literatur bei *O. Lehmann*, Ann. d. Phys. 48 (1915), p. 177, 725.

260) S. auch Encykl. V 10, Nr. 73, Anm. 817. *J. St. van der Lingen*, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 15 (1913), p. 913.

261) Encykl. V 10, Nr. 70.

262) Encykl. V 10, Nr. 70, Anm. 789.

263) *G. Tammann*, Z. f. ph. Ch. 21 (1896), p. 17; Wied. Ann. 62 (1897), p. 280; 66 (1898), p. 473; 67 (1899), p. 871; 68 (1899), p. 553, 629; Ann. d. Phys. 1 (1900), p. 275; 2 (1900), p. 1; 3 (1900), p. 161; 36 (1911), p. 1027; Krystallisieren und Schmelzen 1903.

264) *H. Crompton*, J. Chem. Soc. 67 (1895), p. 315; 71 (1897), p. 929; Chem. News 88 (1903), p. 237.

265) *P. Walden*, Z. f. El. 14 (1908), p. 713.

Nach einer Zusammenstellung von *Tammann*²⁶⁶⁾ gilt das zwar nicht allgemein, aber doch für 65 Körper unter 175, wenn man statt 13 die Werte 11 bis 16 zuläßt.

Tammann denkt sich die Schmelzwärme in folgende Teile zerlegt: 1. Die Arbeit gegen den äußeren Druck; sie ist sehr klein. 2. Die Arbeit gegen den inneren Druck (die Anziehungskräfte), die bei isothermer Kompression auf die Dichte der anderen Phase zu leisten ist. 3. Die Arbeit, die bei unverändertem Volumen zum Überführen der im Raumgitter geordneten Moleküle in Unordnung zu leisten ist. 4. Die Arbeit, die daher rührt, daß die flüssigen Moleküle mehr Freiheitsgrade haben. 5. Evtl. Assoziationswärme. 1. und 2. ist berechenbar, sie sind nur kleine Teile der gesamten Wärmetönung, dasselbe ist seiner Ansicht nach bei 3. der Fall; 4. schiebt er den Hauptanteil zu.²⁶⁷⁾

Weitere Regelmäßigkeiten s. Encykl. V 10, Nr. 75.

An theoretischen Ansätzen liegt folgendes vor: *F. A. Lindemann*²⁶⁸⁾ nimmt, anknüpfend an einen Gedanken von *G. Mie*, an, daß beim Schmelzpunkt die schwingenden Moleküle aneinanderstoßen. Ist die Raumerfüllung der Atome $(1 - \rho)^3$, der Mittelpunktsabstand $= \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$, die Frequenz ν , so wird $kT_s - \frac{h\nu}{2} = \pi^2 \nu^2 m \rho^2 \sqrt[3]{\frac{V^2}{N^2}}$. Streicht man nun $\frac{h\nu}{2}$, sei es wegen seiner Kleinheit, sei es wegen des Auftretens von Nullpunktsenergie, so wird die gesuchte Schmelztemperatur für einatomige Stoffe

$$(92) \quad T_s = \frac{\pi^2 \rho^2}{R} M \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}} \nu_s^2 \sim \frac{\nu_0^2 M}{4 \cdot 10^{24}} \cdot V_s^{\frac{2}{3}},$$

wo ν_0 die Frequenz bei kleinem T , der Zahlfaktor empirisch ist. In diesen Zahlenfaktor ist auch ρ mit hineingezogen, indem es als universell vorausgesetzt wird. Dies stimmt mit der Erfahrung ganz gut, wie *Grüneisen*²⁶⁹⁾ zeigt, der die gleiche Formel ableitet.

*S. Ratnowsky*²⁷⁰⁾ setzt für die Entropie des geschmolzenen und festen Körpers die gleiche aus der Quantentheorie gefundene Formel, aber mit verschiedenem ν , und berechnet aus ihrer Differenz die Schmelzwärme. Er erhält bei zahlreichen Stoffen gute Übereinstim-

266) *G. Tammann*, Z. f. ph. Ch. 85 (1913), p. 273.

267) Er muß gleich $\int (\gamma_v - \gamma'_v) dT$ sein, doch ist diese Größe nicht berechenbar, da γ_v für die Flüssigkeit unbekannt ist.

268) *F. A. Lindemann*, Phys. Z. 11 (1910), p. 609; *G. Mie*, Ann. d. Phys. 11 (1903), p. 657.

269) *E. Grüneisen*, Ann. d. Phys. 39 (1912), p. 257.

270) *S. Ratnowsky*, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 16 (1914), p. 1033.

mung mit der Erfahrung, wenn er bei einatomigen $\frac{\nu_{\text{fest}}}{\nu_{\text{fl.}}} \sim 1,3-1,5$, bei mehratomigen 1,58—1,8 setzt.

27. Verdampfen. Die allgemeinen Verhältnisse liegen wie im vorigen Abschnitt. Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$(5'') \quad \mu_{\text{Gas}} = \mu_{\text{kond.}}$$

Wenn es sich um einen reinen ²⁷¹⁾ Bodenkörper handelt, ist nach (18)

$$\mu_{\text{kond.}} = U_{0 \text{ kond.}} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_{p \text{ kond.}} dT + p \bar{V}_{\text{kond.}},$$

wobei man das letzte Glied gewöhnlich vernachlässigen kann.

Ist der Dampf ein vollkommenes Gas ²⁷²⁾, so ist nach (44) bei konstantem γ_v

$$\mu_{\text{Gas}} = U_{0G} + \gamma_{vG} T - \gamma_{vG} \lg T + RT \log C - TS^0 + RT,$$

und es folgt aus (5'') die Gleichgewichtskonzentration C

$$(93) \quad C = e^{\frac{S^0 - \gamma_{vG} - R}{R}} \frac{\gamma_{vG}}{e} \lg T - \frac{1}{R_0} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_{p \text{ kond.}} dT - \frac{Q_0}{RT}.$$

Für die Diskussion dieser Gleichung gilt das gleiche wie in Nr. 8: Die letzte e Potenz enthält die Verdampfungswärme $Q_0 = U_{0G} - U_{0 \text{ kond.}}$ für $T = 0$, der übrige von T abhängige Faktor den Einfluß der verschiedenen spezifischen Wärmen, der von T unabhängige erste Faktor die chemische Konstante. Dieselbe Gleichung (ohne die Kenntnis der Konstanten) ergibt auch die Integration von (13a).

(93) dient bei zahlreichen Stoffen zur experimentellen Bestimmung von S^0 . ²⁷³⁾ *Nernst* hat seine Näherungsgleichung (43) benützt und bei tiefen Temperaturen $\gamma_{\mu \text{ kond.}}$ vernachlässigt.

Über weitere Dampfdruckformeln s. Encykl. V 10, Nr. 83.

Ist der Bodenkörper kristallisiert und der Dampf einatomig, so ergibt statistische Rechnung einen theoretischen Wert von S^0 unter der Annahme, daß bei hohen T die klassische Theorie richtig ist.

271) rein bedeutet hier, daß nur eine Molekülart vorhanden sein darf.

272) Ist ein gesättigter Dampf bei bestimmtem T ein vollkommenes Gas, so ist er es auch bei kleineren T , da der Einfluß der Dichteabnahme überwiegt.

273) *O. Brill*, Ann. d. Phys. 21 (1906), p. 170; *R. Naumann*, Diss. Berlin 1907; *E. Falck*, Phys. Z. 9 (1908), p. 433; *J. Barker*, Z. f. ph. Ch. 71 (1910), p. 235; *W. Nernst*, Verh. d. D. phys. Ges. 13 (1910), p. 565; *C. F. Mündel*, Z. f. ph. Ch. 85 (1913), p. 435; *v. Kohner* u. *P. Winternitz*, Phys. Z. 15 (1914), p. 393, 645; *A. C. Egerton*, Phil. Mag. 39 (1920), p. 1; ferner die in den Anm. 24, 25, 54, 276, 287 genannten Arbeiten. Für die Berechnung s. *H. v. Sanden*, Z. f. anorg. Ch. 109 (1919), p. 126.

Dazu gehen wir folgendermaßen vor²⁷⁴⁾ ²⁷⁴⁾ ²⁷⁵⁾: Wir haben die „mittleren Phasenvolumina“ (s. Nr. 5 gegen Ende)

$$\iiint dx dy dz \iiint_{-\infty}^{\infty} dp dq dr e^{-\frac{E}{kT}} \quad (x, y, z \text{ Koordinaten})$$

für den festen Körper und das Gas zu vergleichen. In das obige Integral verwandelt sich ja bei hohen Temperaturen die Summe in (32).

Der feste Körper habe ein Spektrum mit den Frequenzen ν_1, ν_2, \dots . Dann ergibt eine leichte Rechnung für das mittlere Phasenvolumen eines jeden der n Moleküle des festen Stoffes

$$(94) \quad n \left(\frac{kT}{\bar{\nu}} \right)^3.$$

$\bar{\nu} = \sqrt[3n]{\prod_i \nu_i}$ ist das geometrische Mittel der Frequenzen, der Faktor n tritt auf, weil für jedes Molekül des Körpers alle n Plätze zur Verfügung stehen.²⁷⁵⁾ Zweitens ergibt sich für das Gas entsprechend

$$(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V.$$

Das ist noch mit $e^{-\frac{U_0}{RT}}$ zu multiplizieren, wo U_0 die statische Übertrittsarbeit ist.

Das Verhältnis der Zahl der Gasmoleküle CVN zu n , der Zahl der festen, ist daher

$$(95) \quad \frac{CVN}{n} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V e^{-\frac{U_0}{RT}}}{n \left(\frac{kT}{\bar{\nu}} \right)^3}, \quad C = \left(\frac{2\pi m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\bar{\nu}^3}{N} e^{-\frac{U_0}{RT}}.$$

Man sieht hier sehr schön, warum die Zahl n der festen Moleküle herausfällt. Hätten wir die Vertauschbarkeit der n Plätze nicht berücksichtigt, so wäre der Dampfdruck proportional zu n , also zur Masse des festen Körpers, herausgekommen.

Setzt man den Wert von $\gamma_{\text{konst.}}$ in die thermodynamische Formel (93) ein, so ergibt sich volle Übereinstimmung mit dieser statistischen mit Ausnahme des Umstandes, daß thermodynamisch $Q_0 + \frac{1}{2} \sum h\nu$ statt U_0 auftritt. Dies kann man entweder mit Stern dahin erklären, daß es Nullpunktsenergien $\frac{1}{2} \sum h\nu = U_0 - Q_0$ gibt, oder damit, daß die klassische Theorie auch im Gebiet hoher Temperaturen nur bis

274) G. Mie, Ann. d. Phys. 11 (1903), p. 657.

275) Eigentlich sind diese Plätze schon bei der Integration über $dx dy dz$ von $-\infty$ bis ∞ mitgerechnet, aber mit verschwindendem Gewicht infolge der hohen Energie, die der angenommenen Elongation zukommt. Da aber das lineare Kraftgesetz nicht soweit gilt, sondern bei Annäherung an einen anderen (leeren) Platz die Energie wieder abnimmt, wird näherungsweise so gerechnet.

auf Energiegrößen von der Ordnung $h\nu$ ausschließlich genau ist, ebenso wie die Energie der Wärmebewegung danach stets um $\frac{1}{3}h\nu$ hinter kT zurückbleibt.

Der Vergleich der Phasenvolumina ist der sicherste Weg zur Berechnung von S^0 für einatomige Gase.

Kinetische Theorien der Verdampfung s. Encykl. V 8, Nr. 31, Regeln, die über den Zusammenhang von Verdampfungswärme und Kappillarkonstante bestehen, s. Encykl. V 10, Nr. 87.

Für die sogenannte *Troutonsche* Regel $\frac{Q}{T} = 33$ (Encykl. V 10, Nr. 87) hat *Nernst*²⁷⁶) gezeigt, daß sie nur bei mittleren T gilt. Eine entsprechende Regel²⁷⁷) ist für die Sublimation aufgestellt worden, sowie auch für die ähnlichen Gesetzen gehorchenden Gleichgewichte, in denen eine feste Phase sich unter Gasabgabe in eine andere verwandelt (Nr. 44). Sie ist nach *Nernst*²⁷⁸) folgendermaßen zu erklären: Bei genügend tiefen Temperaturen können wir die Entropie der festen Phasen vernachlässigen. Dann gilt mit der Näherungsformel (43) für $p = 1$ Atmosphäre

$$(96) \quad \frac{Q}{4,57 T} = 1,75 \lg^{10} T + \Gamma'$$

Das ergibt für Prozesse mit jenen Gasen, deren konventionelle chemische Konstante Γ' in der Nähe von 3 und deren Siede(Dissoziations-)temperatur in einem mittleren Bereich liegt, $\frac{Q}{T} \sim 34$, während die Regel 32—34 verlangt. *Winternitz*²⁷⁹) hat gezeigt, daß sie bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen versagt.

Polymerisation. Die Formeln dieser Nr. gelten nur, wenn bloß eine Molekelart vorhanden ist, während (13a) stets gilt.

Bei der Anwesenheit komplexer Moleküle werden diese infolge ihres meist kleineren Dampfdruckes im Dampf seltener sein als in der Flüssigkeit. Man kann die Zusammensetzung des Dampfes aus seiner Dichte, diejenige der Flüssigkeit aus der Oberflächenspannung (Encykl. V 10, Nr. 37) ableiten. Ferner kann durch die Komplexbildung die Verdampfungswärme bei einer gewissen Temperatur ein Maximum haben. Ist die Umwandlungsgeschwindigkeit klein genug, so verhält sich die Substanz wie eine Mischung, bei isothermer Kom-

276) *W. Nernst*, Gött. Nachr. 1906, p. 1.

277) *H. Le Chatelier*, Paris C. R. 104 (1887), p. 356; *C. de Matignon*, Paris C. R. 128 (1899), p. 103; *de Forcrand*, Ann. chim. phys. (7) 28 (1903), p. 384 u. 531.

278) *W. Nernst*, Theor. Chem., 7. Aufl. 1913, p. 294, 746.

279) *P. Winternitz*, Phys. Z. 15 (1914), p. 397.

pression bleibt der Druck nach Einsetzen der Kondensation anfangs nicht konstant. All dies hat *Ramsay*²⁸⁰⁾ z. B. an Essigsäure nachgewiesen.

28. Schmelz- und Verdampfungsgeschwindigkeit. a) *Schmelzgeschwindigkeit*.²⁸¹⁾ Im allgemeinen hängt die Schmelzgeschwindigkeit nur von der zugeführten Wärmemenge ab, doch gelingt es bei manchen Substanzen, so viel Wärme zuzuführen, daß der Kristall überhitzt wird und eine spezifische Schmelzgeschwindigkeit zutage tritt.

Wenn wir umgekehrt eine Kristallfläche in einer unterkühlten Schmelze haben, so hängt auch hier die Geschwindigkeit der Kristallisation vom Wärmefuß und daher von der Unterkühlung ab. Haben wir z. B. die Schmelze in einem engen Rohr, so kristallisiert anfangs nicht alles aus, sondern es bleiben Flüssigkeitsfäden zwischen den Kristallnadeln bestehen, weil die in der Nachbarschaft entwickelte Schmelzwärme die Kristallisation hindert. Die Kristallisationsgeschwindigkeit nimmt mit wachsender Unterkühlung zu und wird bei etwa 15—20° Unterkühlung oft konstant. Bei noch größerer Unterkühlung, wenn keine Flüssigkeitsfäden mehr da sind, nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit mit wachsender Unterkühlung wieder ab (analog einer Reaktionsgeschwindigkeit, Nr. 6). Manchmal entfällt der konstante Bereich und wird durch ein Maximum ersetzt.

In einer unterkühlten Schmelze ohne Berührung mit fertigen Kristallen tritt das Festwerden an diskreten Punkten (Kernen) ein, deren Zahl proportional der Menge der Schmelze und der Zeit ist, mit sinkender Temperatur anfangs steigt, dann aber ein Maximum erreicht (das stets tiefer liegt als das obenerwähnte Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit) und bei noch tieferer Unterkühlung wieder abnimmt. Man kann das so deuten, daß die Unterkühlung an sich die Kernbildung befördert, die bei tieferer Temperatur zunehmende Viskosität ihr aber entgegenwirkt. Die einzelnen Kerne wachsen dann nach den vorhin festgestellten Regeln weiter.

Arbeitet man in Temperaturbereichen mit wenig Kernen und großer Kristallisationsgeschwindigkeit, so hat der feste Körper ein grobkörniges Gefüge, bei vielen Kernen, die nicht Zeit zum Wachsen hatten, ein feinkristallinisches.

280) *W. Ramsay*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 106.

281) *G. Tammann*, Z. f. ph. Ch. 23 (1897), p. 326; 24 (1897), p. 152; 25 (1898), p. 441; 26 (1898), p. 307; 28 (1899), p. 96; 29 (1899), p. 51; 68 (1910), p. 257; 81 (1913), p. 171. Kristallisieren und Schmelzen, Lehrb. d. Metallographie s. Literaturverzeichnis; siehe auch *J. Perrin*, Soc. franç. de Phys. 289 (1909), p. 3.

Wenn mehrere Modifikationen existieren, treten in der Schmelze gleichzeitig Kerne aller auf (dagegen *Ostwald*²⁸²).

Die ganze Erscheinung zeigt Unregelmäßigkeiten; so scheint die Oberfläche und die Anwesenheit fremden Staubes eine Rolle zu spielen, ebenso die Vorbehandlung.²⁸³

Zusätze zur Schmelze ändern die Kristallisationsgeschwindigkeit stark.

E. v. Pickardt zeigte, daß die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit G_c in der verunreinigten und G_0 in der reinen Substanz sich häufig so darstellen lassen:

$$G_0 - G_c = k\sqrt{C},$$

wobei k für verschiedene Substanzen nahe gleich ist. *Dreyer* bestritt diese Formel und erklärte den Effekt damit, daß sich das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit mit C verschiebt, doch wies *Freundlich* nach, daß bei Stoffen mit breitem Maximum, wo dies nicht zur Geltung kommt, folgende Formel gut gilt:

$$G_0 - G_c = kC^{\frac{1}{n}}; \quad \left(\frac{1}{3} < \frac{1}{n} < \frac{2}{3}\right).$$

Die Form dieses Ausdrucks weist auf Adsorption hin.²⁸³

b) *Verdampfungsgeschwindigkeit*. Implizite stecken in den kinetischen Theorien der Verdampfung (*Encykl. V 8, Nr. 31*) auch Formeln über die Geschwindigkeit des Vorganges. So wird stets angenommen, daß an einer Fläche der gleichen Substanz jedes auftreffende Molekül kondensiert wird, welche Zahl sich pro Sekunde und cm^2 zu

$$(97) \quad CN\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

ergibt. Eine gleich große Zahl wird im Gleichgewicht verdampfen. Wäre diese Annahme unrichtig, so wäre noch der Faktor $1 - \alpha$ hinzuzufügen, wo α den Reflexionskoeffizienten bedeutet.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit wurde von *Knudsen*²⁸³ an Hg in hohem Vakuum direkt bestimmt. Es ergab sich bei ganz reiner Oberfläche (97) als erfüllt, aber schon Spuren von Verunreinigungen setzten die Verdampfungsgeschwindigkeit stark herab; an Hg bestätigte *K. Bennewitz*^{283a}) dieses Resultat, während an Cd sich die Oberfläche nicht genügend reinigen ließ, um $1 - \alpha$ über 0,65 zu bringen.

282) *E. v. Pickardt*, Z. f. ph. Ch. 42 (1902), p. 17; *F. Dreyer*, Z. f. ph. Ch. 48 (1904), p. 467; *M. Padoa* u. *D. Galeati*, Gazz. chim. it. 35 I (1905), p. 181; *H. Freundlich*, Z. f. ph. Ch. 75 (1911), p. 245; *H. Freundlich* u. *E. Posnjak*, Z. f. ph. Ch. 79 (1912), p. 168.

283) *M. Knudsen*, Ann. d. Phys. 47 (1915), p. 697; 50 (1916), p. 472.

283a) *K. Bennewitz*, Ann. d. Phys. 59 (1919), p. 193.

*Marcellin*²⁸⁴) benutzte organische Flüssigkeiten und fand $1 - \alpha$ zu etwa $\frac{1}{10}$; bei steigender Temperatur nahm es zu.

Andere Arbeiten bestimmen $1 - \alpha$ bei der Kondensation. Hierbei ergibt sich als ziemlich sicher, daß an neu entstandenen, also reinen Oberflächen des gleichen Metalls $1 - \alpha = 1$ ist. Das bewiesen *Knudsen* (zweite Arbeit²⁸⁵) sowie *Wood*²⁸⁵) dadurch, daß Blenden, die in einem „eindimensionalen Gasstrahl“ (ein Gas in so hohem Vakuum, daß praktisch keine Zusammenstöße zwischen den Molekülen vorkommen) eingesetzt wurden, ein scharfes Abbild gaben, so daß offenbar der Metallspiegel alle auffallenden Moleküle festhält. Benutzt man dagegen eine fremde Auffangfläche²⁸⁵)²⁸⁶), so wird zwar unterhalb einer „kritischen Temperatur“, die im allgemeinen mit dem Siedepunkt des untersuchten Dampfes (also mit den Kräften, die die Dampfmoleküle ausüben) steigt, von der Wand alles festgehalten, oberhalb dieser Temperatur aber nur ein kleiner Bruchteil (ob es sich geradezu um einen Sprung handelt, steht noch nicht fest). Die Größe dieses Bruchteils scheint von der Natur der Auffangfläche abzuhängen²⁸⁶) (für Hg Dampf bei Au größer als bei Fe, Glas). Außerdem fand *Knudsen*²⁸⁵), daß schon niedergeschlagene Moleküle durch neu auftreffende wieder vertrieben werden können (Durchlöcherung des Belages).

Im Gegensatz hierzu ist *Langmuir*²⁸⁷) der Meinung, daß beim Auftreffen eines Metaldampfmoleküls auf jede reine Metalloberfläche $1 - \alpha = 1$ ist. Er stützt sich auf Versuche über Schattenwirkung und die Geschwindigkeit heterogener Reaktionen (Nr. 45) und erklärt die abweichenden Resultate *Woods* durch nachträgliche Verdampfung. Auch wenn ein H_2 -Molekül auf eine reine Metalloberfläche trifft, soll es stets haften bleiben, nicht aber, wenn dieselbe schon von Gasmolekülen bedeckt ist, was auf Verminderung der Anziehung zurückgeführt wird. Er leitet auch für $1 - \alpha$ Formeln ab. Es ist darauf hinzuweisen, daß einerseits seine Versuche wohl unter der kritischen Temperatur angestellt sind, andererseits die anderen Experimentatoren vielleicht nicht genügend die adsorbierten Gashäute beachtet haben.

*Planck*²⁸⁸) hat auf Grund von (97) und der theoretischen Formel für den Dampfdruck die Zahl der mit der Geschwindigkeit v im

284) *R. Marcellin*, Paris C. R. 158 (1914), p. 1674.

285) *R. W. Wood*, Phil. Mag. (6) 30 (1915), p. 300; (6) 32 (1916), p. 364.

286) *J. Weyßenhoff*, Ann. d. Phys. 58 (1919), p. 505.

287) *J. Langmuir*, Phys. Z. 14 (1913), p. 1273; Phys. Rev. (2) 8 (1916), p. 149.

288) *M. Planck*, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität, Leipzig 1914, p. 10 ff.

Kegel $d\Omega$ verdampfenden Atome pro Flächeneinheit zu

$$(98) \quad \frac{m^3 v^3}{h^3} e^{-\frac{m}{2} \frac{v^2 + Q}{kT} - 1} dv \cos \vartheta d\Omega$$

berechnet und auch hierfür eine Ableitung skizziert, nach der (98) gleich ist der Zahl der Moleküle mit einer Energie zwischen $(n-1)h\nu$ und $nh\nu$ ($nh\nu = Q$) dividiert durch die Zeit des Aufenthalts in diesem Energieintervall; für diese setzt er $h\nu$ dividiert durch die Strahlungsintensität der Frequenz. Die Formel hat den verlangten Charakter. Andere Annahmen macht *Bennewitz*.^{289a)}

Die beim *Verdampfen* ins Vakuum erhaltene Dampfmenge ist aber viel größer als die verdampfende Menge *in Gegenwart eines fremden Gases*. Dann kehren viele Moleküle sofort wieder zur Flüssigkeit zurück, das Ganze ist ein Diffusionsproblem²⁸⁹⁾ (Verdunstung), Nr. 45. Erst wenn der Dampfdruck dem äußeren gleich ist, steigt bei Anwesenheit von Luft- oder Dampfblasen infolge der vergrößerten Oberfläche die Geschwindigkeit stark an (Sieden). Bei Abwesenheit der Blasen tritt infolge des höheren Dampfdrucks von Hohlräumen Siedeverzug ein.

b) Systeme mit mehreren Komponenten.

29. Der osmotische Druck. Es stehe ein reines Lösungsmittel unter dem Druck p mit einer verdünnten Lösung unter dem Druck p' durch eine Wand hindurch in Berührung, die nur das reine Lösungsmittel durchläßt (semipermeable Wand).

Wir unterscheiden zwischen dem Potential des reinen Lösungsmittels $\mu_0^r(p, T)$ und dem des Lösungsmittels in der Lösung, das nach (56)

$$(56') \quad \mu_0^l(p', T) + RT \lg(1-x)$$

beträgt. Da für $x = 0$ das reine Lösungsmittel vorliegt, muß $\mu_0^l(p', T)$ identisch mit $\mu_0^r(p', T)$ sein.

Die Gleichgewichtsbedingung an der Membran erfordert für das Lösungsmittel Gleichheit der Potentiale auf beiden Seiten der Membran

$$(99) \quad \mu_0^r(p, T) = \mu_0^r(p', T) + RT \lg(1-x) \\ \equiv \mu_0^r(p, T) + (p' - p) \frac{\partial \mu_0^r}{\partial p} + RT \lg(1-x)$$

oder nach *Bryan* 158

$$(100) \quad (p' - p)v_0 = -RT \lg(1-x).$$

²⁸⁹⁾ *J. Stefan*, Wien. Ber. (math.-naturw. Kl. Abt. II) 68 (1873), p. 385; 98 (1889), p. 1418.

Hier ist v_0 das Volumen von 1 Mol Lösungsmittel, V in (101) das der Lösung $= v_0 n_0 + v_1 n_1$ (53), n_1 die Molzahl des Gelösten.

Der Druck, der auf die Lösung ausgeübt werden muß, um Gleichgewicht zu haben, ist um den *osmotischen Druck* π höher als der im reinen Lösungsmittel vorhandene:

$$(101) \quad \pi = p' - p = \frac{RT}{v_0} x + \dots = \frac{RT}{V} n_1 + \dots$$

Der osmotische Druck gehorcht also angenähert dem *Boyle-Mariotte*-schen Gesetz.

Schon Abbé *Nollet*²⁹⁰) hatte bemerkt, daß Wasser von außen in ein dicht mit einer Schweinsblase abgeschlossenes Gefäß mit Weingeistlösung eintrat. Weitere Versuche stammen von *Parrot*, *R. Dutrochet*, *K. Vierordt*, *Th. Graham* und *M. Traube*²⁹¹), der Membranen aus Ferrozyankupfer einführte. Die Erscheinung hat für die Physiologen Interesse, da sich zeigte, daß in einer Flüssigkeit mit höherem osmotischen Druck als das Protoplasma sich dieses von der Zellwand loslöst. Das gibt neben den gewöhnlichen Methoden ein weiteres Mittel zur Messung dieses Druckes.²⁹²) Die ersten präzisen Messungen stammen von *W. Pfeffer*²⁹³) und wurden mit einer Ferrozyankupfermembran in Tonzellen ausgeführt. Auf sie gestützt, wesentlich aber ausgehend vom *Henry*-schen Gesetz (Nr. 34) und den Messungen von *Raoult*, nebst dem Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung (Nr. 33), hat *van t'Hoff*²⁹⁴) Formel (101) abgeleitet, nahezu gleichzeitig *M. Planck*²⁹⁵) und etwas später *W. Gibbs*²⁹⁶) auf einem dem hier verfolgten ähnlichen Weg.

Gegen die Theorie des osmotischen Druckes, die in der Diskussion mit der Dissoziationstheorie verknüpft wurde, erhoben sich zahl-

290) *J. A. Nollet*, Recherches sur les causes du bouillonnement des liquides, Paris 1748. Für die historische Entwicklung s. *P. Walden*, Bull. Ac. St. Pétersb. 6 (1912), p. 453.

291) *R. Dutrochet*, Ann. chim. phys. 35 (1827), p. 393; 37 (1828), p. 191; 49 (1832), p. 411; 51 (1832), p. 159, *G. F. Parrot*, Dorpat 1802; *K. Vierordt*, Pogg. Ann. (3) 73 (1848), p. 519; *Th. Graham*, Phil. Trans. 144 (1854), p. 177; *M. Traube*, Zentralbl. f. med. Wissen 1864, Nr. 39; Arch. f. Anat. u. wiss. Med. 87 u. 129 (1867).

292) *H. de Vries*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 415.

293) *W. Pfeffer*, Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877 (Engelmann).

294) *J. H. van t'Hoff*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 481; Kongl. Sv. Vet. Ak. 21 (1886), Nr. 17; Arch. Neerl. 20 (1885), p. 239; Rec. trav. chim. 4 (1885), p. 424; Ostwalds Klassiker 110, Leipzig 1900.

295) *M. Planck*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 187, s. auch Anm. 100.

296) *J. W. Gibbs*, Nature 55 (1897), p. 461.

reiche Einwände besonders gefühlsmäßiger Natur, die hauptsächlich durch die anfängliche Meinung verstärkt wurden, daß die Theorie Verbindungen zwischen den gelösten Molekülen und denen des Lösungsmittels verbiete.²⁹⁷⁾ Es wurde auch versucht, den osmotischen Druck auf Änderung der Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle²⁹⁸⁾ und auf Oberflächenspannung²⁹⁹⁾ zurückzuführen. Die thermodynamische Argumentation machte auf die Gegner anfangs keinen Eindruck, nur *Campbell*³⁰⁰⁾ erklärte sich konsequenterweise gegen die Anwendbarkeit der Thermodynamik überhaupt. Indessen waren besonders von *H. N. Morse*³⁰¹⁾ und seinen Mitarbeitern sowie durch *Earl of Berkeley* und *E. J. G. Hartley*³⁰²⁾ weitere direkte Messungen an Rohrzucker mit 3—5% Genauigkeit durchgeführt worden. Diese Versuche ergeben, daß bis zu Konzentrationen von $0,2 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ und bei Temperaturen von 0—60° Celsius die Formel (101) innerhalb der Versuchsfehler stimmt. Weiter ergibt sich, daß bei höheren Konzentrationen, bis zu etwa 0,8 normal die Formel

$$(101') \quad \pi = \frac{RT}{v_0} \frac{n_1}{n_0} \quad (\text{Raoult-Beckmann-Morse})$$

besser stimmt als die Formel

$$(101'') \quad \pi = \frac{RTn_1}{V} = \frac{RTn_1}{v_0 n_0 + v_1 n_1} \quad (\text{Arrhenius})$$

(10% gegen 25% Abweichung). Natürlich liegt das schon außerhalb unserer Theorie, in der Abweichungen von der Größe x , wie sie zwischen diesen beiden Formeln bestehen, vernachlässigt sind.

Neuerliche Messungen von *L. Kahlenberg*³⁰³⁾ an Gummimembranen ergaben dagegen Abweichungen von der Theorie, die ihn zur Bestreitung derselben veranlaßten; *Cohen* und *Commelin*³⁰⁴⁾ bestätigten

297) Siehe Z. f. ph. Ch. 7 (1891), p. 378 (*Sp. U. Pickering, W. Ramsay, Gladstone, H. E. Armstrong, J. Walker, Fitzgerald, O. Lodge, W. Ostwald, J. H. van t'Hoff, W. N. Shaw*); Nature 55 (1896/97), *H. E. Armstrong* p. 78, *J. W. Gibbs*, p. 461, *E. F. Herroun* p. 152, *Kelvin* p. 272, *J. Larmor* p. 545, *O. J. Lodge* p. 150, *Sp. U. Pickering* p. 223, *J. H. Poynting* p. 33; *W. C. D. Whetham* p. 151, 606; Nature 74 (1906), *H. E. Armstrong* p. 79, *Earl of Berkeley* u. *E. G. J. Hartley* p. 54, 245, *L. Kahlenberg* p. 222, *W. C. D. Whetham* p. 54, 102, 295.

298) *J. H. Poynting*, Phil. Mag. (5) 42 (1896), p. 289.

299) *J. Traube*, Phil. Mag. (6) 8 (1904), p. 158, 704.

300) *N. R. Campbell*, Nature 74 (1906), p. 79.

301) Am. Chem. J. 26 (1901), p. 80 und die folgenden Jahre.

302) Lord *Berkeley* u. *E. G. J. Hartley*, Proc. Roy. Soc. 82 A (1909), p. 271 Phil. Trans. Ac. 206 (1906), p. 481; 209 (1909), p. 177, 319.

303) *L. Kahlenberg*, J. Phys. Chem. 10 (1906), p. 141; 13 (1909), p. 93.

304) *E. Cohen* u. *J. W. Commelin*, Z. f. ph. Ch. 64 (1908), p. 1.

seine Messungen. Doch wies *Antropoff*³⁰⁵⁾ darauf hin, daß hierbei das Gleichgewicht nicht erreicht wurde, da die Maximaldrucke nicht konstant blieben, sondern absanken, so daß trotz der nachgewiesenen geringen Durchlässigkeit der Membran für den gelösten Stoff die Membran wahrscheinlich deshalb ungeeignet sei, weil es auf das Verhältnis der Durchlässigkeiten für den gelösten Stoff und das Lösungsmittel ankomme.

30. Die kinetische Bedeutung des osmotischen Druckes. Die Gleichung (101) hat natürlich wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Gasgleichung zu einer kinetischen Deutung herausgefordert, auf die schon *van t'Hoff*²⁹⁴⁾ hingewiesen hat, die dann von zahlreichen Forschern behandelt³⁰⁶⁾, aber sehr häufig auch beanstandet worden ist.³⁰⁷⁾ Wegen der Bedeutung der Sache sei näher darauf eingegangen, und zwar hauptsächlich im Anschluß an *H. A. Lorentz* und die letztzitierte Arbeit von *Jäger*.

Der Druck, den eine Flüssigkeit auf der einen Seite einer beliebigen Fläche ausübt, rührt von der pro Zeiteinheit durch die Stöße übertragenen Bewegungsgröße her. Wir nennen ihn den thermischen Druck, an einer Grenze ist er gleich dem äußeren Druck und heißt dann thermischer Grenzdruck. Im Innern der Flüssigkeit ist der thermische Druck um den Kohäsionsdruck³⁰⁸⁾ (innerer Druck bei *Jäger*), der die Flüssigkeit nach innen zieht, größer als der Grenzdruck. Bei Volumenänderung ändert sich der Kohäsionsdruck wenig, der thermische Druck (innerer Druck bei *Tammann*) sehr stark.

Betrachten wir das Gleichgewicht an einer semipermeablen Membran, an der das Lösungsmittel im Gleichgewicht sein soll und die so beschaffen ist, daß in ihrer unmittelbaren Nähe die Moleküle des gelösten Stoffes keine mittlere Kraft erfahren, ebenso wie im Inneren der Lösung. Dann wird die Konzentration der gelösten Moleküle bis zu einer Referenzfläche, die um den Radius der Moleküle von der

305) *A. v. Antropoff*, Z. f. ph. Ch. 76 (1911), p. 721.

306) *L. Boltzmann*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 474; 7 (1891), p. 88; Ges. Abh. III, p. 386, 395; *H. A. Lorentz*, Z. f. ph. Ch. 7 (1891), p. 36; Arch. neerl. 25 (1892), p. 107; Ges. Abh. I, p. 175; *E. Riecke*, Z. f. ph. Ch. 6 (1891), p. 564; *O. Stern*, Diss. Breslau 1912; Z. f. ph. Ch. 81 (1913), p. 441; *G. Jäger*, Ann. d. Phys. 41 (1913), p. 854; Wien. Ber. 122 (1913), p. 979; Z. f. ph. Ch. 93 (1917), p. 275; *P. Lenard*, Sitzber. Heidelberg Ak. Abt. A 1914, Abh. Nr. 27, 28; *P. Ehrenfest*, Ann. d. Phys. 48 (1915), p. 369; *K. Jellinek*, Z. f. ph. Ch. 92 (1917), p. 169; *F. Tinker*, Phil. Mag. 33 (1917), p. 428.

307) *Z. B. L. Meyer*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 23.

308) S. zahlreiche Arbeiten von *G. Bakker* in der Z. f. ph. Ch., dann Encykl. V 10, Nr. 18, 48.

Membran absteht, die gleiche sein wie in der Lösung. Ein Teil der Unklarheit rührt nun daher, daß man den thermischen Druck auf zwei Weisen betrachten kann. Nach der ersten Methode wird er in einen von n_0 und einen von n_1 herrührenden Teil zerlegt, die als thermische Partialdrucke bezeichnet werden, einzeln aber nur unter speziellen Annahmen (z. B. Gültigkeit der *van der Waalsschen* Theorie) berechenbar sind. Nach der anderen Methode zerlegt man die Drucke bzw. die ihnen entsprechenden pro Zeiteinheit durch die Oberfläche transportierten Bewegungsgrößen, in einen Teil, der von der Durchquerung der Referenzfläche durch Mittelpunkte von Lösungsmittelmolekülen herrührt, und einen zweiten Teil, der vom Stoß der Molekülmittelpunkte des Gelösten auf die Fläche stammt. Dieser ist von *Jäger* im Anschluß an *E. Riecke* berechnet und zu $\frac{RTn_1}{V}$ gefunden worden, wenn die gelösten Moleküle *aufeinander* nicht merkbar wirken. Diesem Druckanteil ist oft der thermische Partialdruck irrtümlich gleichgesetzt worden. Daß letzterer um so viel größer ist, rührt von den Zusammenstößen der gelösten Teilchen mit denen des Lösungsmittels her, die jedesmal ein Weiterspringen der Bewegungsgröße um den Durchmesser eines Lösungsmittelmoleküls zur Folge hat („Förderung der Bewegungsgröße“). Doch ist diese Wirkung für den Druck *auf die Membran* gleichgültig, da ja Lösungsmittelmoleküle glatt durch sie hindurchgehen. Die bei dieser zweiten Zerlegung erhaltenen Teildrucke sind die thermischen *Grenzdrucke* an der Membran. Damit Gleichgewicht herrscht, müssen die thermischen Grenzdrucke des Lösungsmittels, die die Zahl der auftreffenden Moleküle bestimmen, auf beiden Membranseiten gleich sein.

Besteht zwischen gelösten und Lösungsmittelmolekülen keine Anziehung, so sind die Kohäsionsdrucke und daher auch die thermischen Drucke des Lösungsmittels im reinen Mittel und in der Lösung gleich, folglich auch die thermischen Grenzdrucke des Lösungsmittels auf die Stempel, die den Gesamtdruck regulieren; in der Lösung kommt noch der thermische Grenzdruck des Gelösten (gleich dem osmotischen Druck) hinzu, so daß der äußere Druck um den osmotischen Druck höher ist als im reinen Lösungsmittel.

Führen wir nun Anziehungskräfte zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel ein, wie es nötig ist, um Verdampfen des Gelösten zu verhindern, so bleibt trotzdem an der Membran die Dichte der gelösten Moleküle gleichmäßig bis an die Membran, weil das Lösungsmittel auf beiden Seiten der Membran sie gleich stark anzieht. Außerdem geschieht zweierlei: Erstens *erhöht* sich in der Lösung der *Ko-*

häsionsdruck des Lösungsmittels infolge der Anziehung der gelösten Moleküle und damit auch der innere thermische Druck desselben um eine Größe K_{12} (erhöhter Binnendruck, siehe Nr. 11). Dies hat keinen Einfluß auf den äußeren Druck, da auch am Stempel der Kohäsionsdruck um die gleiche Größe wächst, also der thermische Grenzdruck, der gleich dem inneren thermischen Druck weniger dem Kohäsionsdruck ist, unverändert bleibt. Zweitens werden aber am Stempel die *gelösten* Moleküle entgegen ihrer Wärmebewegung nach innen gezogen, so daß ihr thermischer Grenzdruck am Stempel sinkt, dieser Zug nach innen verursacht aber einen gleich großen Druck auf die Lösungsmittelmoleküle nach außen³⁰⁹), d. h. eine Verminderung des Kohäsionsdruckes und daher eine *Vermehrung des thermischen Grenzdruckes des Lösungsmittels*, der, wie man leicht zeigen kann, gerade so groß ist, wie die Verminderung des thermischen Grenzdruckes der gelösten Moleküle. Die Anziehung hat also zur Folge, daß der Druck, der ohne sie von den *gelösten* Molekülen ausgeübt wurde, nun von den *Lösungsmittelmolekülen* übernommen wird. — Entlasten wir den Stempel nach Abschließen der Membran, so dehnt sich die Lösung, bis der Gesamtdruck gleich dem neuen äußeren Druck ist. In diesem Zustand wird an der Gefäßwand natürlich der osmotische Druck nicht verspürt, aber die ganze Lösung befindet sich gegenüber den Verhältnissen, in welchen sie mit dem reinen Lösungsmittel im Gleichgewicht ist, in gedehntem Zustand³¹⁰), hervorgerufen durch den Druck der gelösten Moleküle auf die Kapillarschicht.

Bringen wir daher eine Lösung mit dem reinen Lösungsmittel unter dem *gleichen* äußeren Druck durch Vermittlung halbdurchlässiger Wände in Berührung, *so dringt das letztere infolge des geringeren thermischen Grenzdrucks* des Lösungsmittels in der Lösung *in diese ein*; dieser geringere Wert des Grenzdrucks aber ist von den Stößen der gelösten Moleküle gegen die Kapillarschicht verursacht, so daß wir das Einströmen durch den Druck des gelösten Stoffes auf die bewegliche Oberfläche der Lösung anschaulich deuten können (an der Membran werden diese Stöße von der Membran statt von der Kapillarschicht aufgenommen). Die Anziehungskräfte spielen daher nur insofern eine Rolle, als sie die gelösten Moleküle am Verdampfen aus der freien Oberfläche hindern (vgl. *Ehrenfest*, l. c.³⁰⁶), ihr Betrag

309) Dieser Druck nach außen ist kein statischer Effekt (wenn die gelösten Moleküle im Gleichgewicht festgehalten würden, würde er nicht eintreten), sondern rührt davon her, daß die gelösten Moleküle in ihrer Wärmebewegung vor Erreichung der Oberfläche zur Umkehr gezwungen werden.

310) G. A. Hulett, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 353.

ist gleichgültig, weil sie allerdings, je stärker sie sind, desto mehr den gelösten Stoff nach innen ziehen, aber nach dem Satz von Wirkung und Gegenwirkung dafür das Lösungsmittel den entstehenden Fehlbetrag des Druckes übernimmt.

Durch ganz ähnliche Betrachtungen sieht man, daß es für die Gesamtwirkung gleichgültig ist (was auch die Thermodynamik verlangt), welches der Mechanismus der Wand ist, ob eine einfache Siebwirkung oder eine teilweise Löslichkeit des Lösungsmittels in derselben (was auf Einführung von Kräften zwischen letzterem und der Wand hinauskommt). Man sehe auch die Untersuchungen von *Bartell* und *Tinker* über die Porengröße und Struktur der Membranen. *Bartell* fand unter Umständen negative Osmose, die er auf elektrische (elektrosmotische) Effekte an der Membran zurückführt.³¹¹⁾

Die Dampfdruckerniedrigung ist nach *Lorentz* auf die über die Oberfläche hinausgreifenden Anziehungskräfte der gelösten Moleküle zurückzuführen.

31. Gefrierpunktserniedrigung. Es war das Potential des Lösungsmittels in der Lösung nach (56')

$$(102) \quad \mu_0^{(L)} = \mu_0^0(p, T) + RT \lg(1 - x).$$

Wir fragen, bei welcher Temperatur es mit dem reinen gefrorenen Lösungsmittel *S* beim Druck *p* im Gleichgewicht ist. Ist der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels T_0 , so gilt

$$(91'') \quad \mu_0^{(S)}(p, T_0) = \mu_0^0(p, T_0).$$

Für die Lösung lautet die Gleichgewichtsbedingung bei Temperaturen T' in der Nähe von T_0

$$\mu_0^{(S)}(p, T') = \mu_0^{(L)}(p, T') = \mu_0^0(p, T') + RT' \lg(1 - x)$$

oder

$$(103) \quad \frac{\partial \mu_0^{(S)}}{\partial T'}(T' - T_0) = \frac{\partial \mu_0^0}{\partial T}(T' - T_0) + RT' \lg(1 - x).$$

Nun ist $\frac{\partial \mu_0^{(S)}}{\partial T'} - \frac{\partial \mu_0^0}{\partial T} = \frac{Q}{T_0}$ (*Bryan* 157), wenn $+Q$ die Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels pro Mol ist, also

$$(104) \quad \frac{T' - T_0}{T_0} = - \frac{RT' n_1}{Q(n_0 + n_1)}.$$

Diese Gefrierpunktserniedrigung ist also unabhängig von der Art des gelösten Körpers; durch Beobachtung derselben läßt sich seine Mol-

311) *G. Tammann*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 255; *F. E. Bartell*, J. phys. chem. 15 (1911), p. 659; 16 (1912), p. 318; J. Am. Chem. Soc. 36 (1914), p. 646; *F. E. Bartell* u. *C. D. Hocker*, ebenda 38 (1916), p. 1029, 1036; *F. Tinker*, Proc. Roy. Soc. 92A (1916), p. 357; *T. Hamburger*, Z. f. ph. Ch. 92 (1916), p. 385.

zahl n_1 und daher sein Molekulargewicht bestimmen, es sind hierfür zahlreiche Apparate ausgearbeitet. Dagegen läßt sich über den Molekularzustand der Flüssigkeit nichts aussagen, da bei genügender Verdünnung nur die Schmelzwärme Q_{n_0} , der wirklich in der Lösung enthaltenen Lösungsmittelmenge auftritt. $\frac{RT_0^2}{Q_{n_0}}$ ist für Wasser zu $1,859 \frac{\text{Grad Liter}}{\text{Mol}}$ berechnet.

Die Tatsache einer der Salzkonzentration proportionalen Gefrierpunktserniedrigung hatte schon *Ch. Blagden*³¹²⁾ entdeckt, sie wurde von *Despretz* und *Fr. Rüdorff* unabhängig untersucht. *L. C. de Coppet*³¹³⁾ zeigte dann, daß sie bei gleicher molarer Konzentration vom Gelösten unabhängig ist, was *Paterno* und *Nasimi* bestätigten. *F. M. Raoult*³¹⁴⁾ variierte die Versuchsbedingungen weitgehend und gewann besonders durch Verwendung organischer Substanzen einfache Resultate, während die seiner Vorgänger bei Verwendung von Salzen durch Dissoziation oft entstellt waren. Er fand auch die Parallelität mit der Siedepunkterhöhung experimentell, die *Guldberg* acht Jahre früher theoretisch abgeleitet hatte (s. Nr. 33). Aus seinen Messungen glaubte er den Schluß ziehen zu dürfen, daß für verschiedene Lösungsmittel die Siedepunkterhöhung ihrer molaren Konzentration umgekehrt proportional, sonst aber vom Lösungsmittel unabhängig sei. Diese letztere Aussage steht mit der Formel in Widerspruch und stimmt auch nicht mit der Erfahrung, wie *Eykman*³¹⁵⁾ nachher zeigte. Formel (104) wurde von *van t'Hoff* auf Grund seiner Untersuchungen über den osmotischen Druck abgeleitet.²⁹⁴⁾ Seitdem hat sich eine Präzisionskryoskopie entwickelt.³¹⁶⁾

312) *Ch. Blagden*, Phil. Trans. 78 (1788), p. 277; Ostwalds Klassiker 56, Leipzig 1894; *C. M. Despretz*, Paris C. R. 2 (1837), p. 19; Pogg. Ann. (2) 41 (1837), p. 492; *Fr. Rüdorff*, Pogg. Ann. (2) 114 (1861), p. 63; 116 (1862), p. 55; 122 (1864), p. 337; 145 (1872), p. 599.

313) *L. C. de Coppet*, Ann. chim. phys. (4) 23 (1871), p. 366; 25 (1872), p. 502; 26 (1872), p. 98; *E. Patein* u. *R. Nasimi*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 19 (1886), p. 2527.

314) *F. M. Raoult*, Paris C. R. 87 (1878), p. 167; Ann. chim. phys. (5) 20 (1880), p. 217; 28 (1883), p. 133; (6) 2 (1884), p. 66, 93, 99, 115; 4 (1885), p. 401; 8 (1886), p. 289, 317; J. d. phys. (2) 3 (1884), p. 16; 5 (1886), p. 65; Cryoscopie, Scientia Nr. 13, Paris 1901.

315) *J. F. Eykman*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 203; 4 (1889), p. 497.

316) *H. C. Jones*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 111, 529; 12 (1893), p. 623; 18 (1895), p. 283; Phil. Mag. (5) 36 (1893), p. 465; *M. Nernst* u. *R. Abegg*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 681; *R. Abegg*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 207; *H. Hausrath*, Ann. d. Phys. 9 (1902), p. 322; *W. Nernst* u. *H. Hausrath*, Ann. d. Phys. (4) 17 (1905), p. 1018; *E. H. Loomis*, Diss. Straßburg 1894 Wied. Ann. (3) 51 (1894),

An experimentellen Ergebnissen über die Gültigkeit von (104) ist folgendes anzuführen: Die Resultate an Rohrzucker ergeben Proportionalität mit der Konzentration von unendlicher Verdünnung bis zu solcher von $0,03 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ auf 1% , ob man mit *Raoult-Beckmann* $\frac{n_1}{n_0}$ oder mit *Arrhenius* $\frac{n_1 v_0}{V}$ schreibt (der Unterschied beider Ausdrücke geht über die Genauigkeit unserer Entwicklungen hinaus). Die Konstante ist hierbei 1,86. Bei einer Reihe von Alkoholen, Aceton, Acetamid, Chloralhydrat, Salizin und Glyzerin stimmt die Abhängigkeit bis etwa $0,2 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ auf 1% . Die Konstante liegt hierbei zwischen 1,83 und 1,885 gegen 1,859 berechnet. Bei höheren Rohrzuckerkonzentrationen nimmt die Abweichung zu, sie beträgt bei $0,8 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$, je nachdem man $\frac{n_1 v_0}{V}$ oder $\frac{n_1}{n_0}$ setzt, 30 oder 10% . Schließlich sei erwähnt, daß *G. Tammann*³¹⁷⁾ sowie *Heycock* und *Neville* auch Amalgame untersucht haben und hierbei das gelöste Metall meist einatomig fanden, wenn auch die Fehler ziemlich groß waren.

32. Siedepunktserhöhung, Dampfdruckerniedrigung. Formell genau gleich wie die Gefrierpunktserniedrigung läßt sich die Siedepunktserhöhung ableiten, indem man an Stelle des Potentials der festen Phase $\mu^{(s)}$ das des Dampfes $\mu^{(g)}$ setzt. Nur ist jetzt $\frac{\partial \mu^{(g)}}{\partial T} - \frac{\partial \mu_0^g}{\partial T} = -\frac{Q}{T_0}$, wo Q die (positive) Verdampfungswärme bedeutet. Also gilt

$$(105) \quad \frac{T' - T_0}{T_0} = \frac{R T'}{Q n_0} n_1,$$

wobei die Diskussion genau so zu führen ist wie bisher. An Stelle der Temperaturdifferenz bei gleichem Dampfdruck kann man auch nach der Druckdifferenz bei gleicher Temperatur fragen, d. h. nach dem Dampfdruck der Lösung bei T_0 . Er folgt aus der *Clausius-Clapeyronschen* Gleichung (13a)

$$\Delta p = \frac{Q}{V_G - V_L} \frac{\Delta T}{T'}$$

p. 500; 57 (1896), p. 514; Z. f. ph. Ch. 32 (1900), p. 578; 37 (1901), p. 407; *P. B. Lewis*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 365; *M. Wildermann*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 337; 19 (1896), p. 63; 25 (1898), p. 699; 30 (1899), p. 508, 577; *H. Hausrath*, Ann. d. Phys. (4) 9 (1902), p. 543; *T. G. Bedford*, Proc. Roy. Soc. 83 A (1910), p. 454; *Th. W. Richards*, Z. f. ph. Ch. 44 (1903), p. 563; *F. Flügel*, Diss. Berlin 1911; Z. f. ph. Ch. 79 (1912), p. 577.

³¹⁷⁾ *G. Tammann*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 441; *C. T. Heycock* u. *F. H. Neville*, J. of Chem. Soc. 55 (1889), p. 666; 57 (1890), p. 376.

indem man für ΔT gemäß (105) $\frac{RT^2}{Q} \frac{n_1}{n_0}$ und für den Nenner (unter Vernachlässigung von V_L) $V_G \sim \frac{RT}{p}$ setzt

$$(106) \quad \frac{\Delta p}{p} = \frac{n_1}{n_0},$$

wobei aus dem Ansatz $\mu^{(G)} = \mu^{(L)}$ folgt, daß sowohl n_0 als auch Q sich auf solche Mengen Lösungsmittel beziehen, denen *im Dampf* 1 Mol entspricht, so daß auch hier auf den Molekularzustand des Lösungsmittels keine Schlüsse gezogen werden können.

Die anfänglichen Messungen der Siedepunkterhöhung haben kein Gesetz ergeben.³¹⁸⁾ *Prinsep*, der wie *Gay-Lussac* die relative Dampfdruckerniedrigung untersuchte, fand sie gemäß (106) von T unabhängig, *v. Babo*³¹⁹⁾ und *Willner* bestätigten das und erkannten die Proportionalität mit der Menge des gelösten Salzes. Die Vermutung, daß bei gleicher Molzahl des Gelösten die Dampfdruckerniedrigung gleich sei, wurde von *W. Ostwald* und *G. Tammann*³²⁰⁾ ausgesprochen.

*Raoult*³²¹⁾ hat dann wieder durch seine systematischen Untersuchungen den Fortschritt erzielt, daß er die bei den Elektrolyten auftretenden Unregelmäßigkeiten vermeiden lehrte. Er stellte empirisch die nach ihm benannte Formel (106) auf. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung³²²⁾ liegt bei Rohrzucker bis 0,15 normal innerhalb der Fehlergrenzen (3%) und ist auch bei höheren Drucken für (106) besser als bei Ersatz von n_0 durch $\frac{V}{v_0}$.

van t'Hoff hat dann in seiner mehrfach zitierten Arbeit²⁹⁴⁾ Formel (106) theoretisch erhalten, während (105) durch *Arrhenius*³²³⁾

318) *M. Faraday*, Ann. chim. phys. (3) 20 (1822), p. 320; *T. Griffiths*, J. of Science 18 (1825), p. 89; *Pogg. Ann.* 2 (1824), p. 227; *J. Legrand*, Ann. chim. phys. (2) 59 (1835), p. 423; *J. Gay-Lussac*, Ann. chim. phys. 20 (1822), p. 325. In *Baumgartners* Naturlehre, 3. Aufl. Supplementband, Wien 1831, findet sich eine Tabelle von *Gay-Lussac*, deren Original ich nicht auffinden konnte, dort ist auch *Prinsep* erwähnt.

319) *L. v. Babo*, Über die Spannkraft des Wasserdampfes in Salzlösungen, Freiburg 1847. *A. Willner*, Diss. 1856; *Pogg. Ann.* 103 (1858), p. 529; 105 (1858), p. 85; 110 (1860), p. 564; bestätigt von *R. Emden*, Wied. Ann. 31 (1887), p. 145.

320) *W. Ostwald*, Lehrb. d. allg. Chem., 1. Aufl. Leipzig 1884; *G. Tammann*, Wied. Ann. 24 (1885), p. 523; 36 (1889), p. 692.

321) *F. M. Raoult*, Paris C. R. 103 (1886), p. 1125; 104 (1887), p. 976, 1430; 107 (1888), p. 442; Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 353; Ann. chim. phys. (6) 15 (1888), p. 375; 20 (1890), p. 297; Tonometrie, Sammlung Scientia Nr. 8, Paris 1900.

322) *C. Dieterici*, Wied. Ann. (3) 50 (1893), p. 47; 62 (1897), p. 616; 67 (1899), p. 859; *H. Seiferheld*, Diss. Tübingen 1911; *A. Smits*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 386.

323) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 550.

abgeleitet wurde. Die Messungen über Siedepunktserhöhung wurden besonders von *Raoult*³²⁴⁾ und *E. Beckmann*³²⁵⁾ durchgeführt. Die Experimente ergeben für die Größe $\frac{\Delta T \cdot n_0}{n_1}$ (welche die molekulare Siedepunktserhöhung in *Raoult-Beckmannscher* Zählung heißt) bis 0,2 *n* Lösungen verschiedener Stoffe Konstanz auf 1,5%. Auch daß ihr Wert nach (105) $\frac{RT_0^2}{Q}$ ist, bestätigt sich im Temperaturintervall von 18–100° innerhalb der Meßgenauigkeit.³²⁶⁾ Bei hohen Konzentrationen (bis 3 $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$) Rohrzucker sind die Abweichungen von der Konstanz in *Raoult-Beckmannscher* Zählung noch relativ gering.

Bekanntlich wird die Methode häufig zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzt. Sie ist auch auf Amalgame angewendet worden.³²⁷⁾

33. Allgemeiner Zusammenhang der besprochenen Größen.³²⁸⁾ Auch wenn man in einer verdünnten Lösung die Formel für das Potential des Lösungsmittels nicht kennt, läßt sich ein Zusammenhang zwischen den drei behandelten Erscheinungen angeben. Sei das unbekannte Potential

$$(107) \quad \mu_0^{(L)} = \mu_0^0 + \Delta\mu,$$

so finden wir den osmotischen Druck wie in Nr. 29 aus

$$(108) \quad 0 = \frac{\partial \mu_0^0}{\partial p} \pi + \Delta\mu \quad \text{zu} \quad \pi = - \frac{\Delta\mu}{v_0},$$

die Gefrierpunktserniedrigung aus

$$(109) \quad (T' - T_0) \frac{\partial \mu^{(S)}}{\partial T} = \frac{\partial \mu_0^0}{\partial T} (T' - T_0) + \Delta\mu \quad \text{zu} \quad T' - T_0 = \frac{RT}{Q} \Delta\mu$$

und die Dampfdruckerniedrigung aus

$$\mu_0^{(G)} + RT \lg p = \mu_0^0(p),$$

$$\text{und} \quad \mu_0^{(G)} + RT \lg p' = \mu_0^0(p) + \frac{\partial \mu_0^0(p)}{\partial p} (p' - p) + \Delta\mu$$

$$(110) \quad \text{zu} \quad RT \lg \frac{p'}{p} = -v_0(p' - p) - \Delta\mu = v_0 \pi$$

unter Vernachlässigung von $p - p'$ neben π .

324) *F. M. Raoult*, Paris C. R. 87 (1878), p. 167; 122 (1896), p. 1175; J. de phys. (2) 8 (1889), p. 1; Tonometrie, s. Anm. 321. Siehe z. B. *B. F. Lovelace*, *J. C. W. Frazer* und *E. Miller*, die für KCl von 0,2 bis 2 Mol die gleiche mol. Dampfdruckerniedrigung nach *Raoult* fanden, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916), p. 515.

325) *E. Beckmann*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 603 und folgende.

326) *E. Beckmann* und *O. Liesche*, Z. f. ph. Ch. 88 (1914), p. 23; *K. Drucker*, Z. f. ph. Ch. 74 (1910), p. 612.

327) *W. Ramsay*, J. Chem. Soc. 55 (1889), p. 521.

328) *C. Guldberg*, Paris C. R. 70 (1870), p. 1349; *F. M. Raoult*, Paris C. R. 87 (1878), p. 167.

Hieraus läßt sich $\Delta\mu$ eliminieren und umgekehrt, wenn eine der Größen experimentell gegeben ist, $\Delta\mu$ berechnen.

Bei höheren Konzentrationen kann man die Entwicklung über die ersten Glieder hinaus treiben und erhält die richtigen Formeln, wenn man in (108) und (110) $\frac{\partial\mu_0^0}{\partial p} = v_0$ durch

$$\frac{\partial\mu_0^0}{\partial p} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\mu_0^0}{\partial p^2} (p' - p_0) + \dots = v_0 \left(1 + \frac{1}{2} \kappa p\right)$$

ersetzt (κ Kompressibilität), in (109) Q durch $Q + \frac{1}{2} \frac{\partial Q}{\partial T} (T' - T_0) + \dots$

34. Löslichkeit von Gasen. Wenn in der zweiten Phase der gelöste Stoff als Gas vorhanden ist, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(111) \quad \mu_2^0 + RT \lg C_2 = \mu_1^0 + RT \lg x = \mu_1'^0 + RT \lg C_1.$$

Hier bezieht sich 1 auf die flüssige, 2 auf die Gasphase, C sind Volumenkonzentrationen, C_1 also $\frac{n_1}{V}$. Aus (111) folgt

$$\frac{C_2}{C_1} = e^{\frac{\mu_1'^0 - \mu_2^0}{RT}} = K$$

(d. h. von C_1, C_2 unabhängig).

Dieses Gesetz wurde schon 1803 von *W. Henry* entdeckt.³²⁹⁾ Es folgt statistisch sofort aus der Annahme, daß die Bewegung der Moleküle sowohl im Gas wie in der Lösung voneinander unabhängig erfolgt, denn dann ist das Verhältnis der Aufenthaltszeiten eines Moleküls in Gas und Lösung und daher auch das der Molekülzahlen konstant.³³⁰⁾ — Man kann in Umkehrung unserer Darstellung von diesem Gesetz ausgehend für das Potential des Gelösten Formel (56) und daraus nach (10') für das Potential des Lösungsmittels Formel (56') gewinnen, woraus die in Nr. 29—33 behandelten Erscheinungen folgen. Diesen Weg hat *van t'Hoff*³³⁴⁾ (unter Benutzung von Kreisprozessen statt des Potentials) bei seiner Ableitung der Gesetze verdünnter Lösungen eingeschlagen.

K nennt man nach *Ostwald* die Löslichkeit, während *R. Bunsen*³³¹⁾, von dem die ersten ausführlichen Messungen stammen, $K \frac{273}{T}$ als *Absorptionskoeffizient* definiert hatte. Führt man den Gasdruck $p = C_2 RT$ ein, so kann man ohne die Vernachlässigung, die im Ersatz von x

329) *W. Henry*, Phil. Trans. 1803, p. 29, 274; Gilb. Ann. 20 (1805), p. 147.

330) *J. W. Gibbs*, Nature 55 (1897), p. 461.

331) *R. Bunsen*, Lieb. Ann. 93 (1855), p. 1; Gasometrische Methoden, Braunschweig, 1. Aufl. 1857.

durch C_1 liegt (s. Formel (57)), schreiben

$$\frac{x}{p} = K',$$

wo K' eine in demselben Sinne wie K konstante Größe ist.

Es ist, wenn Q die entwickelte Lösungswärme bedeutet,

$$(112) \quad \left(\frac{\partial \lg K'}{\partial T}\right)_p = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Zahlreiche Untersuchungen haben die Abhängigkeit des K von der Temperatur zum Gegenstand. Während anfangs die Meinung galt, K nehme stets mit wachsendem T ab, zeigte *Chr. Bohr*³³², daß H_2 in Wasser bei 60° ein Minimum hat. Gleiches wurde dann auch bei anderen Gasen gefunden.³³³

Zur Darstellung wurden Interpolationsformeln gegeben. So setzt *L. W. Winkler*³³⁴ $\frac{K(T) - K(T_0)}{K(T_0)} = \frac{\eta(T) - \eta(T_0)}{\eta(T_0)} \sqrt[3]{\frac{M}{k}}$, wo η der Reibungskoeffizient des Wassers, M das Molekulargewicht des Gases und k für einatomige Gase $\sim 4,5$, für zweiatomige $\sim 3,8$ usf. ist. *M. Trautz* und *H. Henning*³³⁵ haben gezeigt, daß das Gesetz für die Temperaturabhängigkeit nicht genau genug gilt, daß aber bemerkenswerterweise $\frac{d \lg K}{dT} \frac{1}{\sqrt[3]{M}}$ für Molekulargewichte 2—160 und K Werte zwischen 0,06 und 1300 nicht stark schwankt. *Chr. Bohr* l. c.³³² hat die Temperaturabhängigkeit bis in die Nähe des Löslichkeitsminimums durch $K(T - n) = \kappa$ (n und κ Konstante) ausgedrückt. *St. Meyer*³³⁶ stellt die Löslichkeit zahlreicher Gase in verschiedenen Lösungsmitteln durch $K = A + B e^{-\nu T}$ gut dar, wo A, B, ν Konstante sind und ν vom Gas fast unabhängig, für verschiedene Lösungsmittel der Temperaturdifferenz Siedepunkt — Schmelzpunkt nahe umgekehrt proportional ist.

Ebenso gut stimmt die Formel von *G. Jäger*³³⁷, der aus kinetischen Betrachtungen $K = e^{-\frac{A}{RT}}$ ableitet und $A = A_0 \{1 + at(1 - bt)^2\}$ setzt. Hier sind t Celsiusgrade, b erweist sich für verschiedene Gase

332) *Chr. Bohr*, Wied. Ann. 62 (1897), p. 644.

333) *T. Estreicher*, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 176; s. auch *R. Bunsen*, l. c.³³¹); *E. Wiedemann*, Wied. Ann. 17 (1882), p. 349; *A. Naccari* u. *S. Paggiari*, Nuov. Cim. (3) 7 (1880), p. 71; *M. Kofler*, Wien. Ber. 121 (1912), p. 2169; 122 (1913), p. 1461, 1473; *G. Hofbauer*, Wien. Ber. 123 (1914), p. 2001.

334) *L. W. Winkler*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 171; 55 (1906), p. 346; *A. Rex*, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 355.

335) *M. Trautz* u. *H. Henning*, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 251.

336) *St. Meyer*, Wien. Ber. 122 (1913), p. 1281.

337) *G. Jäger*, Wien. Ber. 124 (1915), p. 287.

als nicht sehr verschieden und nahe gleich dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung.

*G. Just*³³⁸⁾ hat die Löslichkeit von H_2 , N_2 , CO , CO_2 in zahlreichen organischen Flüssigkeiten untersucht; hierbei zeigt sich ein gewisses Parallelgehen der Löslichkeiten für alle vier Gase, doch ist eine Proportionalität nur für N_2 und CO vorhanden, vielleicht auf Grund des gleichen Molekulargewichts. Bei Flüssigkeitsgemischen konnte *F. W. Skirrow*³³⁹⁾ die Löslichkeit manchmal aus der Mischungsregel berechnen, doch fanden sich auch Paare (Alkohol — Wasser, H_2SO_4 — Wasser) mit ausgesprochenem Minimum bei einem gewissen Mischungsverhältnis. Ungefähr an derselben Stelle besteht stets auch Maximum der Oberflächenspannung.

Die Auflösung eines Salzes vermindert im allgemeinen die Lösungsfähigkeit eines Gases sowie die eines anderen Nichtelektrolyten (Aussalzen).

Ein tieferer Einblick wird sich wohl erst erzielen lassen, wenn man den Einfluß der Lösungswärme und der multiplikativen Konstante in $K = K_\infty e^{-\frac{q}{RT}}$ (die mit der Entropiekonstante zusammenhängt) getrennt diskutiert.

35. Nernstscher Verteilungssatz.³⁴⁰⁾ Ganz analog Nr. 34 haben wir bei zwei verdünnten Lösungen mit gemeinsamem Gelöstem gleiches Potential des gelösten Stoffes in den Phasen 1 und 2

$$(113) \quad \mu_1^0 + RT \lg x_1 = \mu_2^0 + RT \lg x_2,$$

$$(114) \quad \frac{x_1}{x_2} = K',$$

wo die x Molenbrüche sind. Hier ist also der Verteilungskoeffizient K' von der Konzentration unabhängig.

Bei partieller Differentiation nach T erhalten wir

$$(115) \quad \frac{\partial \lg K'}{\partial T} = -\frac{Q_1 - Q_2}{RT^2}.$$

In dissoziierten Lösungen hat jedes Ion seinen eigenen Teilungskoeffizienten, d. h. in Abwesenheit elektrostatischer Kräfte wäre das Konzentrationsverhältnis zwischen beiden Phasen für die beiden Ionen

338) *G. Just*, Z. f. ph. Ch. 37 (1901), p. 342; siehe auch *J. Langmuir*, J. Am. Chem. Soc. 41 (1919), p. 1543.

339) *F. W. Skirrow*, Z. f. ph. Ch. 41 (1903), p. 139; *A. Christoff*, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 321; 55 (1906), p. 622; siehe schon bei *O. Müller*, Wied. Ann. 37 (1889), p. 24; *O. Lubarsch*, Wied. Ann. 37 (1889), p. 524; *C Müller*, Z. f. ph. Ch. 81 (1913), p. 483.

340) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 8 (1891), p. 110.

verschieden. Da aber äquivalente Mengen der Ionen beider Vorzeichen in jeder Phase auftreten müssen, bilden sich elektrische Phasengrenzkraft mit der Potentialdifferenz φ aus, so daß

$$(116) \quad K_+ e^{-\frac{v\varphi F}{RT}} = K_- e^{+\frac{v\varphi F}{RT}}$$

ist. Hierüber wird in Nr. 46, 53 noch näher gesprochen. Für die Bezeichnungen siehe Nr. 46.

Wie stets beziehen sich unsere Formeln auf unveränderte Moleküle. Treten daneben Umsetzungen ein, so ist die Verteilung der Gesamtmenge des Salzes auf die Phasen natürlich eine andere, und man kann die Abhängigkeit der Gesamtmenge des Salzes in einer Phase von der Konzentration der anderen Phase zur Erforschung der Umsetzung benutzen³⁴¹⁾; es läßt sich daher auch eine Vergleichung der Molekulargewichte in den Phasen ausführen.^{342) 340)}

36. Löslichkeit fester Körper konstanter Zusammensetzung.

a) *Abhängigkeit von Temperatur und Druck.* Es liege der Stoff 1 als Bodenkörper s neben einem flüssigen Gemisch L von 1 und 2 vor. Dann muß in bezug auf 1 an der Grenzfläche Gleichgewicht herrschen

$$(117) \quad \mu_1^{(s)}(T) = \mu_1^{(L)}(p, T, x).$$

Um die Abhängigkeit der Löslichkeit (d. h. des Molenbruches x des Stoffes 1 in der gesättigten Lösung) von p und T kennen zu lernen, benutzen wir (12), beachten, daß im Bodenkörper $x_1^{(s)} = 1$, $x_2^{(s)} = 0$, also $dn_1^{(s)} = dn_2^{(s)} = 0$ ist, andererseits die Menge des Stoffes 2 konstant, also $dn_2^{(L)} = 0$, und führen endlich statt der Differentiation nach n eine solche nach x , welche Größe die Zusammensetzung vollständig charakterisiert, ein. So erhalten wir

$$(118) \quad + \delta V dp - \frac{\delta Q}{T} dT + dx \frac{\partial \mu_1^{(L)}}{\partial x} \delta n_1^{(L)} = 0.$$

Bei konstantem p wird die Gleichung der Löslichkeits-(d. h. x, T)Kurve

$$(119) \quad \frac{dx}{dT} = + \frac{\frac{\delta Q}{T}}{\frac{\partial \mu_1^{(L)}}{\partial x}}.$$

Da $\frac{\partial \mu_1^{(L)}}{\partial x} > 0$ (Stabilitätsbedingung), hat $\frac{dx}{dT}$ das Vorzeichen der auf-

341) W. S. Hendrixson, Z. f. anorg. Ch. 13 (1897), p. 73; M. Roloff, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 341; A. A. Jakowkin, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 539; 18 (1895), p. 585; 20 (1896), p. 19; 29 (1899), p. 613; Ber. deutsch. Chem. Ges. 30 (1897), p. 518.

342) D. Berthelot u. E. Jungfleisch, Ann. chim. phys. (4) 26 (1872), p. 396; D. Berthelot, ebenda p. 408.

genommenen Lösungswärme $\frac{\delta Q}{\delta n_1}$, die meist positiv ist. (119) wird besonders einfach, wenn einer der Stoffe in großem Überschuß ist.

α) Am oberen Ende der Löslichkeitskurve (x nahe 1) haben wir eine verdünnte Lösung von 2 in geschmolzenem 1. Dann erhält man $\mu_1^{(L)}$ nach (56'); nur ist zu beachten, daß sich dort x auf den Stoff 2, hier auf 1 bezieht, also

$$\mu_1^{(L)} = \mu_1^0 + RT \lg x,$$

(119) wird dann

$$(120) \quad \frac{dx}{dT} = + \frac{\delta Q}{\delta n_1} \frac{x}{RT^2}, \quad x \text{ nahe } 1.$$

$\frac{\delta Q}{\delta n_1}$ bedeutet hier die Schmelzwärme von 1, dessen Schmelzpunkt durch den Zusatz des Stoffes 2 um dT erniedrigt ist. Tatsächlich fällt obige Gleichung mit (104) zusammen.

β) Am unteren Ende der Löslichkeitskurve (x sehr klein) haben wir eine verdünnte Lösung von 1 in 2, es ist nach (56)

$$\mu_1^{(L)} = \mu_1'^0 + RT \lg x,$$

und (119) hat die Form

$$(121) \quad \frac{d \lg x}{dT} = + \frac{\delta Q}{\delta n_1} \frac{1}{RT^2} \text{ }^{343)},$$

oder bei angenäherter Konstanz von $\frac{\delta Q}{\delta n_1}$, das jetzt die aufgenommene Lösungswärme von 1 in 2 ist,

$$\lg x = - \frac{\delta Q}{\delta n_1} \frac{1}{RT} + \text{konst.}$$

Hat das dazwischen liegende Stück eine aufrechte S-Form, so muß an den Stellen mit vertikaler Tangente nach (119) $\frac{\partial \mu}{\partial x} = 0$ sein und dann negativ werden, was der Stabilitätsbedingung widerspricht, d. h. es teilt sich die flüssige Phase in mehrere (Fig. 3), siehe Nr. 39.

γ) Mit sinkender Temperatur sinkt aber auch das Potential von 2 in der Lösung, bis es den Wert $\mu_2^{(s)}$ erreicht hat. Dann scheidet sich also neben festem 1 auch festes 2 ab, es gelten dann

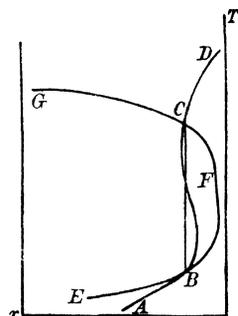


Fig. 3.
ABCD Löslichkeitskurve der festen Phase; *EBFCG* Kurve der gegenseitigen Löslichkeit der beiden flüssigen Phasen; *BC* Kurve des Gleichgewichtes zwischen allen Phasen.

343) *H. Le Chatelier*, Paris C. R. 100 (1885), p. 50, 441, geprüft und bestätigt von *G. v. Marseveen*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 384, Ref. über die Diss. Zürich 1897; *E. v. Stackelberg*, ebenda 26 (1898), p. 533; *A. A. Noyes* u. *V. Sammet*, Z. f. p. Ch. 43 (1903), p. 513 mit Berücksichtigung der bei Elektrolyten nötigen Änderungen; *J. Schröder*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 449; *M. Étard*, Ann. chim. phys. (3) 2 (1894), p. 503, gibt Temperatur-Löslichkeitskurven.

folgende Gleichungen:

$$(122) \quad \begin{aligned} \mu_1^{(s)} &= \mu_1^0 + RT_0 \lg x_0 \\ \mu_2^{(s)} &= \mu_2^0 + RT_0 \lg(1 - x_0). \end{aligned}$$

Diese bestimmen T_0 und x_0 , diejenige Temperatur und Konzentration, bei welcher Lösung neben beiden festen Phasen bestehen kann. Diese Werte sind natürlich von p abhängig, wenn auch nur so wenig³⁴⁴), daß man darauf meist keine Rücksicht nimmt. Den Punkt T_0, x_0 nennt man kryohydratischen oder *eutektischen Punkt*, den Bodenkörper Kryohydrat oder Eutektikum.

Eine Lösung dieser Konzentration *gefriert* also mit konstanter Zusammensetzung wie ein einheitlicher Körper. Man hielt den Bodenkörper, der beide Stoffe im Verhältnis $\frac{x}{1-x}$ enthält, daher anfangs für eine Verbindung.³⁴⁵) L. Pfaundler³⁴⁶) hat diese Verhältnisse klar

Schmelzpunkt des Salzes erkannt, sie sind dann von *Guldberg* ausführlich besprochen und noch öfters geprüft worden.

Stabile Gleichgewichte von noch höherer Konzentration an 2 als im kryohydratischen Punkt hat man, wenn der Stoff 2 statt des Stoffes 1 den Bodenkörper bildet; die beiden Löslichkeitslinien schneiden sich im Punkt T_0, x_0 , doch kann man die erste natürlich durch Unterkühlung, die zweite durch

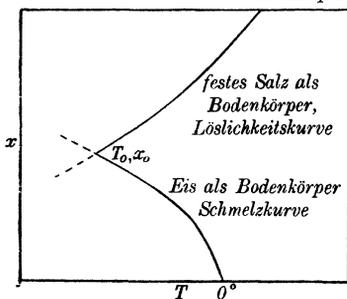


Fig. 4.

Übersättigung fortsetzen (Fig. 4).

Bezüglich der *Übersättigungserscheinungen* gilt das gleiche wie bezüglich *Überkaltung* (Nr. 25 c). Sie haben schon sehr früh die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, als ihr Entdecker kann *Lowitz* gelten.³⁴⁷)

344) Bei Hinzunahme der Dampfphase erhalten wir einen Quadrupelpunkt, wo auch p fest gegeben ist. Von hier geht die Linie (p, T_0, x_0) ab, und zwar zu steigenden Drucken; da 1 Atm. meist über dem Quadrupelpunkt liegt, kann man bei normalem Druck meist dieses Gebiet erreichen.

345) F. Guthrie, Phil. Mag. (4) 49 (1875), p. 1, 206, 366; 50 (1875), p. 266, 354, 446; (5) 1 (1876), p. 49; 2 (1876), p. 211.

346) L. Pfaundler, Münch. Naturf.-Vers., Ber. deutsch. Chem. Ges. 10 (1877), p. 2223; C. Guldberg, Ostwalds Klass. 139, p. 27; H. Offer, Wien. Ber. 81 (1880), p. 1058; M. Roloff, Z. f. ph. Ch. 17 (1895), p. 325; A. Dahms, Wied. Ann. 54 (1895), p. 486; 64 (1898), p. 507; A. Miolati, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 649.

347) J. T. Lowitz, Crelles chem. Ann. 1 (1795), p. 3; Ch. Violette, Paris C. R. 60 (1865), p. 831, 973; Ann. Éc. Norm. 3 (1866), p. 205; D. Gernez, Paris C. R. 60 (1865), p. 833, 1027; 61 (1865), p. 71, 289; Ann. Éc. Norm. 3 (1866), p. 167; L'Institut (2) 3 (1875), p. 228; P. E. Lecoq de Boisbaudran, Paris C. R. 63 (1866),

Den Nachweis, daß das Auskristallisieren an Spuren von Kristallen des gelösten Stoffes ansetzt, erbrachten *Violette* und *Gernez*, daß isomorphe Stoffe ebenso wirken, zeigten dieser und *Lecoq de Boisbaudran*. *Ostwald* bestimmte die wirksame Minimalmenge.³⁴⁷⁾

Hinsichtlich der Lösungswärme $\frac{\delta Q_1}{\delta n_1}$ ist zu beachten, daß bei konzentrierten Lösungen verschiedene Größen unter diesem Namen verstanden werden. Man unterscheidet³⁴⁸⁾:

- 1) Die *erste Lösungswärme*, die beim Auflösen von 1 Mol in einer unendlichen Menge Lösungsmittel entwickelt wird.
- 2) Die *intermediäre Lösungswärme*, die beim Auflösen von 1 Mol in einer Lösung von bestimmter Konzentration entwickelt wird. Sie hängt von der Konzentration ab und unterscheidet sich von 1) um die Verdünnungswärme, die beim Verdünnen auf die Konzentration Null entsteht.
- 3) Ist die Lösung gesättigt, so wird 2) zur *letzten Lösungswärme*. Diese Größe tritt in (119)—(121) auf.
- 4) Löst man in so viel Lösungsmittel, daß gerade eine gesättigte Lösung entsteht, so wird die *integrale Lösungswärme* entwickelt, die sich aus 2) durch Integration berechnet.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck folgt sofort aus (118) zu³⁴⁹⁾

$$(123) \quad \frac{dx}{dp} = - \frac{\delta V}{\delta n_1} \frac{1}{\frac{\partial \mu_1^{(L)}}{\partial x}}$$

Die Löslichkeit steigt also mit p , wenn beim Lösen Kontraktion eintritt, da $\frac{\partial \mu}{\partial x} > 0$.

b) *Abhängigkeit vom Bodenkörper*.³⁵⁰⁾ Da $\mu^{(s)}$ bei verschiedenen polymorphen Formen verschieden ist, gilt das auch für die Löslichkeit, und zwar ist die stabilere Form, die das kleinere Potential hat, schwerer löslich (122). Beim Umwandlungspunkt schneiden sich die Löslichkeitskurven, und es ist nach (119)

p. 95; Ann. chim. phys. (4) 9 (1866), p. 173. Weitere Literatur bei *W. Ostwald*, Lehrbuch, 2. Aufl. II₂, p. 705—784.

348) *H. W. B. Roozeboom*, Rec. trav. chim. 5 (1886), p. 335; *Ch. M. van Deventer* u. *H. J. van de Stadt*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 43.

349) Literatur siehe bei *E. Cohen* u. *W. Schut*, Piezochemie, Leipzig 1919.

350) *J. Walker*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 193; *V. Rothmund*, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 484; *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 18 (1895), p. 159; 29 (1899), p. 170; 34 (1900), p. 495; *G. A. Hulett*, ebenda 37 (1901), p. 385; 47 (1904), p. 357; *K. Schick*, ebenda 42 (1903), p. 155; *J. H. van t'Hoff*, Vorlesungen 2 (1899), p. 129.

$$(124) \quad \frac{dx}{dT} - \frac{dx'}{dT} = + \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_1^{(L)}}{\partial x} \left(\frac{\delta Q}{\delta n_1} \right) - \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_1^{(L)}}{\partial x} \left(\frac{\delta Q}{\delta n_1} \right)'$$

Nun ist $\frac{\delta Q - \delta Q'}{\delta n_1}$ gleich der Umwandlungswärme W . Also beim Umwandlungspunkt u allgemein

$$\frac{dx}{dT} - \frac{dx'}{dT} = + \frac{W}{T_u} \frac{1}{\frac{\partial \mu_1^{(L)}}{\partial x_u}}$$

Andererseits ist im Gebiet der verdünnten Lösungen, wie durch Integration und Differenzbildung aus (121) folgt, $\ln \frac{x}{x'} = - \frac{W}{RT} + \text{konst.}$, also unabhängig vom Lösungsmittel.

Auch die *Korngröße* ist von Einfluß auf die Löslichkeit; bei kleinen Körnern ($< 2\mu$) ist diese merkbar größer.

c) *Allgemeine Formeln und Regelmäßigkeiten.* A. Findlay³⁵¹) hat als angenähert für viele Stoffe gültig folgende Formel gegeben:

$$\frac{T}{T'} = a + bT.$$

Hier sind T und T' Temperaturen, bei welchen die zwei zu vergleichenden Stoffe gleiche Löslichkeit haben.

Nach Nordenskjöld³⁵²) gilt häufig mit großer Genauigkeit für die Volumenkonzentration C der gesättigten Lösung

$$\lg C = -a + bT + cT^2.$$

Bei Isotopen sind nach Fajans³⁵³) die Löslichkeiten innerhalb der Versuchsfehler gleich.

Carnelley³⁵⁴) hat gefunden, daß bei Isomeren dasjenige mit dem niederen Schmelzpunkt leichter löslich ist und ein ähnlicher Satz wie bei polymorphen Formen (Verhältnis der Löslichkeit unabhängig vom Lösungsmittel, siehe b)) auch hier gilt.

Würde man die Entropie gelöster Stoffe, d. h. den ganzen Verlauf der spezifischen Wärmen und die Entropiekonstante, kennen, so könnte man (bei verdünnten Lösungen) die Löslichkeit auf Grund des Nernstschen Theorems genau so berechnen wie die Dampfdrucke von

351) A. Findlay, Z. f. ph. Ch. 41 (1902), p. 28; 42 (1903), p. 100.

352) A. E. Nordenskjöld, Pogg. Ann. 136 (1869), p. 309.

353) K. Fajans u. J. Fischler, Z. f. anorg. Ch. 95 (1916), p. 284; K. Fajans u. M. Lambert, ebenda, p. 297.

354) Th. Carnelley, Phil. Mag. (5) 13 (1882), p. 180; Th. Carnelley u. A. Thomson, J. Chem. Soc. 53 (1888), p. 782. Dagegen J. Walker u. J. K. Wood, ebenda 73 (1898), p. 618; A. F. Holleman, Rec. trav. chim. 17 (1898), p. 249; 22 (1903), p. 273.

Gasen. Der einzige Versuch, der hierzu bei Elektrolyten unter der Annahme, daß gelöste einatomige Ionen sich ganz gleich wie Gase verhalten, gemacht wurde, führt zu Resultaten (vgl. Nr. 48), die sogar in der Größenordnung ganz falsch sind. Die theoretische Berechnung würde die Kenntnis der Kräfte zwischen den Molekülen von Lösungsmittel und Gelöstem erfordern, doch sind auch dann noch die mathematischen Schwierigkeiten sehr groß.

d) *Gemische, Löslichkeitsbeeinflussung, Neutralsalzwirkung.* Über die Löslichkeit in Gemischen, bzw. die Löslichkeitsbeeinflussung liegen zahlreiche Untersuchungen vor.³⁵⁵⁾ *Rothmund* und *Nernst*³⁵⁶⁾ haben nachgewiesen, daß allgemein, wenn ein Körper die Löslichkeit des anderen erniedrigt, auch der Zusatz des zweiten die des ersten vermindert. Es folgt dies einfach wieder aus (10).

Zusatz von Salzen setzt die Löslichkeit von Nichtelektrolyten meist herab, und zwar ist dieser „Aussalzeffekt“ häufig unabhängig von dem Nichtelektrolyt. Auch die Löslichkeit anderer Salze wird durch diesen Zusatz gemindert. Als Erklärung wird Wasserbindung durch Hydratbildung, Erhöhung des Binnendruckes usw. angenommen.

Inwieweit der Effekt durch die direkte gegenseitige Einwirkung der Ionen bedingt ist (Nr. 16), ist noch nicht streng untersucht.

37. Die Kristallisationsgeschwindigkeit aus Lösungen. Nach der Theorie von *Nernst-Brunner* (Nr. 45) wäre zu erwarten, daß die Auflösungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit (A.-G. und K.-G.) durch die Diffusion an die Grenzfläche bestimmt ist und bei gleicher Abweichung vom Sättigungszustand nach der einen oder anderen Seite diese beiden Größen A.-G. und K.-G. gleich werden. Diese Voraussetzung hat sich oft bestätigt.³⁵⁷⁾ (Allerdings scheint es auch hier Verzögerungen zu geben, die katalytisch beseitigt werden können.³⁵⁸⁾)

355) *H. Schiff*, Lieb. Ann. 118 (1861), p. 362; *Z. f. ph. Ch.* 23 (1897), p. 355; *A. Gerardin*, Ann. chim. phys. (9) 5 (1865), p. 129; *G. Bodländer*, *Z. f. ph. Ch.* 7 (1891), p. 308; *C. Scheibler*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 5 (1872), p. 343; *C. A. Lobry de Bruyn*, *Z. f. ph. Ch.* 10 (1892), p. 782; *F. A. Holleman* u. *C. A. Antusch*, Rec. trav. chim. 13 (1894), p. 277; *L. Bruner*, *Z. f. ph. Ch.* 26 (1898), p. 145; *E. Boedtker*, ebenda 22 (1897), p. 505; *D. Strömholm*, ebenda 44 (1903), p. 63, 721.

356) *V. Rothmund*, *Z. f. El.* 7 (1901), p. 675; *W. Nernst*, *Z. f. ph. Ch.* 38 (1902), p. 487.

357) *G. Andrejew*, *Z. f. Kryst.* 43 (1907), p. 39; *L. Bruner* u. *St. Tolloczko*, *Z. f. ph. Ch.* 35 (1900), p. 283; 56 (1908), p. 58; *Z. f. anorg. Ch.* 28 (1900), p. 314; 35 (1903), p. 23; *Ch. Leenhardt*, Paris C. R. 141 (1905), p. 188.

358) *K. Drucker*, *Z. f. ph. Ch.* 36 (1901), p. 173; *Z. f. anorg. Ch.* 29 (1902), p. 459.

Doch hat *Marc*³⁵⁸⁾ gezeigt, daß bei genügend intensiver Rührung sich Kristalle finden lassen, wo dies nicht mehr gilt.

In einer ersten Gruppe, die langsam kristallisierende Stoffe enthält, zeigt sich, daß (bei über $300 \frac{\text{Umdrehungen}}{\text{Minute}}$ des Rührers) die K.-G. größer (bis zu 10 mal) ist als die A.-G. Die erstere wird nur über 17°C. durch eine Reaktionsgleichung erster Ordnung, unterhalb 13° durch eine solche zweiter Ordnung bestimmt; doch gilt das nicht in der ersten Zeit, wo der Vorgang schneller ist. Der Temperaturkoeffizient ist im ersten Fall ~ 2 , im zweiten $\sim 1,5$. Ferner zeigt sich, daß Zusatz von Stoffen, die adsorbiert werden, die A.-G. nicht, dagegen die K.-G. stark beeinflussen, und zwar so, daß dieselbe scheinbar bei einer von 0 verschiedenen Übersättigung zum Stillstand kommt. Für die Abhängigkeit von der Konzentration des adsorbierten Stoffes (meist Farbstoffen) gilt bei mäßigen C für die Kristallisationsgeschwindigkeit die Gleichung (Nr. 28a) $\lg \frac{G_0}{G_C} = kC^n$, die für kleine C in die Gleichung von *Freundlich*³⁵²⁾ übergeht. Für große C hängt die K.-G. (ebenso wie die adsorbierte Menge) nicht mehr von C ab. Die Löslichkeit soll durch den Farbstoffzusatz nicht verändert werden.

In der zweiten Gruppe (schnell kristallisierende Stoffe, hier sind natürlich höhere Rührgeschwindigkeiten nötig) findet sich ohne Zusatz oft Gleichheit von K.-G. und A.-G., bei Zusatz von Farbstoffen wird außer der K.-G. auch die A.-G. etwas herabgesetzt, im übrigen läßt sich der schnellere Vorgang bei Beginn der Kristallisation nicht nachweisen.

Aus diesen Ergebnissen schließt *Marc* auf die Existenz einer Eigengeschwindigkeit der Kristallisation. Besonders wichtig scheint der Umstand ungleicher K.-G. und A.-G. als Einwand gegen die dynamische Auffassung des Gleichgewichts (Nr. 6). Direkte Messungen der Geschwindigkeit, mit der Salz und Lösung Moleküle austauschen, hat *Hevesy* gemacht.^{359a)}

359) *R. Marc*, Z. f. ph. Ch. 61 (1908), p. 385; 67 (1909), p. 470; 73 (1910), p. 689; 75 (1911), p. 710; 79 (1912), p. 71; Z. f. El. 16 (1910), p. 201; 17 (1911), p. 134; 18 (1912), p. 161; *R. Marc* u. *W. Wenk*, Z. f. ph. Ch. 68 (1910), p. 104; *W. Wenk*, Z. f. Kryst. 47 (1910), p. 124; *M. Le Blanc* u. *W. Schmandt*, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 614; *M. Le Blanc*, Z. f. ph. Ch. 86 (1914), p. 334; dagegen *C. L. Wagner*, Z. f. ph. Ch. 71 (1910), p. 401; Z. f. El. 17 (1911), p. 125, 989; *J. H. Walton* u. *A. Brann*, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916), p. 317, 1161, die auch bei schwach absorbierbaren Stoffen starke Hemmungen finden und sie auf Hydratbildung zurückführen.

359a) *G. v. Hevesy* u. *E. Róna*, Z. f. ph. Ch. 89 (1915), p. 294.

38. Schmelzpunkt von dissoziierenden Verbindungen (Hydraten). Etwas komplizierter als in Nr. 36 liegen die Verhältnisse bei Verbindungen, die beim Schmelzen teilweise nach der Formel (vgl. p. 957 unten) $c(3) = a(1) + b(2)$ dissoziieren. Es sei der Molenbruch von 1 in der Schmelze x_1 , der von 2 x_2 , der von 3 also $1 - x_1 - x_2$.

Dann haben wir die allgemeine Gleichung (12), in der wir $dp = 0$ setzen, auf zwei Teilgleichgewichte anzuwenden. (Wir lassen der Bequemlichkeit halber an den μ den Index L weg.)

a) Auf das Gleichgewicht von 3 zwischen Schmelze und Bodenkörper:

$$(125) \quad -\frac{\delta Q_1}{\delta n_3} \frac{dT}{T} + dn_1 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} + dn_2 \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} + dn_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} = 0$$

oder nach Einführung von x_1 und x_2 statt der n

$$(125') \quad -\frac{\delta Q_1}{\delta n_3} \frac{dT}{T} + \frac{\partial \mu_3}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial \mu_3}{\partial x_2} dx_2 = 0.$$

b) Die Anwendung auf das Gleichgewicht zwischen 3, 1 und 2 in der Schmelze ergibt bei einer virtuellen Umsetzung, die einer Verwandlung von $c \delta n$ Mol 3 in $a \delta n$ Mol (1) + $b \delta n$ Mol 2 entspricht,

$$(125'') \quad -\frac{\delta Q_2}{\delta n} \frac{dT}{T} + dn_1 \left(a \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} + b \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} - c \frac{\partial \mu_3}{\partial n_1} \right) \\ + dn_2 \left(a \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} + b \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} - c \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} \right) + dn_3 \left(a \frac{\partial \mu_1}{\partial n_3} + b \frac{\partial \mu_2}{\partial n_3} - c \frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} \right) = 0$$

oder nach Einführung der Molenbrüche

$$(125''') \quad -\frac{\delta Q_2}{\delta n} \frac{dT}{T} + \frac{\partial}{\partial x_1} (a\mu_1 + b\mu_2 - c\mu_3) dx_1 \\ + \frac{\partial}{\partial x_2} (a\mu_1 + b\mu_2 - c\mu_3) dx_2 = 0.$$

Auflösung von (125') und (125''') nach dx_1 ergibt

$$(126) \quad dx_1 = -\frac{dT}{T} \frac{\frac{\partial (a\mu_1 + b\mu_2 - c\mu_3)}{\partial x_2} \frac{\delta Q_1}{\delta n_3} - \frac{\partial \mu_3}{\partial x_2} \frac{\delta Q_2}{\delta n}}{\frac{\partial \mu_3}{\partial x_2} \frac{\partial (a\mu_1 + b\mu_2 - c\mu_3)}{\partial x_1} - \frac{\partial \mu_3}{\partial x_1} \frac{\partial (a\mu_1 + b\mu_2 - c\mu_3)}{\partial x_2}}$$

Es sei nun 3 so wenig dissoziiert, daß wir die Gesetze verdünnter Lösungen auf 1 und 2 anwenden können, so daß die von der Zusammensetzung abhängigen Teile von μ_1 , μ_2 , μ_3 gleich $RT \lg x_1$, $RT \lg x_2$, $RT \lg (1 - x_1 - x_2)$ werden. Das ergibt

$$(127) \quad dx_1 = + \frac{dT}{RT^2} \frac{(1 - x_1 - x_2) b x_1 \frac{\delta Q_1}{\delta n_3} + c x_1 x_2 \left(\frac{\delta Q_1}{\delta n_3} + \frac{1}{c} \frac{\delta Q_2}{\delta n} \right)}{a x_2 - b x_1}$$

Für $ax_2 = bx_1$ wird $\frac{dT}{dx} = 0$; dann hat die Flüssigkeit die Bruttoszusammensetzung des Bodenkörpers und ergibt ein Maximum der Temperaturkurve (Nr. 3b). Setzen wir eine merkliche Menge 1 zu, so daß $bx_1 \geq ax_2$, so gibt Vernachlässigung von x_2 neben x_1

$$(128) \quad dx_1 = - \frac{dT}{RT^2} (1 - x_1) \frac{\delta Q_1}{\delta n_1}.$$

Das ist die gleiche Formel wie beim Zusatz eines fremden Stoffes (Nr. 31), entsprechend der gewöhnlichen Gefrierpunktserniedrigung. Beim Zusatz von (1) wird allerdings durch Zusammentritt von 1 und 2 zu 3 das Gleichgewicht verschoben (Nr. 14), doch reicht dies nicht, um die große zugesetzte Menge von 1 merkbar zu vermindern. Setzt man dagegen nur so *kleine Mengen* von 1 zu, daß nicht mehr $bx_1 \geq ax_2$ ist, so vermindert die Gleichgewichtsverschiebung die Menge von 1 so stark, daß (prozentisch) merkbar weniger freies 1 übrigbleibt, als der ursprünglich vorhandenen Menge + der neuzugesetzten entspricht; die Gefrierpunktserniedrigung ist kleiner, als man nach (128) erwarten sollte, die Kurve krümmt sich gegen das Maximum zu. Entsprechendes gilt für die andere Seite (Überschuß von 2). Aus der Stärke der Krümmung kann man auf den Dissoziationsgrad schließen. Wäre 3 gar nicht dissoziiert, so würden die beiden Kurven der Gefrierpunktserniedrigung durch 1 und 2 unabhängig voneinander geradlinig verlaufen und sich in einem Winkel treffen.

Diese „rückläufigen“ Lösungskurven wurden zuerst von Ordway entdeckt, dann von Pfaundler und Schnegg untersucht, endlich von Roozeboom erklärt.³⁶⁰⁾

Es kann also hier der Bodenkörper 3 mit zwei verschiedenen Lösungen bei der gleichen Temperatur im Gleichgewicht sein, einer an 1 reicheren als er selbst (Gefrierpunktserniedrigung durch 1) und einer an 2 reicheren (Gefrierpunktserniedrigung durch 2). Diese bei-

360) J. M. Ordway, Sill. J. (2) 27 (1859), p. 16; L. Pfaundler u. E. Schnegg, Wien. Ber. 71 (1875), p. 351; H. W. B. Roozeboom, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 449; 4 (1889), p. 31; 10 (1892), p. 477; H. Le Chatelier, Paris C. R. 108 (1889), p. 565, 801, 1015; H. W. B. Roozeboom, Paris C. R. 108 (1889), p. 744, 1013; J. H. van t'Hoff u. H. M. Dawson, Z. f. ph. Ch. 22 (1897), p. 598; J. H. van t'Hoff, Vorlesungen I, p. 66; W. Stortenbeker, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 194; F. A. Lidbury, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 453; F. W. Küster u. R. Kremann, Z. f. anorg. Ch. 41 (1904), p. 34; R. Kremann, Wien. Monatsh. f. Ch. 25 (1904), p. 1215; J. D. van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik II (Leipzig 1912), p. 624; W. Bray, Z. f. ph. Ch. 80 (1912), p. 251, 378; O. Sackur, Z. f. ph. Ch. 80 (1912), p. 254, 380; P. H. J. Hoenen, Z. f. ph. Ch. 83 (1913), p. 513; G. N. Lewis, Z. f. ph. Ch. 61 (1908), p. 158.

den selbst sind natürlich nur in bezug auf 3 im Gleichgewicht, nicht aber in bezug auf 1 und 2.

Die Schmelz- bzw. Löslichkeitskurve eines Hydrats kann von der eines anderen (evtl. des Anhydrids) in einem Tripelpunkt geschnitten werden. Geschieht dies so, daß die beiden Kurven im stabilen Teil einen spitzen Winkel bilden (vgl. Fig. 7, die in Nr. 42 erklärt wird), dann ist das Maximum vorhanden, der Schnittpunkt ist ein eutektischer Punkt, die Zusammensetzung der Schmelze liegt zwischen der der beiden festen Phasen.

Ist dagegen der Winkel stumpf (Fig. 5), so kann sich das Minimum im stabilen Gebiet nicht ausbilden, die Zusammensetzung der Lösung und die der einen Phase schließen die Zusammensetzung der anderen Phase zwischen sich ein,

oder mit anderen Worten, das an Lösungsmittel reichere Hydrat schmilzt unter Abscheidung der anderen festen Phase.

*Goldschmidt*³⁶¹⁾ hat gezeigt, welchen Einfluß der Zusatz eines fremden Stoffes in kleiner Menge auf die Löslichkeit von Hydraten hat. Sei 1 das Lösungsmittel, 2 das um α Moleküle desselben reichere, 3 das ärmere Hydrat. Dann ist in der Lösung

$$\mu_3 + \alpha\mu_1 = \mu_2.$$

μ_2 ist durch das Potential des festen Hydrats (Bodenkörper) festgelegt, durch Zusatz des fremden Stoffes sinkt nach (56') das Potential μ_1 des Lösungsmittels, daher muß μ_3 und damit die dissoziierte Menge steigen. Hierdurch steigt aber die Gesamtmenge des Salzes in Lösung (denn die von 2 ist konstant).

39. Schmelzen unter dem Lösungsmittel³⁶²⁾ (Fig. 3). Besondere Erscheinungen treten ein, wenn der Stoff unter dem Lösungsmittel zu einer zweiten flüssigen Phase schmilzt, die sich also mit dem Lösungsmittel nicht unbeschränkt mischt (über diesen Gegenstand Encykl. V 10,

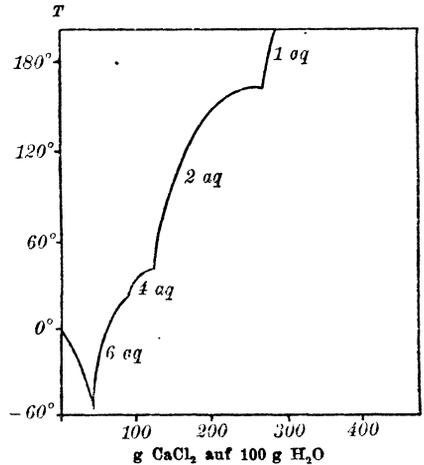


Fig. 5.

361) *H. Goldschmidt*, Z. f. ph. Ch. 17 (1895), p. 145. Nach *R. Löwenherz*, Z. f. ph. Ch. 18 (1895), p. 70 zeigen sich Komplikationen.

362) *V. Rothmund*, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 484; *W. Alexejew*, Wied. Ann. 28 (1886), p. 305.

Nr. 68). Es findet das nicht beim gewöhnlichen Schmelzpunkt statt, sondern derselbe ist durch das Lösungsmittel erniedrigt. Ist alles geschmolzen, so läßt sich die Gleichgewichtskurve der beiden flüssigen Phasen durch Überkaltung auch in das metastabile Gebiet fortsetzen. F ist der kritische Punkt, wo beide Phasen identisch werden, die Kurve EBF stellt die Zusammensetzung der an Lösungsmittel reicheren, FCG die der ärmeren Phase als Funktion von T dar. In B schneidet EF die Lösungslinie AB des festen Salzes, dort sind also festes Salz und beide flüssigen Phasen in Gleichgewicht. Wärmezufuhr ergibt Schmelzen des festen Stoffes unter gleichzeitiger Umwandlung der an Lösungsmittel reicheren Phase in die andere. Dabei wandert der die Gesamtzusammensetzung der beiden flüssigen Phasen darstellende Punkt bei konstanter Temperatur von B nach C (da die Menge der an Lösungsmittel ärmeren Phase zunimmt), bis alles Lösungsmittel in der an Lösungsmittel ärmeren Phase ist und die andere verschwunden ist. Dann erreicht unsere Gerade in C die Kurve CG , die die Zusammensetzung der jetzt allein vorhandenen flüssigen Phase darstellt. Bei weiterem Sinken der Temperatur ändert sich das Gleichgewicht längs CD , es ist fester Stoff in Berührung mit der an Lösungsmittel ärmeren Phase vorhanden.

Doch ist es auch möglich, wie *Alexejew* gefunden hat, daß die Löslichkeitskurve des festen Stoffes die Gleichgewichtskurve der beiden flüssigen Phasen nicht schneidet, weil sie bei höheren Temperaturen verläuft, d. h. es verläuft $ABCD$ rechts von EF .

40. Feste Lösungen und Mischkristalle. Veranlaßt durch die Beobachtung von zu geringen Gefrierpunktserniedrigungen hat *van t'Hoff*³⁶³) die Annahme ausgesprochen, daß in solchen Fällen nicht das reine Lösungsmittel, sondern eine gemischte Phase auskristallisiere, die thermodynamisch ebenso wie eine flüssige Lösung zu behandeln sei. Daß in diesem Fall die Gefrierpunktserniedrigung herabgesetzt wird, folgt aus (14).

Ebenso verlieren alle Aussagen, die wir für reine kondensierte Stoffe im Gegensatz zu anderen Phasen gemacht haben, ihre Gültigkeit; wir haben es vielmehr mit Lösungen zu tun, für die die gleichen Gesetze gelten wie für flüssige Lösungen, wenn das Gleichgewicht sich einstellt, was allerdings infolge der Langsamkeit der Diffusion bei normaler Temperatur (Nr. 22) unter den gewöhnlichen Mes-

363) *J. H. van t'Hoff*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 322; siehe auch *J. F. Eykman*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 497; *A. Horstmann*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 1.

sungsbedingungen oft nicht der Fall ist. In solchen Fällen³⁶⁴) würden uns die Messungen Eigenschaften von Gemengen, nicht von Lösungen zeigen, die sich mit der Zeit ändern würden, und erst die Mittelung über unendlich lange Zeit wird uns die Lösungsgesetze erkennen lassen. Daß aber bei genügend schneller Diffusion die Gesetze der Lösungen (Nr. 10f.) auch auf feste Stoffe anwendbar sind, lehren die Überlegungen in Nr. 5.

Der wichtigste und zugleich typische Fall fester Lösungen ist die Bildung von Mischkristallen. *E. Mitscherlich*³⁶⁵) hat schon 1819 gezeigt, daß bei vielen chemisch ähnlichen Körpern eine große Ähnlichkeit der Kristallform auftritt, die wohl auf sehr ähnliche Raumgitter zurückzuführen ist (Isomorphie). Solche Stoffe können gemeinsam kristallisieren (Mischkristalle). Es gibt zwar auch einige Fälle, wo die Mischkristallbildung bei verschiedener Kristallform eintritt, doch kann man annehmen, daß dann der eine Stoff in zwei Formen auftreten kann (Dimorphie), deren eine mit dem anderen Stoff isomorph, für sich allein aber instabil ist und nur durch die Anwesenheit des anderen Stoffes stabilisiert wird (Isodimorphie).

Die Atome der beiden Substanzen könnten nun auf die Raumgitterplätze *regellos verteilt* sein oder auch mit bestimmter Anordnung. Hierüber kann die Röntgenstrahlanalyse (Encykl. V 24) prinzipiell Aufschluß geben, und zwar scheint das Experiment für die erste Alternative zu sprechen.³⁶⁶) Doch meint *Tammann*³⁶⁴), daß dies nur für solche Mischkristalle gelte, die keine merkliche Diffusion besitzen, während bei höheren Temperaturen abgeschiedene und dann sehr langsam gekühlte Stücke bestmögliche Durchmischung in Zusammenhang mit der nötigen Symmetrie zeigen werden (es werden jedenfalls auch die Nr. 5²⁶) besprochenen Umstände eine Rolle spielen). Mit diesen Annahmen deutet er dann seine Versuche über „Resistenzgrenzen“. Ein AgAu-Kristall z. B. wird nur dann von HNO_3 angegriffen, wenn weniger als $\frac{4}{8}$ Molenbrüche Au darin sind, weil nur dann ein vollständiges Herauslösen des Ag, das sonst von Au geschützt wird, stattfinden kann. Zweiwertige Agentien (Na_2S) wirken nur bei weniger als $\frac{2}{8}$ Au, da sie an zwei Ag-Atomen gleichzeitig angreifen müssen. Er beschreibt und deutet auch die Löslichkeit und das Eindringen von H_2 in Pd.

364) *G. Tammann*, Z. f. anorg. Ch. 107 (1919), p. 1.

365) *E. Mitscherlich*, Berl. Ber. 1819, p. 427; s. auch *J. W. Retgers*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 593; 5 (1890), p. 436; ferner *A. Arzruni*, in *Graham-Otto*, Lehrb. d. phys. u. theor. Chemie, Bd. 1₃, 3. Aufl., Braunschweig 1898.

366) *M. v. Laue*, Ann. d. Phys. 56 (1918), p. 497; *L. Vegard* u. *H. Schjelderup*, Phys. Z. 18 (1917), p. 93.

Die beiden Stoffe können in beliebiger Menge mischbar sein (*Mischungsreihe ohne Mischungslücke*) oder sie können *zwei gesättigte Mischkristalle* bilden, die miteinander im Gleichgewicht stehen und zwischen denen eine Mischungslücke besteht.

Die verschiedenen Eigenschaften der Mischkristalle, die, wie erwähnt, thermodynamisch die gleichen sind wie die von Lösungen, sind besonders von italienischen Forschern³⁶⁷⁾, dann von Metallographen untersucht worden. Das wesentliche ist, daß *durch die Auflösung* von 1 in 2 sowohl das *Potential* von 2 gegenüber reinem 2 *sinkt* (und zwar mit steigender Konzentration von 1), als auch das des gelösten 1 kleiner ist als das von reinem 1, desto mehr, je verdünnter es ist. Bei weiterem Zusatz von 1 hat der an 1 gesättigte Kristall das gleiche Potential von 1 und 2 wie der an 2 gesättigte Kristall auf der anderen Seite der Mischungslücke. Entsprechend dieser Potentialherabsetzung ist auch das Potential anderer mit dem Mischkristall im Gleichgewicht stehender Phasen kleiner, so der Dampfdruck (Nr. 44) von Salzhydratmischkristallen.³⁶⁸⁾ Ähnlich beruht auch das Mitfällen von Radioelementen mit anderen Niederschlägen weit unterhalb der Sättigungsgrenze³⁶⁹⁾ der Lösung auf Bildung von Adsorptionsschichten (Anm. 81a), denn die für das Mitfällen maßgebende Bedingung, daß das Radioelement mit dem betreffenden Anion ein schwerlösliches Salz geben muß, bedeutet wohl eine große Wärmetönung bei der Adsorption, also hohe Adsorbierbarkeit an der festen Phase.

41. Zustandsdiagramme und thermische Analyse. a) *Darstellung in Diagrammen.* Die Zustände binärer Systeme pflegt man in Diagrammen darzustellen, deren Ordinatenachse T , deren Abszissenachse der Molenbruch des Bestandteiles B im Gesamtsystem ist, so daß links bei $x = 0$ reines A , rechts bei $x = 100\%$ reines B steht. Von der Abhängigkeit von p darf man absehen. Dann zeichnet man für das Gleichgewicht zweier beliebig herausgegriffener Phasen 1 und 2 die beiden Kurven ein, die die Zusammensetzung der Phasen 1 und 2 darstellen. Durch sie zerfällt das Diagramm in solche Gebiete, die homogenen Systemen entsprechen, und in solche, die heterogenen entsprechen.

367) S. z. B. G. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908.

368) R. Hollmann, Z. f. ph. Ch. 37 (1901), p. 193.

369) K. Fajans u. P. Beer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 46 (1913), p. 3486; K. Fajans u. F. Richter, ebenda 48 (1915), p. 700; K. Fajans u. K. v. Beckerath, Z. f. ph. Ch. 97 (1921), p. 478; F. Paneth, Phys. Z. 15 (1914), p. 924; Jahrb. f. Rad. u. El. 11 (1915), p. 463; s. auch F. Mylius u. O. Fromm, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 27 (1894), p. 630.

Die letzteren liegen *zwischen* den Kurven der beiden Phasen, die sie zusammensetzen, da der Gesamtmolenbruch zwischen den Werten liegen muß, die den beiden Teilphasen zukommen. In diesem Gebiet erhält man die relative Menge der beiden Phasen folgendermaßen: Man legt durch den Punkt, der das Gesamtsystem darstellt (x_0, T_0), eine Horizontale ($T = T_0$), die die beiden Phasenkurven in zwei Punkten x_1 und x_2 schneidet; diese geben die Zusammensetzung der Phasen an, die bei T_0 im Gleichgewicht sind. Dann ist $\frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1}$ das Verhältnis der Menge von 1 zu 2, wie sofort aus der Bedeutung von x_0 folgt.

b) *Beispiel hierzu* (Fig. 8). Es stelle die obere Kurve die Zusammensetzung der Schmelze (Erstarrungskurve) dar, die untere die Zusammensetzung der Mischkristalle (Schmelzkurve), wobei so langsam gearbeitet werde, daß letztere durch Diffusion stets homogen bleiben.

Kühlen wir von der Schmelze $x = x_0$ ausgehend ab, so bleibt die Gesamtzusammensetzung dauernd x_0 , wir gehen daher auf einer vertikalen Geraden zu immer kleinerem T . Die Schmelze bleibt homogen, bis wir die Erstarrungskurve im Punkt $a = x_0$ schneiden; in diesem Moment scheiden sich die ersten Kristalle der Zusammensetzung b ab. Bei weiterem Abkühlen bleibt die Zusammensetzung des Gesamtsystems x_0 , die der Schmelze geht auf der Erstarrungskurve weiter, etwa bis x_2 , die gleichzeitige Zusammensetzung des Bodenkörpers ist x_1 , entsprechend hat die Menge des letzteren zugenommen, so daß das Mengenverhältnis zur Schmelze $\frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1}$ ist. Schneiden wir endlich die Schmelzkurve in d , so hat der Bodenkörper die Zusammensetzung x_0 , die letzten Reste der Schmelze die Zusammensetzung c .

Die Strecke $a - d$, innerhalb welcher das System bei dauernd sinkender Temperatur erstarrt, heißt das *Kristallisationsintervall*.

c) *Verhalten im eutektischen Punkt und in Extremwerten*. In einem eutektischen Punkt (Nr. 36) hat die Schmelze eine genau definierte Zusammensetzung, nicht aber der Bodenkörper, da das Gleichgewicht durch Vermehren der Menge einer reinen festen Komponente nicht geändert wird. Die Gesamtzusammensetzung des Bodenkörpers kann daher irgendeinen Wert zwischen den reinen festen Komponenten haben, die Schmelzkurve ist dort eine Horizontale durch den eutektischen Punkt der Erstarrungskurve (Fig. 6). — In Maximis oder Minimis müssen sich Erstarrungs- und Schmelzkurve berühren (Nr. 3 b).

d) *Thermische Analyse*. Ein wichtiges Hilfsmittel zur Erkenntnis der Verhältnisse bietet die von *Tammann*³⁷⁰⁾ ausgebaute *thermische Analyse*, d. h. die Verfolgung des Temperaturverlaufs bei langsamer Abkühlung (oder Erwärmung). Solange kein Übergang aus einer Phase in die andere stattfindet, haben wir einen regelmäßigen Gang der Temperatur; findet der Übergang in die andere Phase statt, so zeigt die Kurve einen *Knick*, der von der Umwandlungswärme herührt. Hinter dem Knick sinkt die Temperaturkurve weiter, aber infolge der Wärmeentwicklung weniger schnell als ohne Umwandlung. Bei denjenigen Umwandlungen, bei denen die Temperatur konstant bleibt, wo also die Umwandlung wie bei einem einheitlichen Körper stattfindet (Eutektikum oder reine Verbindung), ist die Erstarrungskurve horizontal (eutektischer Haltepunkt), bis alles erstarrt ist.

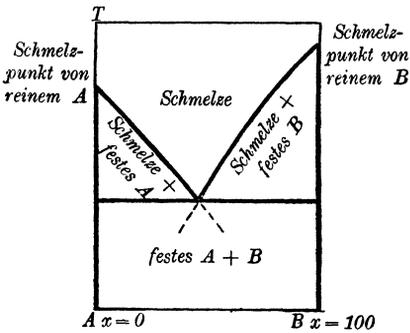


Fig. 6.

Es schließt sich also an den abfallenden Ast, sobald die Schmelze diese dem Eutektikum entsprechende Zusammensetzung erreicht hat und daher einheitlich erstarrt, das für Eutektika charakteristische horizontale Stück an. Je näher die Konzentration der Ausgangsschmelze der eutektischen liegt, desto früher tritt das ein, desto länger ist daher die „eutektische Zeit“. Durch graphische Extrapolation von beiden Seiten her läßt sich so die Konzentration im Eutektikum feststellen.

42. **Spezialausführungen hierzu (Metallographie).**³⁷¹⁾ a) *Keine Mischkristalle und keine Verbindungen* (Fig. 6). Als feste Phasen treten die beiden reinen Stoffe auf, die Schmelzkurven sind die beiden vertikalen $x = 0$, $x = 100$, dazu kommt die Horizontale durch den eutektischen Punkt. Das Eutektikum ist zwar keine eigene Phase, hat aber doch eigene Struktur (ein fein lamellares Gefüge), so daß man evtl. durch den eutektischen Punkt eine Vertikale nach unten ziehen kann, links von welcher Eutektikum + A, rechts von der Eutektikum + B sich abscheidet.

b) *Keine Mischkristalle, aber Verbindungen* (Fig. 7). Bei der Kon-

370) G. Tammann, Z. f. anorg. Ch. 37 (1903), p. 303; 45 (1905), p. 24; 47 (1905), p. 289.

371) Außer den Lehrbüchern der Metallographie s. z. B. R. Ruer, Phys. Z. 20 (1919), p. 64; 21 (1920), p. 16, 51, 74, 102, 129. Die Systematik zuerst bei H. W. B. Roozeboom, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 385.

zentration der Verbindung hat die Erstarrungskurve ein Maximum (Nr. 38). Links und rechts von diesem sind die Verhältnisse ganz so wie oben, es gibt einen eutektischen Punkt der Verbindung mit A , einen eutektischen Punkt der Verbindung mit B . Über die gegenseitige Höhe dieser beiden Punkte läßt sich nichts Allgemeines sagen. Die Schmelzkurven sind die Vertikalen durch reines A , reines B und die Verbindung.

Liegen mehrere Verbindungen vor, so können entweder alle Erstarrungskurven derselben voll ausgebildet sein und einfach nebeneinanderliegen (Fig. 7, wo die Verbindungen A_2B_3 und A_2B angenommen sind) — dann gibt es für je zwei in ihrer Zusammensetzung benachbarte Verbindungen

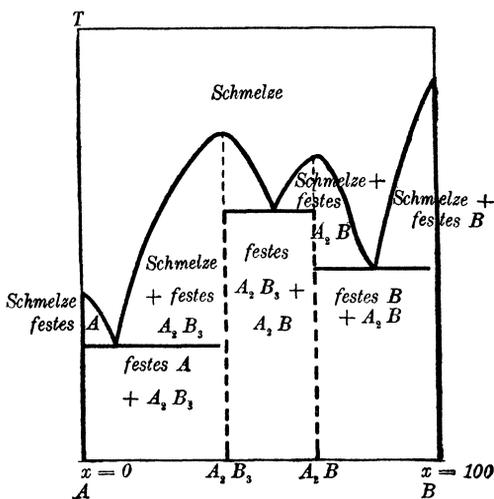


Fig. 7.

einen eutektischen Punkt, und jede Verbindung schmilzt „unzeretzt“ (d. h. ohne Abscheidung einer anderen festen Phase) — oder aber dieselben schneiden sich schon, bevor das eine Maximum voll ausgebildet ist (Nr. 38) — dann gibt es nur einen *Knickpunkt*, an welchem beide festen Phasen mit der Lösung im Gleichgewicht sind.

c) *Mischkristalle, unbeschränkte Mischbarkeit*. Hier liegen die Verhältnisse wie beim Dampfdruck vollkommen mischbarer Flüssigkeiten (Encykl. V 10, Nr. 67). Die Kurven können monoton verlaufen (Fig. 8, Typus I nach Roozeboom), Maxima (Typus II), Wendetangenten (Ia) und Minima (Typus III) haben. Der letztere Fall unterscheidet sich vom Eutektikum experimentell durch das Fehlen der eutektischen Horizontalen.

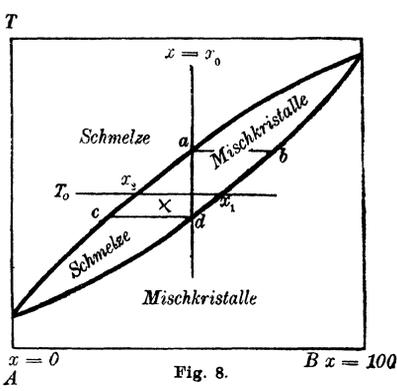


Fig. 8.

d) *Mischkristalle mit Mischungslücke* (Fig. 9 u. 10). Typus IV. Die Mischkristalle α haben, im Falle sie an B gesättigt sind, eine Konzentration, die mit der Temperatur leicht variiert (meist zunimmt). Bei größeren Mengen von B in der festen Phase haben wir ein Gemenge von Mischkristallen $\alpha + \beta$ mit steigenden Mengen

von β , je größer x wird, bis wir zu den an A gesättigten Mischkristallen β kommen.

Die Kurve, die die Zusammensetzung der Schmelze angibt, läuft kontinuierlich so wie AC in Fig. 9, solange wir nur Kristalle α haben, während sich die Zusammensetzung der Mischkristalle α längs AD ändert. Beim Auftreten von β neben α haben wir einen Tripelpunkt, hier bleibt die Zusammensetzung der Lösung konstant C , wie wir auch die relative Menge von $\alpha + \beta$ wählen, d. h. wie wir auch die Gesamtzusammensetzung der festen Phase (bei der Temperatur des Tripelpunktes) durch horizontale Verschiebung nach rechts annehmen, solange nur überhaupt α noch da ist. Erst sobald diese Phase verschwunden ist, steigt die

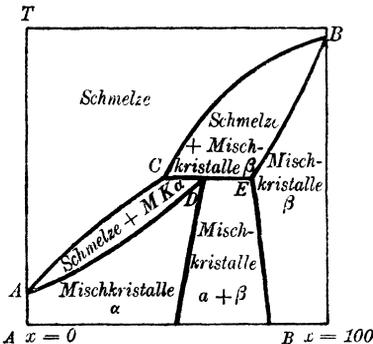


Fig. 9.

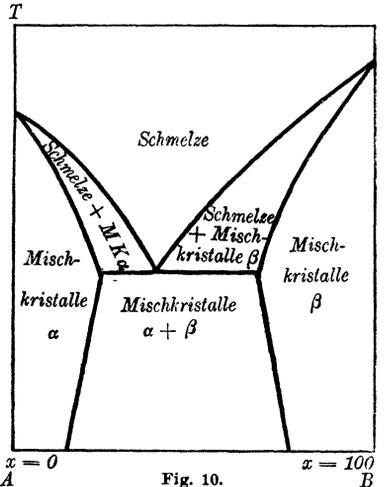


Fig. 10.

neue Gleichgewichtskurve, die ein Gleichgewicht der Schmelze mit β darstellt, mit einem Knick weiter auf (CB) , während EB die Zusammensetzung der Mischkristalle β angibt.

Typus V hat den Zipfel CA der Kurve hinaufgehoben (Fig. 10) (d. h. hier liegt im Gegensatz zum Typus IV die Zusammensetzung der Schmelze zwischen derjenigen der Mischkristalle α und β), so daß sich ein Eutektikum bildet. Am eutektischen Punkt sind die gesättigten Mischkristalle α und β gleichzeitig mit der Schmelze im Gleichgewicht, natürlich aber nicht ungesättigte. Die eutektische Horizontale geht daher nur bis zu den Sättigungskonzentrationen.

Außerdem können auch noch Maxima oder Minima auftreten, ferner Verbindungen, die mit den reinen Stoffen und untereinander Mischkristalle geben. Auch die Schmelze kann in zwei Phasen zerfallen, wenn beschränkte Mischbarkeit der flüssigen Phase besteht. Endlich können die festen Phasen beim weiteren Abkühlen Umwandlungen erleiden, was einfach eine weitere Gliederung des Diagramms in seinem unteren Teil bedeutet.

Für diese Dinge muß ebenso wie für die Behandlung der Systeme höherer Ordnung auf die zitierten Lehrbücher, ferner *Ostwald II*₃, verwiesen werden.

Die Verhältnisse bei der Verdampfung und Kondensation binärer Gemische sind ganz ähnlich; man vgl. hierfür *Encykl. V* 10, Nr. 67.

43. Chemische Umsetzungen zwischen einer festen und einer gasförmigen Phase. Ein System, das zwei unabhängige Bestandteile in einer festen und einer gasförmigen Phase enthält, hat 2 Freiheitsgrade, man kann also zwei der drei Größen T , p und Zusammensetzung des Gases frei wählen.

Dabei sind zwei Fälle möglich: 1. Zwei Gase treten mit den Molekülzahlen a_1 und a_2 zum festen Körper zusammen ($\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$). Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$(129) \quad a_1 \mu_1 + a_2 \mu_2 = \mu^{(s)}, \quad RT \lg \frac{C_1^{a_1} C_2^{a_2}}{C_1^0 C_2^0} = \mu^{(s)} - (a_1 \mu_1^0 + a_2 \mu_2^0).$$

Bei konstantem T ist noch $C_1 : C_2$ variabel; je größer C_1 , desto kleiner C_2 .³⁷²⁾ Sind die Gase in äquivalenten Mengen vorhanden, so verhält sich das System wie ein einkomponentiges.²⁴⁶⁾

2. Das Gas verbindet sich mit dem festen Körper zum anderen Gas ($\text{O}_2 + \text{C} = \text{CO}_2$):

$$(130) \quad a_1 \mu_1 = \mu^{(s)} + a_2 \mu_2, \quad RT \lg \frac{C_1^{a_1}}{C_2^{a_2}} = \mu^{(s)} - (a_1 \mu_1^0 - a_2 \mu_2^0).$$

Wenn C_1 steigt, steigt auch C_2 ; ist $a_1 > a_2$, so liegt das Reaktionsgleichgewicht für höheren Druck bei größerem C_2 und kleinerem C_1 .

Man kann das Gleichgewicht auch in zwei Teile zerlegen: a) Heterogenes Gleichgewicht zwischen festem Körper und seinem unzersetzten Dampf, b) homogenes Gleichgewicht zwischen den drei Gasen. Diese von *Nernst* bevorzugte Betrachtung empfiehlt sich durch ihre Anschaulichkeit. Wenn der Druck des unzersetzten Dampfes merklich ist, so ändert sich die Druckabhängigkeit in leicht ersichtlicher Weise.

Diese Verhältnisse wurden zuerst von *Horstmann* und *Gibbs* theoretisch gefunden, dann besonders von *Isambert* experimentell bestätigt.³⁷³⁾ Sie haben auch große praktische Bedeutung, da z. B. die Verbrennung fester Stoffe hergehört.

372) Siehe jedoch die noch unaufgeklärte Beobachtung von *R. Abegg*, *Z. f. ph. Ch.* 61 (1908), p. 455; 63 (1908), p. 623; *F. M. G. Johnson*, ebenda 61 (1908), p. 457; *A. Smits* u. *F. E. C. Scheffer*, ebenda 65 (1909), p. 70; *R. Wegscheider*, ebenda 65 (1908), p. 97; 75 (1911), p. 369; *F. E. C. Scheffer*, ebenda 72 (1910), p. 451; s. jedoch *A. Smith* u. *R. H. Lombard*, *J. Am. Chem. Soc.* 37 (1915), p. 38.

373) *A. Horstmann*, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* 2 (1869), p. 137; 4 (1871), p. 635; *Lieb. Ann. Suppl.* 8 (1870), p. 112; 170 (1873), p. 192; *F. Isambert*, *Paris*

Das *Nernstsche* Theorem gestattet die vollständige Berechnung der Gleichgewichte. Es ist nach Einsetzen von (18) und (44) in (129)

$$(131) \lg C_1^{a_1} C_2^{a_2} = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{1}{R} (a_1 \gamma_{1v} + a_2 \gamma_{2v}) \lg T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_s dT \\ + a_1 \frac{S_1^0 - \gamma_{1p}}{R} + a_2 \frac{S_2^0 - \gamma_{2p}}{R},$$

wo S^0 die Entropiekonstanten, Q_0 die Wärmetönung bei $T = 0$ bedeutet. Im Fall 2 ist einfach a_2 negativ zu rechnen.

Die Gleichung ist an zahlreichen Fällen geprüft und hat stets zur Übereinstimmung geführt.³⁷⁴⁾

44. Chemische Umsetzungen zwischen zwei festen und einer gasförmigen Phase mit zwei Komponenten. Das System ist univariant, bei gegebenem T (oder p) ist alles festgelegt, natürlich unabhängig von der Menge des festen Stoffes. Wegen der Häufigkeit des Vorkommens [Dampfdruck von kristallwasserhaltigen Salzen, Dissoziation ($\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$), Oxydation ($\text{Me} + n\text{O}_2 = \text{MeO}_{2n}$)] hat diese Gruppe früh die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, die Konstanz des Zersetzungsdruckes wurde schon 1844 von *Mitscherlich* ausgesprochen, dann von *Debray* auf Grund ungenügender Versuche neuerlich behauptet, aber von anderen bekämpft. Für kristallwasserhaltige Stoffe wurde der Satz dann von *Pareau*, für CaCO_3 von *Le Chatelier* experimentell bewiesen. Seitdem wurden zahlreiche andere Untersuchungen ausgeführt.³⁷⁵⁾ Die Thermodynamik wurde von *A. Horstmann*³⁷³⁾ und unabhängig von *Peslin* und *Montier* auf den Vorgang angewandt, die zeigten, daß wie bei der gewöhnlichen Verdampfung die *Clausius-Clapeyronsche* Gleichung gilt. Diese letztere wurde zuerst von *Frowein* geprüft.³⁷⁶⁾

C. R. 92 (1881), p. 919; 94 (1882), p. 958; 95 (1882), p. 1355; 96 (1883), p. 340, 643, 708; *A. Naumann*, Lieb. Ann. 160 (1871), p. 1; *J. Walker* u. *J. S. Lumsden*, J. Chem. Soc. 71 (1897), p. 428. Weitere Literatur siehe bei *K. Jellinek*, Phys. Chemie der Gasreaktionen, Leipzig 1913.

374) *W. Nernst*, Gött. Nachr. 1906, p. 1; *H. v. Wartenberg*, Z. f. anorg. Ch. 52 (1907), p. 299; Z. f. ph. Ch. 61 (1908), p. 366; 67 (1909), p. 446; Z. f. El. 18 (1912), p. 658; *F. Pollitzer*, Z. f. anorg. Ch. 64 (1909), p. 121; *F. Koref*, Z. f. anorg. Ch. 66 (1910), p. 73.

375) *E. Mitscherlich*, Lehrbuch der Chemie I, 4. Aufl., Berlin 1844, p. 565; *H. Debray*, Paris C. R. 64 (1867), p. 603; 66 (1868), p. 194; *H. Le Chatelier*, Paris C. R. 102 (1886), p. 1243; *A. H. Pareau*, Wied. Ann. 1 (1877), p. 39; *J. L. Andrae*, Z. f. ph. Ch. 7 (1891), p. 241.

376) *Peslin*, Ann. chim. phys. 24 (1871), p. 208; *J. Moutier*, Paris C. R. 72 (1871), p. 759; *P. C. F. Frowein*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 5.

Es gilt die Gleichgewichtsbedingung

$$(132) \quad \mu_2^{(s)} + (a_1 - a_2)(\mu^0 + RT \lg C) = \mu_1^{(s)},$$

wo a_1 die Molekülzahl des Gases in der Phase 1, a_2 in der Phase 2 ist. Wie man sieht, hängt C von den Potentialen der beiden festen Phasen ab; haben wir z. B. Glaubersalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ einmal neben $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, andererseits neben wasserfreiem Salz, so ist in beiden Fällen die Dampfdruckkurve ganz verschieden.

Bei drei Hydraten mit a_1, a_2, a_3 Wassermolekülen gilt, wie aus (132) sofort folgt, für die drei jetzt möglichen Kombinationen der festen Hydrate $C_{13}^{a_1-a_2} C_{23}^{a_2-a_3} = C_{13}^{a_1-a_3}$, wo die unteren Indizes die gleichzeitig vorhandenen Phasen angeben.

Ist dagegen nur eine feste Phase vorhanden, so ist das System bivariant, es ist kein festes p bei gegebenem T vorgeschrieben. Wenn p_0 der Gleichgewichtsdruck der Kohlensäure über $\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$ ist, so kann über CaCO_3 ohne CaO Kohlensäure bei beliebigem $p > p_0$ vorhanden sein, über CaO ohne CaCO_3 bei beliebigem $p < p_0$.³⁷⁷⁾ Doch scheint der Druck p_0 auch überschreitbar zu sein. Diese Übersättigung wird durch einen Keim der anderen festen Phase aufgehoben, dessen Wirkung von Punkt zu Punkt allmählich fortzuschreiten scheint.^{378) 368)}

Auch auf (132) läßt sich das Nernstsche Theorem ohne weiteres anwenden und ergibt

$$(133) \quad (a_1 - a_2) \lg C = - \frac{Q_0}{RT} + (a_1 - a_2) \frac{\gamma_0}{R} \lg T \\ + \frac{1}{R_0} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\gamma_2 - \gamma_1) dT + (a_1 - a_2) \frac{S^0 - \gamma_p}{R} + \frac{p(V_1 - V_2)}{RT},$$

wobei das letzte Glied meist zu vernachlässigen ist.

Häufig wird auch die Nernstsche Näherungsformel (43) benutzt und dann (133) für $a_1 - a_2 = 1$ geschrieben:

$$(134) \quad \lg^{10} p = - \frac{Q_0}{4,51 T} + 1,75 \lg^{10} T + \Gamma_1'.$$

377) *W. Ostwald*, Lehrb. 2. Aufl. II₂, p. 539. Diese Verhältnisse sind zuerst von *H. W. B. Roozeboom*, Rec. trav. chim. 4 (1886), p. 108, 355; 8 (1889), p. 55; Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 41 klar ausgesprochen worden.

378) *C. Pape*, Pogg. Ann. 124 (1865), p. 329; *M. Faraday*, Experimental-untersuchungen über Elektrizität (1833), § 656, deutsch Berlin 1889, p. 175; Ostwalds Klass. 87, p. 33; *D. Gernez*, Paris C. R. 78 (1874), p. 68; *C. v. Hauer*, Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt 1877, p. 63. Man sehe auch die Theorie der Verwitterungsgeschwindigkeit bei *Ch. Boulanger* u. *G. Urbain*, Paris C. R. 155 (1912), p. 1246; 156 (1913), p. 135.

Hier ist erstens $\frac{\gamma_p}{R} \lg T + \frac{S^0 - \gamma_p}{R} + \lg R$ durch $1,75 \lg T + 2,30 I_1'$ ersetzt, was wenig ausmacht. Zweitens ist aber das Integral vernachlässigt, was bei tiefen Temperaturen, für die *Nernst* ursprünglich seine Näherung angewandt wissen wollte, exakt ist. Später wurde die Formel aber besonders bei hohen T angewandt, wobei der Fehler merklich wird.

Im übrigen hat sich das Gesetz (133) bei den sehr zahlreichen Prüfungen gut bestätigt.³⁷⁹⁾

Nach dem gleichen Schema erhält man die Gleichgewichtsbedingung zwischen beliebig vielen Gasen und festen Körpern zu

$$(135) \quad \sum \lg C = \frac{1}{RT} (-\sum \mu^0 + \sum \mu^{(s)}),$$

wo μ_0 aus (43), (44), $\mu^{(s)}$ aus (18) einzusetzen ist.

Entsprechend (Nr. 26a) kann man durch Nullsetzen der Potentialdifferenz von festen Phasen die Umwandlungstemperatur erhalten.

45. Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Bei den heterogenen Reaktionen hat man die Geschwindigkeit zu unterscheiden, mit der sich a) das eigentliche Gleichgewicht an der Grenzfläche einstellt und b) die Geschwindigkeit, mit der die Grenzfläche durch Diffusion mit der übrigen Masse ins Gleichgewicht kommt. Normalerweise ist nun nach *Noyes* und *Whitney*³⁸⁰⁾ sowie *Nernst*³⁸¹⁾ die letztere Geschwindigkeit die allein in Betracht kommende, nur in Ausnahmefällen, wo entweder die Diffusion stark beschleunigt oder die Oberflächenreaktion durch Verdünnung sehr verlangsamt ist, läßt sich die andere Geschwindigkeit bestimmen.

Endlich kommen auch Fälle vor, wo der heterogenen Reaktion eine so langsame Reaktion in der einen homogenen Phase vorgeschaltet ist, daß die Diffusionsgeschwindigkeit nichts ausmacht, sondern die homogene Reaktion die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt. Hierher gehören einige heterogene Gasreaktionen.³⁸²⁾

a) *Die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion.* *J. Langmuir*³⁸³⁾ hat die Oxydation glühenden Wolframs bei so tiefen Drucken untersucht, daß die Sauerstoffmolekeln direkt von der Glashülle kommend

379) *O. Brill*, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 721; *H. Schottky*, Z. f. ph. Ch. 64 (1908), p. 415; *A. Siggel*, Z. f. El. 19 (1913), p. 340; *W. Nernst*, Berl. Ber. 1910, p. 262.

380) *A. A. Noyes* u. *W. R. Whitney*, Z. f. ph. Ch. 23 (1897), p. 689.

381) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 52.

382) *M. Bodenstein* u. *W. Karo*, Z. f. ph. Ch. 75 (1911), p. 30.

383) *J. Langmuir*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 105; Z. f. anorg. Ch. 85 (1914), p. 261; Phys. Rev. 8 (1916), p. 156.

ohne weiteren Zusammenstoß, also ohne Hemmung durch Diffusion, auf das Metall treffen. Dann kommt der Gastemperatur, die gegen die des Metalls sehr klein ist, kein Einfluß zu. Der Bruchteil ε der zur Verbindung führenden Stöße steigt mit der Temperatur des Drahtes nach der empirischen Gleichung an $\lg \varepsilon = \lg 0,85 + \frac{1}{2} \lg T - \frac{12820}{T_{\text{Draht}}}$; das gibt $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-4}$ für $T = 1070$, $\varepsilon = 0,15$ für 2770° .

*Strutt*³⁸⁴⁾ zeigt, daß in manchen Reaktionen jeder Stoß einer Molekel gegen die Oberfläche, in anderen nur ein kleiner Bruchteil wirksam ist.

Auch die chemische Polarisation (Nr. 58 b) hat man teilweise auf zu langsame Gleichgewichtseinstellung an der Oberfläche zurückgeführt.

b) *Diffusionsgeschwindigkeit*. Im allgemeinen ist aber der Diffusionsvorgang der langsamer verlaufende Teil.

Im stationären Zustand diffundiert ein Stoff mit der Diffusionskonstante D durch eine Schicht der Dicke δ , an deren einen Grenze die Konzentration C , an der anderen die Konzentration C_0 herrscht mit der Geschwindigkeit (Nr. 22)

$$(136) \quad \frac{D}{\delta} (C - C_0).$$

Hierbei kann es sich entweder um die Wegführung des Endproduktes handeln, wobei die Anfangsstoffe in konstanter Menge vorhanden sind, z. B. um die Auflösung eines Kristalls (s. auch Nr. 37), wobei C_0 die Sättigungskonzentration am Kristall, C die (bestimmte) Konzentration in der Lösung ist, oder um das Herandiffundieren der Ausgangsstoffe, z. B. des H^+ -Ions bei der Auflösung von Metallen, wobei dann C wieder den Wert in der Lösung, C_0 die diesmal praktisch verschwindende Gleichgewichtskonzentration des H^+ am Metall ist.

Die äußeren Verhältnisse bei der Diffusion können verschieden sein. Bei heterogenen Gasreaktionen müssen die Ausgangsstoffe manchmal durch eine allmählich dicker werdende Schicht der Endprodukte diffundieren.

Die beim Rühren einer Lösung eintretende Bewegung stellt man durch das vereinfachte Schema dar, daß an der Grenzfläche eine Schicht, deren Dicke mit steigender Stärke des Rührens abnimmt („ungerührte Schicht“), nicht mitbewegt wird und allein den Diffusionsprozeß bestimmt, während außerhalb derselben die Konzentration C_0 herrscht. Die Rührung ist also notwendig, um definierte Verhältnisse zu haben.

384) *R. J. Strutt*, Proc. Roy. Soc. 87 A (1912), p. 302.

Aus diesen Annahmen folgt (K ist eine Konstante)

$$(137) \quad \frac{dC}{dt} = K O(C_0 - C),$$

wo O die Oberfläche, C_0 die Gleichgewichtskonzentration bedeutet. Diese Gleichung war für monomolekulare Reaktionen schon von *Guldberg* und *Waage*⁴⁸) aufgestellt, dann von *Hurter*, *Boguski* und *Spring*³⁸⁵) verwendet, endlich durch *Noyes* und *Whitney*³⁸⁶) nach ausführlicher Prüfung im obigen Sinne gedeutet. *Nernst*³⁸¹) hat dann die Deutung auf alle heterogenen Reaktionen ausgedehnt. Die Gleichung hat sich bei zahlreichen Fällen gut bewährt.³⁸⁶) Wenn die Größe der Oberfläche sich während der Reaktion ändert, kann die Integration von (137) Schwierigkeiten machen.³⁸⁷)

Bei neuentstehenden Niederschlägen kann auch die Übersättigung eine Rolle spielen.³⁸⁸)

Wenn eine homogene Reaktion an einer Phasengrenze durch die Anwesenheit derselben beschleunigt wird, so spricht man von heterogener Katalyse. Diese Katalyse spielt eine große Rolle in zahlreichen Gasreaktionen, die praktisch nur an der Gefäßwand vor sich gehen, was sich darin äußert, daß die Umsatzgeschwindigkeit von dem Verhältnis Volumen zu Oberfläche abhängt.

Die Wirksamkeit des Katalysators läßt sich in verschiedener Weise deuten.

Erstens bewirkt schon die erhöhte Dichte der reagierenden Substanzen in der Adsorptionsschicht eine Vergrößerung der Geschwindigkeit.

Zweitens ist auch, wie bei den homogenen Katalysen (Nr. 24), Bildung von Zwischenverbindungen möglich.³⁸⁹)

Drittens kann der Katalysator als Medium mit erhöhter Reak-

385) *F. Hurter*, Chem. News 22 (1870), p. 193; *J. G. Boguski*, Ber. d. D. chem. Ges. 9 (1876), p. 1646; *W. Spring*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 13.

386) *E. Brunner*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 56; weitere Literatur bei *H. Heymann*, Z. f. ph. Ch. 81 (1913), p. 204; *M. Bodenstein* u. *C. G. Fink*, Z. f. ph. Ch. 60 (1907), p. 1, 46; *G. Tammann*, Z. f. anorg. Ch. 111 (1920), p. 78; Gött. Nachr. 1919, p. 225; *R. G. v. Name* u. *R. S. Bosworth*, Z. f. anorg. Ch. 74 (1912), p. 1.

387) S. auch *F. Jüttner*, Z. f. ph. Ch. 65 (1909), p. 595; *J. Boselli*, Paris C. R. 152 (1911), p. 256, 374, 602.

388) S. jedoch *A. Findlay*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 423; 82 (1913), p. 743; *K. Jablczynski*, Z. f. ph. Ch. 82 (1913), p. 115.

389) Hierfür würde die Beobachtung von *G. v. Elissaffoff*, Z. f. El. 21 (1915), p. 352 sprechen, daß die Katalyse an Glas durch Zusatz von Schwermetallsalzen, die auch als homogene Katalysatoren der betreffenden Reaktion (H_2O_2 Zersetzung) wirken, verstärkt wird, und zwar ungefähr proportional der adsorbierten Salzmenge.

tionsgeschwindigkeit wirken. Dies könnte z. B. so zustande kommen, daß die „aktive“ Form in größerer Menge oder überhaupt eine andere aktive Form gebildet wird. Bei dem so stark katalytisch wirkenden Pt ist es wahrscheinlich, daß die Gase in ihm als Atome gelöst sind (im Gegensatz zu Lösungen in Quarz z. B.³⁹⁰); man könnte dies auf die hohe Dielektrizitätskonstante von Pt zurückführen. Doch haben *Willstätter*^{390a}) und *Hofmann* nachgewiesen, daß zur Hydrierung organischer Substanzen das Pt Sauerstoff enthalten muß. Sie schließen daher auf eine Wasserstoffverbindung eines Platinoxyds als Zwischenverbindung.

Bei diesen Betrachtungen ist es gleichgültig, ob die Vorgänge im Metall oder an seiner Oberfläche vor sich gehen; einer verdünnten Lösung im ersten Fall entspricht es im zweiten Falle, wenn nur ein Bruchteil der Metalloberfläche bedeckt ist.³⁹¹)

Hier sei die merkwürdige Tatsache erwähnt, daß manche Körper als „Gift“ wirken, indem kleine Mengen den Katalysator unwirksam machen. Man kann die Deutung versuchen, daß sie die Oberfläche besetzen.

Auch bei katalysierten Reaktionen kann die Diffusions-(Okklusions)geschwindigkeit oder die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion maßgebend sein.³⁹²)

V. Elektrochemie.

46. Die Bewegungsgleichungen der Ionen. Diffusionspotentiale.

Bei den elektrolytischen Lösungen ist die Bewegung der Materie mit Verschiebungen der Elektrizität (vgl. Nr. 18 ff.) unlösbar verknüpft. Infolgedessen treten bei den Umsetzungen, an denen sich Ionen beteiligen, häufig elektrische Kräfte auf.

Wir müssen diesmal mit der Betrachtung von Nichtgleichgewichtszuständen beginnen, um die von der Diffusion herrührenden Potentialdifferenzen, die bei fast allen Ketten auftreten, berechnen zu können. Die folgende Theorie behandelt also den Mechanismus von Diffusionspotentialen.

390) *A. Jaquero* d. *St. Przemyski*, Arch. sc. phys. nat. (4) 34 (1912), p. 255.

390a) *R. Willstätter* u. *D. Jacquet*, Ber. d. D. chem. Ges. 51 (1918), p. 767; *R. Willstätter* u. *E. Waldschmidt-Leitz*, ebenda 54 (1921), p. 113; *K. A. Hofmann* u. *L. Zipfel*, ebenda 53 (1920), p. 298; s. auch *K. A. Hofmann* u. *R. Ebert*, ebenda 49 (1916), p. 2369.

391) *J. Langmuir*, J. Am. Chem. 38 (1916), p. 1145; Z. f. El. 26 (1920), p. 197.

392) Siehe z. B. *J. Eggert*, Z. f. El. 20 (1914), p. 370; 21 (1915), p. 349

Die Bewegungsgleichung der Ionen wurde zuerst von *Nernst*³⁹³⁾ aufgestellt und ihre Integration zur Berechnung der Potentiale zwischen zwei Lösungen benützt, dann wurde diese Rechnung von *Planck*³⁹⁴⁾ erweitert.

Es seien in einer wässrigen Lösung eine Reihe von Kationen und Anionen der Konzentration $C_1^+, C_2^+, C_1^-, C_2^-$ gelöst, deren Wertigkeiten $\nu_1^+ \dots$ betrage. Ihre Beweglichkeiten (Geschwindigkeit bei der Kraft 1) $l_1^+ \dots$ seien von den Konzentrationen unabhängig, ferner sei die Dissoziation vollständig, endlich soll der osmotische Druck $\pi = CRT$ sein. Diese Bedingungen sind nur bei hinreichender Verdünnung erfüllt.

Dann wirkt auf die Ionen einer beliebigen Art pro Volumeneinheit in der x Richtung die osmotische Kraft $-\frac{\partial \pi}{\partial x}$ und die elektrische $-\nu CF \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ (da νCF die Ladung der Volumeneinheit ist). Es wandern daher in der Zeiteinheit durch 1 cm^2 in der x -Richtung³⁹⁵⁾

$$(138) \quad -l \left(RT \frac{\partial C}{\partial x} + C \nu F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = J \text{ Ionen.}$$

Sie tragen den elektrischen Strom

$$(139) \quad -\nu F l \left(RT \frac{\partial C}{\partial x} + C \nu F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right).$$

Die Zunahme der Ionenzahl in der Volumeneinheit ist nach (138)

$$(140) \quad N \frac{\partial C}{\partial t} = l \frac{\partial}{\partial x} \left(RT \frac{\partial C}{\partial x} + C \nu F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \text{entsprechende Glieder}$$

mit y und z .

Für die Anionen gilt die entsprechende Gleichung mit $-F$. Hierzu kommt die *Poissonsche* Gleichung für φ . Die elektrische Dichte wird

$$(141) \quad \rho = F \sum (\nu^+ C^+ - \nu^- C^-).$$

also die *Poissonsche* Gleichung

$$(142) \quad \varepsilon \Delta \varphi = -4\pi \rho = -4\pi F \sum (\nu^+ C^+ - \nu^- C^-)$$

(Encykl. V 13, Nr. 11, 12). Hier bedeutet ε die Dielektrizitätskonstante.

393) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 129.

394) *M. Planck*, Wied. Ann. 39 (1890), p. 161; 40 (1890), p. 561.

395) Das Glied $RT \frac{\partial C}{\partial x}$ gibt kinetisch die infolge der *Brownschen* Bewegung nach der Richtung kleinerer Konzentration stärker stattfindende Wanderung. S. auch Nr. 22. F ist oben in gewöhnlichen elektrostatischen Einheiten gemessen, $l = \frac{u}{\nu F}$.

Betrachtet man stationäre Zustände ($\frac{\partial}{\partial t} = 0$) und nimmt an, daß alles nur von x abhängt, so gibt Integration von (140)

$$(143) \quad -\frac{i_1}{v_1 F} = l_1 \left(RT \frac{\partial C_1}{\partial x} + C_1 v_1 F \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \right).$$

Hier ist i_1 der Teil der Stromdichte, der vom Ion 1 getragen wird; das obere Zeichen gilt bei positiven, das untere bei negativen Ionen.

Die weitere Integration wollen wir für den Fall durchführen, daß alle Ionen die gleiche Wertigkeit ν haben. $\Delta\varphi$ wird meist in (142) nicht sehr groß und daher infolge der Größe von F der Klammerausdruck sehr klein sein. *Nernst* und *Planck* setzen daher die freien Ladungen überall null

$$(144) \quad \sum \nu^+ C^+ = \sum \nu^- C^-.$$

Ferner denkt man sich zwei homogene Lösungen a und b , in welche die Elektroden tauchen. Zwischen beiden Lösungen bildet sich eine dünne stationäre Übergangsschicht aus.

Die Integration führt im allgemeinen zu transzendenten Gleichungen. Nur falls beide Lösungen a und b denselben Elektrolyten, aber in verschiedener Konzentration enthalten, ergibt sich das einfache Resultat

$$(145) \quad \varphi_b - \varphi_a = \frac{RT}{\nu F} (1 - 2n) \lg \frac{C_b}{C_a},$$

wobei

$$(146) \quad 1 - 2n = -\frac{l^+ - l^-}{l^+ + l^-}$$

und n nach Nr. 18 die Überföhrungszahl bedeutet.

Hat man zwei verschiedene Elektrolyte verschiedener Konzentration, so kann man das zwischen ihnen herrschende Diffusionspotential durch Hinzufügen eines dritten im Überschuß vermindern. Das Diffusionspotential wird dann angenähert

$$(147) \quad \varphi_b - \varphi_a = \frac{RT}{\nu F} \frac{(l_1^+ - l_1^-) C_1 - (l_2^+ - l_2^-) C_2}{(l_3^+ + l_3^-) C_3},$$

so daß man durch genügend große Werte von C_3 die schon an sich kleinen Potentialdifferenzen weiter herabdrücken kann; von diesem Kunstgriff wird experimentell oft Gebrauch gemacht. Eine andere Methode besteht in der Zwischenschaltung einer konzentrierten Chlorkaliumlösung, deren beide Ionen nahe die gleiche Beweglichkeit haben.³⁹⁶⁾

396) Erweiterung der Theorie bei *K. Johnson*, Ann. d. Phys. 14 (1904), p. 995; *P. Henderson*, Z. f. ph. Ch. 59 (1907), p. 118; 63 (1908), p. 325; *H. Pleijel*, Z. f. ph. Ch. 72 (1910), p. 1; *K. H. A. Melander*, Z. f. ph. Ch. 90 (1915), p. 59; *J. M. Lovén*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 593; *J. Guyot*, J. chim. phys. 6 (1908), p. 424.

Die Formeln sind durch die Erfahrung gut bestätigt.³⁹⁷⁾

Jedenfalls sind die Potentialdifferenzen $\varphi_b - \varphi_a$ meist nur von der Größenordnung einiger Millivolt. Sie treten nur auf, solange die Diffusion dauert; sobald sich überall Gleichgewicht eingestellt hat, verschwinden sie.

Auch durch Bewegung der Lösungen können Potentialdifferenzen entstehen.³⁹⁸⁾

47. Zusammenhang zwischen elektrischer und gesamtenergie.

Es sei eine vollständige Kette gegeben, an deren Klemmen die Potentialdifferenz E herrsche. Nun passiere die Elektrizitätsmenge de die Kette und bewirke in ihr bestimmte chemische Umsetzungen. Es gibt Fälle, in denen beim Durchgang von $-de$ diese Umsetzungen gerade rückgängig gemacht werden. Dann spricht man von umkehrbaren Ketten oder Ketten mit umkehrbaren Elektroden. Zugleich zeigt sich, daß E während des Stromdurchganges nicht verändert wird, wenn nur die Stromstärke klein genug ist. Deshalb heißen solche Elektroden auch unpolarisierbar. Dann können wir das System als im Gleichgewicht, die Vorgänge als *reversibel* betrachten. Bei solchen umkehrbaren Ketten dürfen natürlich keine Gase verloren gehen oder dergleichen. Wenn keine andere als die elektrische Arbeit geleistet wird, ist die äußere Arbeit Ede , beim Durchtritt von F Coulomb FE . Anfangs setzte *W. Thomson* und *Helmholtz*³⁹⁹⁾ diese Arbeit gleich der Änderung der Gesamtenergie. Dies bewährte sich am *Daniell-Element* (Messungen von *Joule*, Berechnung durch *Thomson*) und an mehreren anderen von *J. Thomsen*⁴⁰⁰⁾ untersuchten.

Spätere Untersuchungen von *Helmholtz*⁴⁰¹⁾, *F. Braun* und *Gibbs*

397) *Nernst* bei *Planck*³⁹⁴⁾; *W. Negbauer*, Wied. Ann. 44 (1891), p. 737; *W. Nernst* u. *R. Pauli*, Wied. Ann. 45 (1892), p. 353; *O. F. Tower*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 198; *St. Bugarsky*, Z. f. anorg. Ch. 14 (1897), p. 150; *R. Abegg* u. *E. Bose*, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 545; *O. Sackur*, Z. f. ph. Ch. 38 (1901), p. 129; 39 (1902), p. 364; *L. Sauer*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 146; *N. Bjerrum*, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 428; *G. N. Lewis* u. *L. W. Sargent*, J. Am. Chem. Soc. 31 (1909), p. 363.

398) *E. Bouty*, J. de phys. (1) 9 (1880), p. 232; *J. Pionchon*, Paris C. R. 153 (1911), p. 47; 154 (1912), p. 865; *St. Procopiu*, Paris C. R. 164 (1915), p. 492; *R. C. Tolman*, *Earl W. Osgerby* u. *T. D. Stewart*, J. Am. Chem. Soc. 36 (1914), p. 466.

399) *W. Thomson*, Phil. Mag. 2 (1851), p. 429; *H. v. Helmholtz*, Über die Erhaltung der Kraft, Berlin 1847, Ges. Abh. I, p. 50.

400) *J. Thomsen*, Wied. Ann. 11 (1880), p. 246.

401) *H. v. Helmholtz*, Berl. Ber. 2/II. 1882, Ges. Abh. II, p. 958; *F. Braun*, Wied. Ann. 5 (1878), p. 182; 16 (1882), p. 561; 17 (1882), p. 593; *J. M. Raoult*, Ann. chim. phys. (4) 4 (1865), p. 392; *E. Edlund*, Pogg. Ann. 159 (1876), p. 420;

fürhten erst zum richtigen Resultat. Da $dA = Ede$ ist, gilt bei isothermer Anordnung die Gleichgewichtsbedingung (Bryan 42) $\delta\psi - \delta A = \delta\psi - E\delta e = 0$ und daher (Encykl. V 3, Nr. 27)

$$(148) \quad FE - T \frac{\partial FE}{\partial T} = \mathfrak{U},$$

wo \mathfrak{U} die Energieänderung bedeutet, die denjenigen Umsetzungen entspricht, welche mit dem Durchgang der Elektrizitätsmenge F verknüpft sind.

Von \mathfrak{U} wird der Teil FE in elektrische Energie verwandelt, während $T \frac{\partial FE}{\partial T} = Q$ eine von außen zur Konstanthaltung von T aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge bedeutet (sekundäre Wärme). Es kann auch $\mathfrak{U} = 0$ sein, wie bei den im folgenden besprochenen Konzentrationsketten. Dann ist $FE = \text{Const. } T$. Über die Integration gilt ganz wie bei (3), daß sie sich bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von \mathfrak{U} , d. h. der spezifischen Wärmen, durchführen läßt, daß aber wieder unbestimmte Integrationskonstanten, nämlich die Entropiekonstanten, auftreten.

Messungen, welche die in (148) auftretenden Größen gaben, lagen schon vor und wurden zur Prüfung noch zahlreich angestellt.⁴⁰² Während sich in den ersten Arbeiten infolge der Schwierigkeit der Messungen nur ein Parallelgehen mit der Theorie ergab, zeigte sich später gute Übereinstimmung (die also im wesentlichen die Reversibilität der Vorgänge beweist).

Man kann die Gleichung (148) nach Ostwald⁴⁰³ auch auf eine einzelne Elektrode anwenden und erhält dann aus den gemessenen Werten des Einzelpotentials und seines Temperaturkoeffizienten die „Ionisationswärme“ des Elementes, aus dem die Elektrode besteht.

Genauere Diskussion zeigt⁴), daß diese „Ionisationswärme“ die Ar-

W. Gibbs, Trans. Conn. Ak. III (1878), p. 343; Am. J. of Science III 16 (1878), p. 441; Thermodyn. Studien, p. 388 ff.

402) Außer den schon in Anm. 400) genannten: P. A. Favre, Paris C. R. 63 (1866), p. 369; 66 (1868), p. 252; S. Czapski, Wied. Ann. 21 (1884), p. 209; A. Gockel, Wied. Ann. 24 (1885), p. 618; H. Jahm, Wied. Ann. 28 (1886), p. 21 u. 491; 50 (1893), p. 189; 63 (1897), p. 44; E. Levay, Wied. Ann. 42 (1891), p. 103; W. Hüttof, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 593; A. Overbeck u. J. Edler, Wied. Ann. 42 (1891), p. 209; C. R. A. Wright, Phil. Mag. (5) 9—19 (1880—1886); F. Streintz, Wied. Ann. 49 (1893), p. 564; F. Dolezalek, Wied. Ann. 65 (1898), p. 894; St. Bugarszky, Z. f. anorg. Ch. 14 (1897), p. 145; E. Cohen, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 62 u. 612; 60 (1907), p. 706.

403) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl. II₁ (1893), p. 953; Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 501. Siehe auch E. Bouty, J. de phys. 8 (1879), p. 341; 9 (1880), p. 229 u. 806.

beit ist, die beim Überführen eines Ions aus dem Metall in die Lösung beim Potential 0 zu leisten ist, vermehrt um die halbe Arbeit, die bei der Zerlegung des Atoms in Ion und freies Elektron im Metall erforderlich ist. Die andere Hälfte dieser Arbeit bildet den Beitrag des einen Metalls zu der *Peltierwärme* an der Berührungsstelle der beiden Metalle.

48. Umkehrbare Elektroden I. Art. Nernstsche Formel. Es tauche eine reine, einfache Metallelektrode in eine Lösung, die das ihr entsprechende ν wertige Ion als Kation enthält. Eine solche Elektrode ist umkehrbar (umkehrbare Elektrode erster Art). Das chemische Potential der positiven Ionen in der Elektrode sei $\mu_+^{(M)}$, in der Lösung $\mu_+^{(L)}$, das Potential der elektrischen Kräfte $E\nu F$. (Das Vorzeichen von E ist das der Ladung der Elektrode.) Dann lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(149) \quad \mu_+^{(M)} - \mu_+^{(L)} = -E\nu F,$$

und da in der Elektrode zwischen positiven Ionen, Elektronen (mit dem Potential $\mu_{\text{El}}^{(M)}$) und Metallatomen (mit dem Potential $\mu_{\text{A}}^{(M)}$) Gleichgewicht bestehen muß:

$$(150) \quad \mu_+^{(M)} = \mu_{\text{A}}^{(M)} - \mu_{\text{El}}^{(M)}.$$

Nun wollen wir annehmen, daß die Konzentration der Ionen so klein sei, daß für sie die Gesetze der *verdünnten Lösungen* gelten. Also ist

$$(151) \quad \begin{aligned} \mu_+^{(L)} &= \mu_+^{0(L)} + RT \lg C \\ -E\nu F &= \mu_+^{(M)} - \mu_+^{0(L)} - RT \lg C. \end{aligned}$$

Setzt man

$$(152) \quad \mu_+^{(M)} - \mu_+^{0(L)} = RT \lg C_0,$$

den osmotischen Druck $\pi = RTC$,

$$(153) \quad \pi_0 = RTC_0,$$

so kann man schreiben

$$(154) \quad -E = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0}{C} = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{\pi_0}{\pi}.$$

Das ist die von *Nernst* im Jahre 1889 abgeleitete Formel.⁵⁹³ Rechnet man E in Volt, so wird $\frac{R}{F} = 8,61 \cdot 10^{-5}$ oder für $T = 18^\circ$ Celsius und Verwendung *Briggsscher* Logarithmen $0,43 \cdot \frac{RT}{F} = 0,05771$ Volt.

Die Deutung von *Nernst* ist nun folgende. Damit $E = 0$ wird, muß $\pi = \pi_0$ sein. Dann ist die Elektrode mit der Lösung im Gleichgewicht. Wir können den Ionen in der Elektrode eine „*Lösungstension*“ zuschreiben, die entgegengesetzt gleich dem für $E = 0$ herrschenden osmotischen Druck π_0 ist. Ist der Druck in der Lösung größer,

so schlagen sich Ionen nieder, wodurch die Elektrode positiv geladen wird, bis die elektrische Abstoßung der geladenen Elektrode das weitere Niederschlagen verhindert. Zur Ladung der Platte reichen so geringe Ionenmengen, daß sich dadurch die Konzentration der Lösung nicht merklich ändert.⁴⁰⁴⁾

Ist umgekehrt $\pi < \pi_0$, so überwiegt die Lösungstension, die Elektrode gibt Ionen ab und wird negativ.

Das Potential läßt sich also kontinuierlich durch Änderung der Konzentration variieren. Allerdings kann man für gewöhnlich den Wert des Potentials nicht sehr stark beeinflussen, da er ziemlich unempfindlich ist (Änderung von C im Verhältnis 1 : 1000 ändert E um $\frac{3 \times 0,0577}{v} = \frac{0,173}{v}$ Volt), doch kann man durch Anwendung von Komplexsalzen bei Silber oder Kupfer die Konzentration sehr herabdrücken. *Haber* bestreitet allerdings, daß so kleine Konzentrationen noch potentialbestimmend wirken, und nimmt eine direkte Wirkung der Komplexionen an.⁴⁰⁵⁾

Bei den sogenannten elektropositiven Metallen, etwa Zink, kann man dagegen C nicht so groß machen, daß es z. B. gegen Wasserstoff negativ würde.

Die hier vorangestellte *Nernstsche* Ableitung der Gleichung (155) ist thermodynamischer Natur.

Dieselbe Gleichung läßt sich statistisch folgendermaßen deuten. Schreiben wir die Formel

$$(154') \quad \frac{C_0}{C} = e^{-\frac{E\nu F}{RT}},$$

so nimmt sie die Form des sogenannten *Boltzmannschen* $e^{-h\chi}$ -Theorems an, das im Wesen mit der Barometerformel identisch ist (Nr. 5). Wir könnten uns nun mit dem Metall eine Schicht Lösung ohne elektrische Kräfte in Berührung denken, in der die Gleichgewichtskonzentration C_0 herrscht; diese Schicht grenzt an die Lösung mit einer Trennungsfläche, an der die Potentialdifferenz E besteht, bei deren Durchschreiten die Ionen also die Arbeit $= E\nu F$ gewinnen. Dann gilt für ein Gas und daher auch für die Lösung Gleichung (154').

Diese Betrachtung wird mehr als eine bloße Veranschaulichung der Bedeutung der *Nernstschen* Formel, wenn wir uns den *Potentialabfall* über eine *endliche Strecke in der Lösung* verteilt denken. Bleibt dann C_0 klein genug zur Anwendung der Theorie der verdünnten

404) *F. Krüger*, Z. f. ph. Ch. 35 (1900), p. 18.

405) *F. Haber*, Z. f. El. 10 (1904), p. 433 u. 773; *G. Bodländer*, ebenda p. 604; *R. Abegg*, ebenda p. 607; *H. Daneel*, ebenda p. 609.

Lösungen und greifen von der Elektrode nur elektrische Kräfte in die Lösung über, so läßt sich die Potentialverteilung berechnen.⁴⁰⁶⁾^{406a)} Das Potential ändert sich allmählich von der Elektrode bis in die Lösung hinein, ebenso die Konzentration, wobei beide auch für jeden Punkt der Übergangsschicht durch (154') verknüpft bleiben.

Endlich und drittens erhält man die *Nernstsche* Formel auch auf kinetischem Wege, wenn man in den Ionenbewegungsgleichungen (138) den Massenstrom $J = 0$ setzt, als Bedingung dafür, daß die Diffusion die elektrische Strömung kompensiert, oder was dasselbe ist, daß der osmotische Druck den elektrischen Kräften das Gleichgewicht hält.

Wir sehen an der letzten Ableitung, daß die *Nernstsche* Formel eigentlich nur für die Ionen gilt, die keinen Strom transportieren (vgl. Nr. 58 a)⁴⁰⁷⁾, da die andern irreversibel *Joulesche* Wärme entwickeln.

Die in der Formel auftretenden Konzentrationen sind die der *freien* Ionen. Sind Komplexionen mit dem Lösungsmittel H_2O gebildet, so gilt

$$(155) \quad \mu_{+}^{(L)} + x\mu_{H_2O} = \mu_{\text{komplex}}^{(L)};$$

sind auch die Komplexionen genügend verdünnt (Nr. 12), so steht ihre Zahl zu der der freien Ionen in einem konstanten Verhältnis $1:k$, so daß

$$(156) \quad C = kC_{\text{komplex}} = \frac{k}{k+1} C_{\text{gesamt}}.$$

Es gilt also auch

$$(157) \quad -E = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0}{C_{\text{komplex}}} = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0''}{C_{\text{gesamt}}}$$

mit

$$C_0' = \frac{C_0}{k}, \quad C_0'' = \frac{k+1}{k} C_0,$$

so daß man aus Gleichgewichtsmessungen Komplexbildung nicht entdecken kann, solange C nicht anderweitig bekannt ist.

49. Anwendungen. a) *Konzentrations-elemente.* Wir stellen nun folgende Kette zusammen: Metall $|$ Lösung C_1 $|$ Lösung C_2 $|$ Metall. Die beiden Elektroden sind gleich, auch die Lösungen unterscheiden sich nur durch die Konzentrationen. Es herrschen die Potentialdifferenzen,

406) D. L. Chapman, Phil. Mag. 25 (1913), p. 475.

406 a) K. F. Herzfeld, Phys. Z. 21 (1920), p. 28, 61.

407) Analog den obigen drei Ableitungen kann man auch die Barometerformel auf 3 formal verschiedenen Wegen finden, nämlich 1. thermodynamisch, 2. statistisch durch Aufsuchen der wahrscheinlichsten Verteilung bei gegebener Gesamtenergie und 3. kinetisch durch Berechnung der einen Querschnitt passierenden Molekülnzahl.

von links nach rechts gerechnet: An der Stelle 1: — $E_1 = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0}{C_1}$,
 an der Stelle 2: — $E_2 = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0}{C_2}$, dazu in 3 das Flüssigkeitspotential

$$(145) E_3 = \frac{RT}{\nu F} (1 - 2n) \lg \frac{C_1}{C_2}, \text{ also in Summe}$$

$$(158) E = \frac{2nRT}{\nu F} \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

Abgesehen von n , ist die rechte Seite von (158) vom Metall unabhängig. Fließt ein Strom, so sucht er die Konzentrationen auszugleichen, an der Elektrode, welche in die verdünntere Lösung taucht, gehen also Ionen in Lösung. Chemische Umsätze finden nicht statt, die elektrische Energie stammt aus der osmotischen Arbeit, die vom Konzentrationsausgleich herrührt.

Die Formel hat sich an zahlreichen Messungen bestätigt.⁴⁰⁸⁾

Sie läßt sich auch benutzen, um unbekannte Konzentrationen (z. B. bei Komplexsalzen) zu bestimmen (vgl. Nr. 21).

Eine kinetische Theorie, die unsere Gleichungen (158) auf Grund der *Brownschen* Bewegung³⁹⁵⁾ ableitet, hat *Debye* gegeben.^{408a)}

Man kann (158) auch direkt durch Betrachtung der Arbeitsleistung in der ganzen Kette thermodynamisch ableiten, ohne auf die Potentiale an den einzelnen Grenzflächen einzugehen, indem man beachtet, daß beim Durchgang von F *Coulomb* je $\frac{n}{\nu}$ Kationen und Anionen aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung übergehen.

b) *Zwei verschiedene Metallelektroden.* Die betrachtete Kette sei folgendermaßen zusammengesetzt:

Metall 1 | Salzlösung von Metall 1, C_1 | Salzlösung von Metall 2, C_2 | Metall 2.

Das Diffusionspotential an der Stelle 3 wollen wir der Bequemlichkeit halber hier und auch weiterhin durch einen der in Nr. 46 erwähnten Kunstgriffe ausgeschaltet denken. Sonst ist es einfach zu addieren.

408) *W. Nernst*, l. c.; *A. Ogg*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 235; *F. Dolezalek*, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 321; *G. Preuner*, ebenda 42 (1903), p. 50; Unabhängigkeit vom Anion: *B. Neumann*, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 193; Methylalkohol als Lösungsmittel: *C. Dempwolff*, Phys. Z. 5 (1904), p. 637. In geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel (oft nur bei geringen Konzentrationen gut): *A. Roshdestwensky* u. *W. C. Mc. Lewis*, J. Chem. Soc. 99 (1911), p. 2138; 101 (1912), p. 2094; *J. M. Bell* u. *A. L. Feild*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 715; *Cl. Gordon*, Z. f. ph. Ch. 28 (1899), p. 302; *H. M. Goodwin* u. *H. A. Wentworth*, Phys. Rev. 24 (1907), p. 77; *O. Sackur*, Z. f. ph. Ch. 83 (1913), p. 305.

408a) *P. Debye*, Phys. Z. 18 (1917), p. 144.

Dann herrscht an der ersten Grenzfläche das Potential $-\frac{RT}{v_1} \lg \frac{C_{01}}{C_1}$, an der zweiten $-\frac{RT}{v_2} \lg \frac{C_{02}}{C_2}$, wo C_{01} , C_{02} die zu den Metallen 1 und 2 im Sinne der Gl. (152) zugehörigen Größen C_0 bedeuten. Hierzu kommt noch die Potentialdifferenz E_{12} an der Berührungsstelle beider Metalle außerhalb der Kette, doch pflegt man sie wegen ihrer Kleinheit nicht zu berücksichtigen. Es gilt exakt nach (149) und (150) für das Ionengleichgewicht in 1 und 2 und das Elektronengleichgewicht an der Kontaktstelle 12

$$(149') \quad \begin{cases} E_1 = \frac{1}{v_1 F} (\mu_{1+}^{(L)} - \mu_{1+}^{(M)}) = \frac{1}{v_1 F} (\mu_{1+}^{(L)} + v_1 \mu_{1El}^{(M)} - \mu_{1A}^{(M)}), \\ E_2 = \frac{1}{v_2 F} (\mu_{2+}^{(L)} - \mu_{2+}^{(M)}) = \frac{1}{v_2 F} (\mu_{2+}^{(L)} + v_2 \mu_{2El}^{(M)} - \mu_{2A}^{(M)}), \\ E_{12} = \frac{1}{F} (\mu_{2El}^{(M)} - \mu_{1El}^{(M)}). \end{cases}$$

Also

$$(149'') \quad -E = E_1 - E_2 + E_{12} = \frac{1}{v_1 F} (\mu_{1+}^{(L)} - \mu_{1A}^{(M)}) - \frac{1}{v_2 F} (\mu_{2+}^{(L)} - \mu_{2A}^{(M)}).$$

Es sind also aus Gleichung (149'') die auf die Elektronen bezüglichen Glieder verschwunden, bzw. an Stelle der Ionenpotentiale im Metall die Atompotentiale getreten. Das ist auch zu verlangen, denn beim virtuellen Umsatz an einer Elektrode allein sind die den abgegebenen (aufgenommenen) Ionen äquivalenten Elektronen in der Elektrode überschüssig (fehlen dort), während für die ganze Kette sich das gerade kompensiert und die Übertrittsarbeit aus der einen in die andere Elektrode das Kontaktpotential liefert, das in (149'') nicht explizite auftritt. Überhaupt beziehen sich alle thermodynamischen Formeln stets auf eine vollständige Kette und da auch alle Messungen sich auf solche beziehen, sind auch die Kontaktpotentiale richtig berücksichtigt.

Zur Angabe der sogenannten Normalpotentiale pflegt man als die eine Elektrode nach dem Vorschlag von *Nernst*⁴⁰⁹⁾ eine sogenannte Normalwasserstoffelektrode zu benutzen und setzt ihr Potential Null. Dem Potential von Metallen, die gegenüber einer solchen sich in normaler Lösung ihrer Salze negativ laden, gibt man das negative Vorzeichen.^{409a)} Sie haben also einen stärkeren Lösungsdruck als die Wasserstoffelektrode. Man nennt sie auch unedle oder elektropositive Metalle (letzteres, da sie ein besonders starkes Bestreben haben,

409) *W. Nernst*, Z. f. El. 7 (1900), p. 253. Für den Bau einer solchen Elektrode sehe man die zitierten Lehrbücher.

409a) Nach *R. Luther*. Doch wird auch das entgegengesetzte Vorzeichen benutzt.

positive Ionen zu bilden).⁴¹⁰⁾ An Stelle des angegebenen Nullpunktes ist auch die Normalkalomelektrode nach *Ostwald* in Gebrauch.^{409b)}

Über die Frage, welches Potential diesen Elektroden wirklich zukommt, welcher Wert also zu den so gemessenen zu addieren ist, um den wahren zu bekommen, vgl. die zitierten Lehrbücher von *Le Blanc*, *Förster* usw.

Die gewöhnlichen Normalpotentiale gelten nur bei dicken Schichten der Elektroden. Besteht die Elektrode aus einem auf Platin niedergeschlagenen anderen Metall, so nähert sich unterhalb einer Dicke von einigen $\mu\mu$ das Potential dem des Platins.⁴¹¹⁾ Jedenfalls hängt das mit einer Änderung der Haftintensität und damit der Größe μ (Nr. 54) zusammen. Ist nur mehr ein Teil der Oberfläche bedeckt, so haben wir das Verhalten einer Legierungselektrode (Nr. 50), wobei es thermodynamisch gleichgültig ist, ob es sich wirklich um eine feste Lösung oder um einen Teil einer Molekularschicht handelt (Nr. 10).

Auch aus zwei Elektroden des gleichen Metalls in verschiedenen Zuständen 1 und 2 läßt sich eine Kette zusammenstellen. Tauchen sie in die gleiche Lösung, so ist

$$(159) \quad + \nu FE = \mu_{1A} - \mu_{2A} = RT \lg \frac{C_{01}}{C_{02}},$$

die instabilere Form mit höherem Potential geht in die stabilere über. Endlich entstehen Potentialunterschiede, wenn sich die beiden Elektroden unter verschiedenem Druck oder auf verschiedenen Höhen befinden.⁴¹²⁾

Zur direkten *Berechnung der Potentiale aus thermodynamischen Daten* wären, da die Größen μ der reinen festen Elektroden aus dem *Nernstschen* Theorem bekannt sind, nur noch die der Lösungen nötig. Nun kann man sehr wahrscheinlich machen, daß die Ladung der

409b) *W. Ostwald*, Lehrb. d. allg. Ch., 1. Aufl. Leipzig 1888, 2. Bd. p. 947.

410) Für Isotope haben *G. v. Hevesy* u. *F. Paneth*, Wien. Ber. 124 (1915), p. 381 bis auf weniger als 10^{-4} Volt gleiche Werte gefunden.

411) *A. Overbeck*, Wied. Ann. 31 (1887), p. 337; *K. Schreiber*, Wied. Ann. 36 (1889), p. 662; *J. Koenigsberger* u. *W. J. Müller*, Phys. Z. 6 (1905), p. 844; 7 (1906), p. 796.

412) *Th. Descoudres*, Wied. Ann. 49 (1893), p. 284; 57 (1896), p. 232; *R. R. Ramsey*, Phys. Rev. 13 (1901), p. 1. Bei reinem Eisen unter Zug konnte keine Änderung nachgewiesen werden. *Th. W. Richards* u. *G. E. Behr*, Z. f. ph. Ch. 58 (1907), p. 301. Formeln hierfür bei *P. Duhem*, Le potentiel thermodynamique, 1886, p. 117; *H. Gibault*, Paris C. R. 113 (1891), p. 465; Lum. el. 42 (1891), p. 7, 63, 174, 226; *R. Gans*, Ann. d. Phys. 6 (1901), p. 315; siehe auch *R. Colley*, Pogg. Ann. 157 (1876), p. 370 u. 624; *E. Bichat* u. *R. Blondlot*, J. d. Phys. (2) 2 (1883), p. 503; *G. Gore*, Phil. Mag. 35 (1893), p. 97; negativ: *H. Wild*, Pogg. Ann. 125 (1865), p. 119.

Ionen ihre Entropie nicht verändert.⁴¹³) Es gilt also nur die Entropie beliebiger Lösungen zu berechnen. Der erste Ansatz von *Planck*⁴¹⁴) hat noch keine Prüfung erlaubt, da die spezifischen Wärmen von Lösungen bei tiefen Temperaturen unbekannt sind. *Herzfeld*⁴⁾ nimmt an, daß Lösungen die gleiche Entropie haben wie der Gaszustand bei gleicher Konzentration. Dabei ergeben sich Gruppen von Elementen, die untereinander gleiche, aber bis in die Zehntelvolt gehende Unterschiede gegen die Messung ergeben, z. B. Zn, Cu⁺, Cu⁺⁺ oder Ag, Tl, Pb. Ferner ergeben sich die Gruppen als identisch mit den Gruppen der Beweglichkeit.

50. Gemischte Elektroden. Bisher haben wir einfache Elektroden betrachtet. Nun bestehe die Elektrode aus zwei Metallen und tauche in eine Lösung beider Ionen. Dann sind nach *Ostwald* folgende Fälle möglich.

I. Die beiden Metalle bilden ein *mechanisches Gemenge*. Dann muß sich an beiden Bestandteilen das gleiche Potential einstellen, sonst bilden sich Lokalströme, bis Gleichgewicht eintritt. Es muß dann gelten⁴¹⁵)

$$(160) \quad -E = \frac{RT}{v_1 F} \lg \frac{C_{01}}{C_1} = \frac{RT}{v_2 F} \lg \frac{C_{02}}{C_2}.$$

Da im allgemeinen C_{01} und C_{02} sehr verschieden sind, wird dies auch bei den C der Fall sein. Sei etwa $C_{01} > C_{02}$, also 2 das edlere. Dann wird, da C_1 nicht sehr wachsen kann, C_2 sehr klein werden müssen, d. h. es wird das edlere Metall fast vollständig niedergeschlagen. Tauchen wir unsere Elektrode in eine Lösung des Ions 1 allein, so werden anfangs die Lokalströme eine sehr geringe Menge von 2 in Lösung bringen müssen, bis die durch (160) geforderte Konzentration C_2 erreicht ist; dabei ändert die äquivalente abgeschiedene Menge des Ions 1 die große Konzentration C_1 nicht merklich. Umgekehrt muß in einer Lösung von 2 fast alles niedergeschlagen werden. Es bestimmt also praktisch das unedlere Metall das Potential.

II. Bildet sich eine *Legierung*, so liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, nur sind die Werte der $\mu_A^{(M)}$ (d. h. der dadurch nach (150), (152) bestimmten Lösungstensionen) nicht mehr die gleichen wie im massiven Metall. Handelt es sich um eine verdünnte Lösung des einen Metalls (1) im anderen, so kann man⁴¹⁶)

413) *W. Nernst*, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, p. 154; *K. F. Herzfeld*, Ann. d. Phys. 51 (1916), p. 261.

414) *M. Planck*, Thermodynamik, Leipzig 1917, p. 281.

415) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 22 (1897), p. 539.

416) Die Arbeit von *W. Ramsay*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 359 hat gezeigt, daß die in Quecksilber gelösten Metalle einatomig sind.

(161) $\mu_{1A}^{(M)} = \mu_{1A}^{0(M)} + RT \lg C_{1A}$, d. h. $C_{01} = KC_{1A}$ (K von C_{1A} unabhängig) setzen, während der Wert von $\mu_{2A}^{(M)}$ fast der gleiche bleibt wie beim reinen Metall. Die Bedingung (160) wird dann

$$(162) \quad -E = \frac{1}{\nu_1 F} \left(\mu_{1A}^{0(M)} - \mu_{1+}^{0(L)} + RT \lg \frac{C_{1A}}{C_1} - \nu_1 \mu_{El}^{(M)} \right) \\ = \frac{1}{\nu_2 F} \left(\mu_{2A}^{(M)} - \nu_2 \mu_{El}^{(M)} - \mu_{2+}^{0(L)} - RT \lg C_2 \right).$$

Sei 2 Quecksilber, 1 *unedler als Quecksilber*. Wenn trotz der Lösung die Stellung des Metalls in der Spannungsreihe gegen Quecksilber nicht geändert wird, also $\mu_{1A}^{0(M)} + RT \lg C_{1A} > \mu_{2A}^{(M)}$ bleibt, so bestimmt wieder 1 das Potential.

Wir können so eine *Konzentrationskette aus zwei Amalgamen* des gleichen Metalls in der gleichen Lösung zusammenstellen, deren EMK.

$$(163) \quad +E = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_{1A}}{C_{2A}} \quad (417)$$

ist. Der Strom sucht wieder die Konzentrationen auszugleichen.

Jedenfalls ist aber wichtig, daß wir durch genügende Verdünnung jedes Metall beliebig edel machen können.

Ist ein *edles Metall* in Quecksilber gelöst, so arbeitet die Kette als Konzentrationskette in bezug auf Quecksilber.

Im allgemeinen kann man

$$\mu_{1A}^{(M)} = \mu_{1A}^{0(M)} + RT \lg x, \quad \mu_{2A}^{(M)} = \mu_{2A}^{0(M)} + RT \lg (1 - x)$$

setzen und in grober Näherung $\mu_{1A}^{0(M)}$, $\mu_{2A}^{0(M)}$ von x unabhängig machen. Ist $\nu_1 = \nu_2 = \nu$, so wird mit $RT \lg K_1 = \mu_{1A}^{0(M)} - \mu_{1+}^{0(L)}$ und entsprechender Bedeutung von K_2

$$(164) \quad -E = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{K_1 K_2}{K_2 C_1 + K_1 C_2},$$

also entsteht für $K_1 = K_2$, d. h. *sehr ähnliche Metalle*, die *Nernstsche* Formel mit $C_1 + C_2$, der Gesamtkonzentration.^{409) 418)}

In der Elektrode selbst stellt sich jedenfalls außer dem Gleichgewicht für das erste Metall ein solches für das zweite

$$\mu_{2A}^{(M)} = \mu_{2+}^{0(L)} + \nu_2 \mu_{El}^{(M)}$$

ein. Wenn durch dieses zweite Gleichgewicht μ_{El} abgeändert wird, ändert sich auch das Kontaktpotential im Vergleich zum reinen Metall 1.

417) *Th. W. Richards* u. *G. S. Forbes*, Z. f. ph. Ch. 58 (1907), p. 683; *Th. W. Richards*, *J. H. Wilson* u. *R. Garrod Thomas*, Z. f. ph. Ch. 72 (1910), p. 129; ferner *Th. W. Richards* u. *G. Lewis*, Z. f. ph. Ch. 28 (1898), p. 1; *N. v. Türin*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 340; 7 (1891), p. 221; *G. Meyer*, Z. f. ph. Ch. 7 (1891), p. 477; *Wied. Ann.* 40 (1890), p. 244.

418) *G. v. Hevesy* u. *F. Paneth*, *Wien. Ber.* 123 IIa (1914), p. 1909; *Phys. Z.* 15 (1914), p. 797; *K. Fajans*, *Phys. Z.* 15 (1914), p. 935.

III Es bilde sich eine *Verbindung*, dann kommen drei Ionenarten im Metall und der Lösung vor, nämlich die der Komponenten und die der Verbindung. Zwischen diesen gilt die Dissoziationsgleichung. Besteht bezüglich der erstgenannten beiden Ionen Gleichgewicht, so auch für das dritte, wie man beim Hinschreiben der Potentialgleichung sofort sieht. Ausführliche Diskussion der Verhältnisse, die infolge begrenzter Löslichkeit der beiden Metalle eintreten können, findet man im angeführten Lehrbuch von *van Laar*, p. 231f.⁴¹⁹⁾

Bei all diesen Überlegungen ist vorausgesetzt, daß genügende Diffusion die Gültigkeit der Lösungsgesetze ermöglicht, vgl. Nr. 40.³⁶⁴⁾

51. Gaselektroden. a) *Die elektromotorische Wirksamkeit von Gasen*. Auch Gase, sowohl Kationen bildende (H_2) als auch Anionenbildner (O_2 , die Halogene) können sich elektromotorisch betätigen.⁴²⁰⁾ Wenn man ihre wässerigen Lösungen, im Gleichgewicht mit Gas von 1 Atmosphäre, zu einer Kette zusammenstellen würde, würde diese aber nicht wirken. Der Grund liegt in viel zu langsamer Nachlieferung der Ionen, die wohl auf dem Umweg über freie Atome erfolgt.⁴²¹⁾ Die einzige Möglichkeit, eine schnellere Einstellung des Gleichgewichts zu erreichen, liegt darin, das Gas in einem Medium zu lösen, wo das Gleichgewicht viel stärker von der Seite der Moleküle nach der Seite der Atome und Ionen verschoben ist, denn dann ist auch die *Einstellungsgeschwindigkeit* hinreichend. Als solche Medien genügen nun für Wasserstoff Metalle, besonders Platin und Palladium, für die Anionenbildner neben diesen auch Kohle, die bei Wasserstoff unwirksam bleibt.⁴²²⁾ Es scheint ziemlich sicher, daß der Wasserstoff in den Platinmetallen größtenteils in Atome zerfallen ist und diese mit dem

419) Weitere theoretische Arbeiten *W. Reinders*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 225; 54 (1906), p. 609; *J. J. van Laar*, Amst. Ak. 1903, p. 558; Arch. Neerl. (2) 8 (1903), p. 296; *F. Haber*, Z. f. El. 8 (1902), p. 541; experimentell: *M. Herschkowitsch*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 123; *A. Ogg*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 285; *W. Jäger*, Wied. Ann. 65 (1898), p. 106; *H. Bijl*, Z. f. ph. Ch. 41 (1902), d. 641; *E. S. Shepherd*, J. ph. Ch. 7 (1903), p. 15; *M. Sack*, Z. f. anorg. Ch. 34 (1903), p. 286; *N. Puschin*, Z. f. anorg. Ch. 56 (1908), p. 1; *H. P. Cady*, J. ph. Ch. 2 (1898), p. 551; 3 (1899), p. 95; *A. Schoeller*, Z. f. El. 5 (1899), p. 259; *S. Lindeck*, Wied. Ann. 35 (1888), p. 311, ferner die in Anm. 364 genannte Arbeit.

420) *W. R. Grove*, Phil. Mag. (3) 14 (1839), p. 127.

421) Wie weit man vom Gleichgewicht entfernt ist, erkennt man an der Betrachtung der kleinen Wasserstoffdichte, die mit Wasserdampf im Gleichgewicht ist.

422) *A. Nobis*, Diss. Dresden 1909. Es scheint plausibel, daß im Gleichgewicht Wasserstoffion (Halogenatom) + Elektron \rightleftharpoons Wasserstoffatom (Halogenion) die rechte Seite bevorzugt ist, also die Ionenbildung bei den Anionenbildner leichter erfolgt.

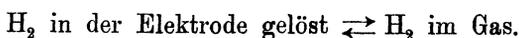
Metalle eine Legierung bilden (Nr. 45).^{422a)} Wir haben dann die gleichen Verhältnisse wie bei den gemischten Elektroden, nur daß noch das Gleichgewicht in der Wasserstoff-Platin-Elektrode

$$(165) \quad 2\mu_{\text{H}^+}^{(M)} + 2\mu_{\text{El}}^{(M)} = 2\mu_{\text{H}}^{(M)} = \mu_{\text{H}_2}^{(M)} = \mu_{\text{H}_2}^{(G)} \equiv \mu_{\text{H}_2}^{0(G)} + RT \lg C_{\text{H}_2}$$

hinzukommt. Die ersten beiden Gleichungen bestimmen die Gleichgewichte



die letzte Gleichung das Gleichgewicht



Daher wird das Potential für die Grenze wässrige Lösung gegen Elektrode

$$(166) \quad FE = \mu_{\text{H}^+}^{(L)} - \mu_{\text{H}^+}^{(M)} = -RT \lg \frac{K\sqrt{C_{\text{H}_2}}}{C_{\text{H}^+}}; \quad RT \lg K = \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^{0(G)} - \mu_{\text{H}^+}^{0(L)};$$

ganz entsprechende Formeln, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen, gelten für die Anionen bildenden Gase.

b) *Verzögerte Einstellung des Gleichgewichtes bei verschiedenen Herstellungsarten der Gasbeladung.* Allerdings stellt sich der Gleichgewichtszustand auch an Platinelektroden äußerst langsam her. Der Grund kann sowohl physikalischer Natur (langsame Diffusion) als auch chemischer (Langsamkeit der Bildung und des Zerfalls der Verbindung) sein; in Wirklichkeit werden wohl beide Umstände zusammenwirken. Die Verzögerung geht beim Sauerstoff so weit, daß es nicht möglich ist, Gleichgewichtswerte zu messen. Entwickelt man das Gas an der Elektrode elektrolytisch, so sammelt sich infolge der Langsamkeit des Vorganges im stationären Zustand mehr Gas in der Elektrode an, als unter Atmosphärendruck im Gleichgewicht wäre und es tritt die sogenannte *Überspannung* auf, die vom Material und, der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode abhängt. Die Eindringungstiefe (Adsorptionsvolumen^{462a)}) läßt sich aus der Dicke der Elektrode schätzen, von der ab die Überspannung konstant ist.⁴²⁴⁾ Nur an platinisiertem Platin ist die Überspannung null. Nach dem Aufhören der elektrolytischen Gasentwicklung geht die Überspannung

422a) Dagegen spricht der von *Willstätter*^{390a)} u. a. geführte Nachweis der Notwendigkeit des Sauerstoffs bei der Katalyse von Hydrierungen dafür, daß dort und infolgedessen wohl auch hier der Wasserstoff durch eine Wasserstoffverbindung eines Platinoxids übertragen wird. Formel (166) ist natürlich vom Mechanismus unabhängig, wenn nur die Wasserstoffverbindung einen kleinen Bruchteil des Oxyds ausmacht.

423) *J. N. Pring*, Z. f. El. 19 (1913), p. 255.

zurück, doch ändert sich z. B. bei O_2 das Potential noch nach Wochen. Bei 300^0 dagegen geht die Einstellung ohne Störung vor sich.⁴²⁴)

Für Messungen der Überspannung siehe die unten zitierten Arbeiten.^{425) 426)}

H. G. Möller⁴²⁶⁾ hat gezeigt, daß die Überspannung der Oberflächenspannung parallel geht, und schloß daraus, daß an die Elektrode eine Haut von verdichtetem Gas anschließt, deren Druck die Überspannung entspricht und deren „Einsturz“ irreversibel erfolgt. Foerster⁴²⁷⁾ hat dagegen eingewandt, daß bei dieser Erklärung der Überspannung in der Schicht unwahrscheinlich hohe Drucke (bis 10^{40} atm.) herrschen müßten.

c) *Gaskonzentrationsketten*. Man kann aus Gaselektroden ganz wie bei den Amalgamen Konzentrationsketten herstellen, für die die Formel gilt:

$$(167) \quad E = \pm \frac{RT}{2\nu F} \lg \frac{C_1}{C_2},$$

wo die C die Gaskonzentrationen bedeuten, positives oder negatives Vorzeichen sich auf Kationen oder Anionen bildende Gase beziehen und der Nenner 2 von der Zweiatomigkeit herrührt.

Die Formeln (166) und (167) sind oft geprüft⁴²⁸⁾, doch ist nur an H_2 -Elektroden die Übereinstimmung stets gut.

Da in wässrigen Lösungen stets H^+ und OH^- Ionen vorhanden sind, werden sich alle Metallelektroden im Gleichgewicht nach den für gemischte Elektroden gültigen Gesetzen mit Wasserstoff und Sauerstoff beladen. Man kann sie dann stets als Wasserstoff- oder Sauerstoffelektroden berechnen.

424) F. Haber, Z. f. El. 12 (1906), p. 415; F. Haber u. F. Fleischmann, Z. f. anorg. Ch. 51 (1906), p. 245; F. Haber u. G. W. A. Foster, Z. f. anorg. Ch. 51 (1906), p. 289.

425) E. Pirani, Wied. Ann. 21 (1884), p. 64; W. A. Caspari, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 89; E. Müller, Z. f. anorg. Ch. 26 (1900), p. 1; A. Coehn u. K. Dannenberg, Z. f. ph. Ch. 38 (1901), p. 609; A. Thiel u. E. Breuning, Z. f. anorg. Ch. 83 (1913), p. 329.

426) H. G. Möller, Ann. d. Phys. 25 (1908), p. 725; Z. f. ph. Ch. 65 (1909), p. 226.

427) F. Foerster, Lehrbuch, 2. Aufl., p. 279.

428) F. Smale, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 577; 16 (1895), p. 562; L. Glaser, Z. f. El. 4 (1897), p. 355, 373, 424; V. Czepinski, Z. f. anorg. Ch. 30 (1902), p. 1; E. Bose, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 701; 38 (1901), p. 1 u. 28; E. Müller, Z. f. ph. Ch. 40 (1902), p. 158; Th. Wulf, Z. f. ph. Ch. 48 (1904), p. 87; J. Macintosh nach Jahn, Lehrbuch d. El., p. 387. Ältere Literatur bei Bose l. c. N. E. Loomis u. S. F. Acree, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916), p. 2391.

52. Oxydations- und Reduktionspotentiale. Einige Elemente vermögen mehrere verschiedenwertige Ionen zu bilden (Eisen Fe^{++} und Fe^{+++} , Kupfer Cu^+ und Cu^{++} , Quecksilber Hg_2^{++} und Hg^{++}). Wir können z. B. eine Kupferelektrode als gemischte Elektrode aus Cu^+ und Cu^{++} auffassen, in der Gleichgewicht zwischen den einwertigen Ionen Cu^+ und ihren Dissoziationsprodukten, nämlich den zweiwertigen Ionen und den Elektronen, besteht:

$$\mu_{\pm}^{(M)} = \mu_{\pm}^{(M)} + \mu_{\text{e}^-}^{(M)}.$$

Betrachtet man die einzelnen Ionenarten für sich, so gilt nach (154) für das Potential an der Elektrode

$$(168) \quad E_1 = -\frac{RT}{\nu_1 F} \lg \frac{C_{01}}{C_1}, \quad E_2 = -\frac{RT}{\nu_2 F} \ln \frac{C_{02}}{C_2},$$

wo C_{01} , C_{02} die jeder Ionenart entsprechenden Größen sind. An der Metallelektrode als einer gemischten Elektrode müssen sich nach (160) die Konzentrationen so einstellen, daß $E_1 = E_2$ wird, also

$$(169) \quad \frac{RT}{\nu_1 F} \ln \frac{C_{01}}{C_1} = \frac{RT}{\nu_2 F} \ln \frac{C_{02}}{C_2}.$$

Durch die Konzentration eines Ions ist das Potential und damit auch die Konzentration des anderen gegeben. Tauchen wir aber in eine Lösung, die die beiden Ionen in beliebigem Verhältnis enthält (nicht in dem Gleichgewichtsverhältnis (169)), eine Platinelektrode statt einer Kupferelektrode, so scheidet sich auf ihr eine bestimmte Menge Cu aus, und diese Menge (und damit das Potential) kann sich so einstellen, daß das Konzentrationsverhältnis bestehen bleibt. Nehmen wir an, daß das Verhältnis der Lösungstensionen $C_{01}(x)$ von Cu^+ und $C_{02}(x)$ von Cu^{++} unabhängig sei von der Menge x des abgeschiedenen Kupfers, also

(169') $C_{01}(x) : C_{02}(x) = K_1 : K_2$, $C_{01}(x) = K_1 f(x)$, $C_{02}(x) = K_2 f(x)$, wo f eine unbekannt Funktion ist, so sind die Gleichgewichtspotentiale nach (168)

$$(170) \quad E_{\text{Pt}} = -\frac{RT}{\nu_1 F} \lg \frac{K_1 f}{C_1} = -\frac{RT}{\nu_2 F} \lg \frac{K_2 f}{C_2},$$

Elimination von f ergibt

$$(171) \quad E_{\text{Pt}} = -\frac{RT}{F} \frac{1}{\nu_2 - \nu_1} \lg \frac{K_2 C_1}{K_1 C_2}.$$

Die Formel wurde gut bestätigt.⁴²⁹⁾ Wenn man Strom mit dem Platin

429) R. Peters, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 193; K. Schaum, Sitzber. Nat. Ges. Marburg 1898, Nr. 7, p. 137; Z. f. El. 5 (1899), p. 316; C. Fredenhagen, Z. f. anorg. Ch. 29 (1902), p. 396; R. Abegg u. J. F. Spencer, Z. f. anorg. Ch. 44 (1905), p. 379; W. Maitland, Z. f. El. 12 (1906), p. 263; R. Luther u. A. C. Michie, Z. f. El. 14 (1908), p. 826.

als Kathode durchschickt, also das Potential von Pt negativer macht, steigt die Menge des niederwertigen Ions, wobei der Mechanismus vielleicht der ist⁴³⁰), daß durch die Doppelschicht die hochwertigen Ionen am Austritt aus der Elektrode stärker gehindert werden als die niederwertigen. Einen Prozeß, bei dem die positive Ladung eines Ions steigt, nennt man in übertragenem Sinn Oxydation, den umgekehrten Vorgang Reduktion.

*Luther*⁴³¹) hat darauf hingewiesen, daß die Arbeit die gleiche sein muß, ob man das Metall direkt in das Ion 2 überführt oder auf dem Umweg über 1. Daher gilt

$$(171') \quad FE_1\nu_1 + FE_{Pt}(\nu_2 - \nu_1) = FE_2\nu_2, \quad E_2 = \frac{E_1\nu_1 + E_{Pt}(\nu_2 - \nu_1)}{\nu_2}$$

E_2 liegt also stets zwischen E_1 und E_{Pt} .

Beziehung (171) wurde von *Luther* und *Wilson*⁴³¹) sowie von *Immerwahr*⁴³²) geprüft.

Taucht man in eine Lösung, die etwa einen Kupferstab in Cuprionen (und natürlich damit nach (169) in Gleichgewicht befindlichen Cuproionen) enthält, eine Platinelektrode, so stellt sich an ihr das Potential (171) ein, nur gilt jetzt zwischen C_1 und C_2 die Gleichgewichtsbeziehung (169) für die Cu-Ionen. Aus (169') folgt $\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_{01}}{C_{02}}$, wobei C_{01} und C_{02} die in (168) gemeinten Werte für massives Kupfer sind; hieraus und aus (169) und (171) findet man leicht $E = E_1 = E_2$, die Platinelektrode nimmt das Potential des Kupferstabes an.⁴³³) Das ist auch selbstverständlich, sonst würde beim Schließen der Kette ein Strom fließen, der die Pt-Elektrode mit einer massiven Kupferschicht bedecken würde. Diese schon von *Luther* gefundene Potentialübertragung wurde von *Fr. Fischer*⁴³⁴) eingehend untersucht.

In einer wässrigen Lösung sind stets auch H^+ und OH^- Ionen vorhanden. Es werden daher, um beim Beispiel der Cu-Ionen zu

430) Doch hat *Hevesy* nachgewiesen, daß in der Lösung direkt Ladungstausch zwischen den verschiedenwertigen Ionen erfolgt; *G. v. Hevesy* u. *L. Zechmeister*, Z. f. El. 26 (1920), p. 151.

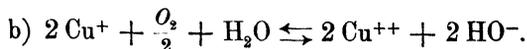
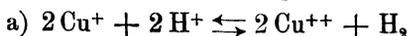
431) *R. Luther*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 488; 36 (1901), p. 385.

432) *Cl. Immerwahr*, Z. f. anorg. Ch. 24 (1900), p. 269.

433) Das beweist andererseits, daß K_1f bzw. K_2f auch bei so kleinen abgetrennten Mengen, daß kein Überzug entsteht, den gleichen Wert wie für massives Metall annehmen kann. Es scheidet sich eben soviel aus, daß diese Beziehung besteht, sonst kann die Elektrode nicht gleichzeitig mit C_1 und C_2 im Gleichgewicht sein.

434) *Fr. Fischer*, Z. f. ph. Ch. 52 (1905), p. 55.

bleiben, auch Reaktionen nach folgenden Gleichungen erfolgen:



Entsprechend der Wasserstoffionenkonzentration und dem Potential der Platinelektrode wird sich diese mit Wasserstoff beladen, und zwar wird das chemische Potential des Wasserstoffs gerade der Umsetzung a) entsprechen, wie das Hinschreiben der Gleichgewichtsbedingung und des Elektrodenpotentials sofort zeigt. Das gleiche gilt für die Sauerstoffreaktion b). *Nernst*⁴³⁵⁾ hat daher angenommen, daß das Potential solcher Oxydations-(Reduktions)elektroden durch Abscheidung von H (O) aus der Lösung zustande kommt. Natürlich führt diese Auffassung zum gleichen Resultat für das Gleichgewichtspotential und gibt nur einen anderen Mechanismus der Potentialeinstellung. *Foerster*⁴³⁷⁾ macht indessen den Einwand, daß Formel (171) auch in nichtwässrigen Lösungen (Pyridin) gilt.⁴³⁶⁾

Außer den eben besprochenen gibt es noch andere Möglichkeiten^{438) 439) 442)}, bei denen Oxydations- oder Reduktionsprozesse sich elektromotorisch betätigen. In diesen Fällen dürfte es das einfachste sein, die eben beschriebene *Wasserstoff-*, bzw. *Sauerstoffbeladung* als den primären Vorgang anzusehen. Daß sie tatsächlich eintritt, haben *Nernst* und *Lessing* dadurch gezeigt⁴³⁵⁾, daß das Gas von der beladenen Seite eines dünnen Palladiumbleches nach der anderen durchdiffundierte.

Solche Vorgänge gehen anfangs offenbar in der ganzen Lösung vor sich, zwar irreversibel (da das gebildete H₂ weggeht) aber sehr langsam. An der Elektrode kann sich der Vorgang dauernd abspielen, weil dort die gebildeten OH⁻ durch die Umsetzung

435) *W. Nernst* u. *A. Lessing*, Gött. Ber. 1902, p. 146; vgl. *G. Bredig*, Maandblatt v. Nat. 1894.

436) *R. Abegg* u. *J. Neustadt*, Z. f. El. 15 (1909), p. 264; Diskussion Z. f. El. 16 (1910), p. 520.

437) *F. Foerster* in seinem Lehrbuch, 2. Aufl., p. 175.

438) *W. D. Bancroft*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 387; *W. Nernst* u. *O. Sand*, Z. f. ph. Ch. 48 (1904), p. 601; *C. J. Thatcher*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 641; *O. Flaschner*, Monatshefte 28 (1907), p. 209; *F. Haber*, Z. f. ph. Ch. 32 (1900), p. 193; *R. Ruß*, Z. f. ph. Ch. 44 (1903), p. 641; *W. Löb*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 641 schreibt den Metallionen den Hauptanteil an der Potentialbildung zu. *W. Löb* u. *R. Moore*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 418 und *J. Tafel*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 187 nehmen eine Wirkung der Ionen an der Elektrodenoberfläche an.

439) *O. F. Tower*, Z. f. ph. Ch. 18 (1895), p. 17.

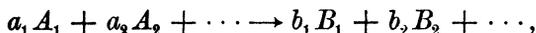
$2 \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ unter elektrischer Arbeitsleistung verschwinden können.

Unter je höherem Druck der entwickelte Wasserstoff (Sauerstoff) steht, je niedriger (höher) also das Potential ist, desto stärker ist das Reduktions-(Oxydations)mittel.⁴⁸⁶⁾

Ist das Potential höher als das der Sauerstoffelektrode, d. h. ist das Oxydationsmittel mit O_2 von höherem als Atmosphärendruck im Gleichgewicht, so entwickelt es von selbst O_2 .

Häufig werden verschiedene Reaktionswege nebeneinander möglich sein, die aber alle zum gleichen Resultat führen, da im Gleichgewicht die chemischen Potentiale gleich sind und nur diese in die EMK. eingehen.

53. Chemisches Gleichgewicht und Potentiale der ganzen Kette. Die zuletzt besprochenen Erscheinungen lassen sich auch durch Formeln beschreiben, mit denen *van t'Hoff* 1886 die Potentiale in Zusammenhang mit den Abweichungen vom Gleichgewicht gebracht hat.³⁹⁴⁾ Wir müssen nun die ganze Kette betrachten, ohne die Potentialdifferenzen zu lokalisieren. Mit dem Durchgang der Elektrizitätsmenge F sei der Umsatz verknüpft



dann lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(172) \quad a_1 \mu_{A_1} + a_2 \mu_{A_2} + \dots - b_1 \mu_{B_1} - b_2 \mu_{B_2} - \dots = EF.$$

Kann man den gleichen Umsatz (bei anderer Anordnung) erzielen, ohne daß elektrische Arbeit geleistet wird, so treten im Gleichgewicht andere Konzentrationen auf, für die man eine Beziehung erhält, wenn man $E = 0$ setzt, nämlich

$$(173) \quad a_1 \mu'_{A_1} + a_2 \mu'_{A_2} + \dots - b_1 \mu'_{B_1} - b_2 \mu'_{B_2} - \dots = 0.$$

Subtrahiert man das von (172), so fallen alle Glieder, die sich auf reine kondensierte Stoffe beziehen, weg, da für sie $\mu = \mu'$ ist; wir denken uns diese Glieder also im folgenden weg. Sind im übrigen nur verdünnte Lösungen vorhanden, so ist

$$(174) \quad \mu - \mu' = RT \lg \frac{C}{C'},$$

wo die C' nach (173) zueinandergehörige Gleichgewichtskonstanten sind. Es wird also

$$(175) \quad EF = RT(a_1 \lg C_{A_1} + a_2 \lg C_{A_2} + \dots - b_1 \lg C_{B_1} - \dots) \\ - RT(a_1 \lg C'_{A_1} + a_2 \lg C'_{A_2} + \dots - b_1 \lg C'_{B_1} - \dots),$$

oder, da die Gleichgewichtsgleichung nach Nr. 12 $\frac{C'^{a_1} C'^{a_2}}{C'^{b_1} C'^{b_2}} = K$ lautet,

$$(176) \quad EF = RT \left(\lg \frac{C_{A_1}^{a_1} C_{A_2}^{a_2}}{C_{B_1}^{b_1} C_{B_2}^{b_2}} - \lg K \right).$$

Es mögen z. B. zwei Zn-Elektroden in zwei sich berührende Lösungen eines Zinksalzes in Wasser und Phenol tauchen. Im *Verteilungsgleichgewicht* (Nr. 35) gilt die Gleichung $\frac{C'_1}{C'_2} = K$; Ketten, in denen dieses Gleichgewicht erreicht ist, haben also die EMK. null.⁴⁴⁰⁾ Außerhalb des Verteilungsgleichgewichtes gilt nach (176)

$$(177) \quad E = + \frac{RT}{2F} \lg \frac{C_1}{C_2} K.$$

Ähnlich verhält sich das System⁴⁴¹⁾



Auch hier ist wegen der Sättigung ($C = C'$) die EMK. null. Daran ändert sich auch nichts, wenn wir zu der gesättigten AgCl-Lösung noch Cl-Ion im Überschuß (Konzentration C) setzen, so daß $C_{\text{Ag}} C_{\text{Cl}} = K$ (Nr. 14) bleibt. Da an der rechten Ag-Elektrode das Potential $-\frac{RT}{F} \lg \frac{C_{\text{O,Ag}}}{C_{\text{Ag}}}$ (Nr. 48) herrscht, ist das Potential *an der mit festem AgCl bedeckten linken Ag-Elektrode*

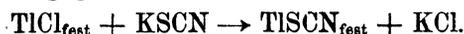
$$(178) \quad -\frac{RT}{F} \lg \frac{C_{\text{O,Ag}}}{C_{\text{Ag}}} = -\frac{RT}{F} \lg \frac{C_{\text{Cl}} C_{\text{O,Ag}}}{K};$$

eine solche Elektrode ist *für das Anion Cl⁻ umkehrbar* (umkehrbare Elektrode II. Art).

Ein komplizierterer Fall ist



Die Umsetzung geht nach der Gleichung



440) R. Luther, Z. f. ph. Ch. 19 (1896), p. 529, dort auch experimentelle Bestätigungen; ferner E. Abel, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 612.

441) F. Haber, Ann. d. Phys. 26 (1908), p. 927.

442) C. Knüpfer, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 255. Weitere Beispiele: A. Findlay, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 409; F. Haber u. R. Ruß, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 257; V. Rothmund, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 69; G. N. Lewis, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 465; A. J. Allmand, Z. f. El. 16 (1910), p. 254; O. Sackur u. E. Fritzmann, Z. f. El. 15 (1909), p. 842; R. Luther u. V. Sammet, Z. f. El. 11 (1905), p. 293; R. Abegg, Z. f. El. 13 (1907), p. 440; P. P. Fedotieff, Z. f. anorg. Ch. 69 (1910), p. 22; K. Jellinek, Z. f. El. 17 (1911), p. 157; L. Kovach, Z. f. ph. Ch. 80 (1912), p. 107; V. Sammet, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 641; J. N. Brønsted Z. f. ph. Ch. 65 (1909), p. 84, 744.

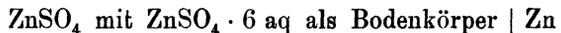
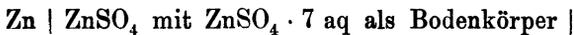
Im Gleichgewicht wäre bei gesättigtem TiCl , TISCN

$$C'_{\text{Ti}} C_{\text{Cl}} = K_1, \quad C'_{\text{Ti}} C'_{\text{SCN}} = K_2, \quad \text{also} \quad \frac{C'_{\text{SCN}}}{C_{\text{Cl}}} = \frac{K_2}{K_1} = K,$$

welche Zahl sich aus der Löslichkeit direkt bestimmen läßt. Dann wird

$$(179) \quad E = \frac{RT}{F} \left(-\lg K + \lg \frac{C_{\text{SCN}}}{C_{\text{Cl}}} \right).$$

Den Umstand, daß beim Gleichgewicht $E = 0$ wird, kann man zur Bestimmung von Umwandlungspunkten benutzen, indem man etwa folgende Kette bildet:



und die Änderung von E mit der Temperatur beobachtet.⁴⁴³⁾

54. Berechnung der EMK. aus anderen Größen, konzentrierte Lösungen. Endlich haben wir eine Reihe von Fällen zu besprechen, in denen man ohne Rücksicht darauf, ob die Lösungen verdünnt sind, die EMK. aus anderen Größen zu bestimmen sucht und die Ionenkonzentrationen nicht einführt.

a) Bei *gesättigten* Lösungen mit festem Bodenkörper finden alle Umsetzungen nur zwischen reinen kondensierten Stoffen statt, das *Nernstsche Theorem* gestattet die vollständige Berechnung der chemischen Potentialdifferenzen aus der Wärmetönung und den spezifischen Wärmen (Gleich. (18))

$$(180) \quad E_{\text{ges.}} F = \sum \mu = \mu_0 - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum \frac{\gamma}{\nu} dT + p \sum \frac{V}{\nu}.$$

Hier ist also die in (176) aus der Erfahrung zu bestimmende Gleichgewichtskonstante K aus dem *Nernstschen Theorem* berechnet.

Sind die gesättigten Lösungen genügend verdünnt, so gestattet die Kenntnis ihrer Konzentration $C_{\text{ges.}}$ den Übergang zu beliebigen Konzentrationen C mittelst

$$E - E_{\text{ges.}} = \sum \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C}{C_{\text{ges.}}}.$$

Die theoretische Berechnung der Löslichkeit erfordert wieder Kenntnis der Entropie der Lösung und führt auf diesem Umweg zur gleichen Formel wie die direkte Rechnung. Gleichung (180) ist an zahlreichen Beispielen geprüft und stets sehr gut bestätigt.⁴⁴⁴⁾

443) E. Cohen, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 53; 34 (1900), p. 179; E. Cohen u. G. Bredig, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 535; J. H. van t'Hoff, E. Cohen, G. Bredig, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 453.

444) W. Nernst, Berl. Ber. 1909, p. 247; F. Halla, Z. f. El. 14 (1908), p. 411; 17 (1911), p. 179; W. Nernst, Z. f. El. 16 (1910), p. 517; A. Magnus, Z. f. El. 16

b) Der zweite Fall betrifft Reaktionsprodukte mit *merklichem Dampfdruck*. Untersuchen wir z. B. die Kette $H_2 | HCl | Cl_2$, so hat die Salzsäure über ihrer wässrigen Lösung eine gewisse Konzentration C_{HCl} und diese ist im Gleichgewicht mit (sehr kleinen) Konzentrationen C'_{H_2} von H_2 und C'_{Cl_2} von Chlor. Es ist dann in unserer Formel (175) für die C zu setzen C_{H_2} , C_{Cl_2} , C_{HCl} , für die C' entsprechend C'_{H_2} , C'_{Cl_2} , $C'_{HCl} = C_{HCl}$; das ergibt

$$(181) \quad E = \frac{RT}{2F} \lg \frac{C_{H_2} C_{Cl_2}}{C'_{H_2} C'_{Cl_2}}.$$

Nun kann man die C'_{H_2} und C'_{Cl_2} auch nach den theoretischen Formeln berechnen⁴⁴⁵), die aus dem *Nernstschen Theorem* folgen. Somit ist E bekannt, wenn man C'_{HCl} , die Dichte des HCl dampfes über der Lösung, kennt.

Eine ganz analoge Formel gilt für die Knallgaskette, nämlich

$$(181') \quad E = \frac{RT}{4F} \lg \frac{C_{H_2}^2 C_{O_2}}{C'_{H_2}{}^2 C'_{O_2}}.$$

Da die Konzentrationen C' sich ebenso wie vorher finden lassen, kommt man auf diesem Wege zu einem einwandfreien Wert für die Sauerstoffelektrode, die sonst der direkten Ermittlung große Schwierigkeiten in den Weg setzt.

c) Die dritte Gruppe bilden reine Konzentrationsketten beliebiger Konzentrationen, die schon *Helmholtz*⁴⁴⁶) der Berechnung zugänglich machte, indem er sie als Konzentrationskette in bezug auf Wasser ansah.

Bei einem Konzentrationselement (Nr. 49a) werden beim Durchgang der Elektrizitätsmenge νF n Mol Salz aus der Umgebung der Kathode zur Anode geschafft, abgesehen davon, daß Metall ohne Arbeit oder Energieänderung von der Anode zur Kathode geht. n ist die Überführungszahl des Anions und kann von der Konzentration abhängen. Dasselbe Resultat können wir auch erreichen, wenn wir die entsprechende Wassermenge in umgekehrter Richtung bewegen. Sei die Menge Wasser, die auf ein Mol Elektrolyt kommt, in Molen

(1910), p. 273; *F. Pollitzer*, Z. f. El. 17 (1911), p. 5; 19 (1913), p. 513; *U. Fischer*, Z. f. anorg. Ch. 78 (1912), p. 41; *L. Wolff*, Diss. Berlin 1913; Z. f. El. 20 (1914), p. 19; *H. Braune* u. *F. Koref*, Z. f. anorg. Ch. 87 (1914), p. 175.

445) *M. Bodenstein* u. *A. Geiger*, Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 70; *W. Nernst* u. *H. v. Wartenberg*, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 534; *R. Wegscheider*, Z. f. ph. Ch. 79 (1912), p. 223.

446) *H. v. Helmholtz*, Berl. Monatsber. 26./XI. 1877; Wied. Ann. 3 (1878), p. 201; Ges. Abh. I, p. 840; Berl. Ber. 27./VII. 1882; Ges. Abh. II, p. 979.

ausgedrückt $n(C)$, dann ist die Gleichgewichtsbedingung

$$\nu F dE = n_{-m}(C) d\mu_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$(182) \quad \nu F E = \int_{K_a}^A n_{-m}(C) d\mu_{\text{H}_2\text{O}},$$

zu integrieren von der Kathode zur Anode. Nun ist das Wasser dauernd mit seinem Dampf im Gleichgewicht, es gilt also

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{Dampf}}.$$

Es ist aber nach (*Bryan* 158) für konstantes T

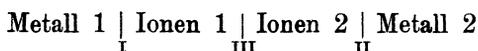
$$(183) \quad d\mu_{\text{Dampf}} = v_0 dp.$$

Führen wir das in (182) ein, so erhalten wir die Formel von *Helmholtz*.

Setzt man andererseits die Werte für verdünnte Lösungen ein, so wird man wieder auf die *Nernstsche* Formel (158) zurückgeführt. *Jahn*⁴⁴⁷⁾ hat dabei in der Entwicklung das quadratische Glied der Konzentrationen beibehalten.

Helmholtz konnte seine Formel an Messungen von *J. Moser*⁴⁴⁸⁾ prüfen und bestätigen. Auch *Dolezalek*⁴⁴⁹⁾ hat die Akkumulatoren nach dieser Formel berechnet.

55. Das Elektronengleichgewicht. Betrachten wir eine Kette



so wissen wir, daß in bezug auf die positiven Ionen an den Grenzen I und II Gleichgewicht herrscht. Das folgt daraus, daß sich bei Änderung der Zahl der positiven Ionen sehr schnell die Gleichgewichtsbedingung (Nr. 48)

$$- \nu_1 F E_1 = \mu_{1+}^{(M)} - \mu_{1+}^{(L)}, \quad - \nu_2 F E_2 = \mu_{2+}^{(M)} - \mu_{2+}^{(L)}$$

einstellt. An III herrscht kein Gleichgewicht. Das in III bestehende Flüssigkeitspotential, das mit dem Gleichgewicht nichts zu tun hat, wollen wir uns durch eines der in Nr. 46 angegebenen Mittel unterdrückt denken.

Im Innern jeder einzelnen Elektrode wird nun zwischen positiven Ionen und Elektronen einerseits, neutralen Atomen andererseits, Gleichgewicht herrschen. Wir haben nun noch zu betrachten, inwieweit für die beiden letztgenannten Bestandteile sich das Gleichgewicht herstellt.

Zwischen zwei Metallen herrscht bei direkter Berührung Elektronengleichgewicht, wenn ihre Potentialdifferenz gegeneinander das

447) *H. Jahn*, Grundriß der Elektrochemie 1905, p. 345.

448) *J. Moser*, Wied. Ann. 3 (1878), p. 216; 14 (1881), p. 62.

449) *F. Dolezalek*, Wied. Ann. 65 (1898), p. 894.

Kontaktpotential E_{12} beträgt. Da es für das Gleichgewicht gleichgültig sein muß, ob sich die beiden Metalle direkt oder durch Vermittlung zweier Lösungen berühren, so folgt, daß nur dann *zwischen beiden Elektroden Elektronengleichgewicht* herrscht, wenn

$$(184) \quad E_1 - E_2 = - E_{12}$$

also *die gesamte EMK.* (Nr. 49 b) *gleich null* ist. Da dies im allgemeinen nicht der Fall ist, besteht für gewöhnlich kein Elektronengleichgewicht. Das Resultat der Überlegung ist auch sehr einleuchtend, denn beim Schließen der Kette ist es gerade der Umstand, daß die Elektronen nicht im Gleichgewicht sind, der einen arbeitsliefernden Strom fließen läßt.

Wir müssen jetzt fragen, an welcher der drei Grenzflächen I, II, III sich das Gleichgewicht nicht einstellt. Es scheint sehr unwahrscheinlich, daß es nur die Grenze III ist; denn diese ist für Elektronen in keiner Weise ausgezeichnet, auch müßten sich dann in manchen Fällen in den Lösungen merkliche Elektronenmengen befinden, die sich optisch bemerkbar machen würden. Wir kommen also zu dem Schluß, daß *die Elektrodenoberflächen für Elektronen praktisch undurchlässig* sind.

Was die Atome betrifft, so haben wir für sie die Gleichgewichtseinstellung an der Elektrodenoberfläche zwischen Metall und Lösung und die Gleichgewichtseinstellung zwischen Atomen, Ionen und Elektronen in Lösung. Da die Elektronen in der Lösung, wie eben besprochen, nicht im Gleichgewicht sind, muß offenbar einer der beiden angeführten Prozesse nicht genügend rasch gehen.

In einem System, in dem für alle verschiebbaren Bestandteile Gleichgewicht herrscht, gilt die Spannungsreihe; in ihm kann ohne Temperaturdifferenzen kein Strom entstehen.

Auch wenn die üblichen Vorstellungen über die Elektronenleitung in Metallen falsch wären, würde sich an diesen Betrachtungen nichts ändern. Der genauere Leitungsmechanismus hätte wohl nur Einfluß auf die speziellere Form der Größe $\mu_{Ei}^{(M)}$, von der wir nirgends Gebrauch machen.

56. Die Einstellungsgeschwindigkeit der Potentiale. Tauchen wir eine Metallelektrode in eine Lösung ihres Salzes, so wird sich wegen der geringen Ionenmenge⁴⁰⁴), die zur Aufladung nötig ist, das Potential praktisch sofort einstellen.

Wenn wir dagegen eine Elektrode in eine fremde Lösung tauchen, so muß sich erst die gemischte Elektrode (Nr. 50) bilden (wenn auch nur an der Oberfläche), die Gleichgewicht ermöglicht. Hierüber

liegen keine systematischen Untersuchungen vor. Anhaltspunkte geben die Untersuchungen von F. Fischer über Potentialübertragung⁴⁵⁴) sowie Arbeiten von G. v. Hevesy⁴⁵⁰), der fand, daß z. B. in einer 10^{-4} normalen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Lösung in 1 Minute etwa eine molekulare Schicht einer Bleielektrode ausgetauscht wird. Jedenfalls können wir aber sagen, daß, wenn man an einer Elektrode einen Teil der Lösung durch eine andere von gleichen Eigenschaften (Isotope) ersetzt⁴⁵⁵), sich das Potential nicht ändern wird, da die in der Zeiteinheit in Lösung gehende und abgeschiedene Ionenzahl sich nicht ändert.

57. **Elektrolyse.** Schließen wir eine Kette, bestehend aus einer Salzlösung und Elektroden aus dem Material der Kationen und Anionen, durch einen Stromkreis, in den eine elektromotorische Kraft entgegengesetzt gleich der der Kette eingeschaltet ist, so herrscht Gleichgewicht. Erhöhen wir die EMK. nur um weniges, so geht die chemische Umsetzung in der dem freiwilligen Verlauf entgegengesetzten Richtung. Die hierzu erforderliche „Zersetzungsspannung“ ist also gleich dem Potential der Kette.⁴⁵¹)

So haben alle Sauerstoffsäuren die gleiche Zersetzungsspannung⁴⁵²) 1,68 Volt (infolge der Überspannung höher als die Knallgaskette).

Wir betrachten eine elektrolytische Zelle, d. h. eine Salzlösung, in die wir zwei unangreifbare mit einer äußeren EMK. verbundene Elektroden eintauchen, und untersuchen die Zunahme des Stromes bei Zunahme der angelegten EMK. von 0 an. Dann geht im ersten Moment ein Strom durch die Zelle, während sich die Elektrolysenprodukte an den Elektroden abscheiden. Es bilden sich also *gemischte Elektroden* (Nr. 50). Ist die äußere EMK. kleiner als die Zersetzungsspannung, so hört der Strom auf, sobald die Elektroden jenen Zustand erreicht haben, in dem die EMK. der Kette gleich der angelegten EMK. ist. Da aber aus äußeren Gründen (Wegdiffusion der Elektrolysenprodukte) dieser Zustand meist nicht erhalten bleibt, so fließt dauernd ein schwacher Strom, der die Verluste ergänzt (*Reststrom*). So bleibt es bis zur Zersetzungsspannung. Da bei dieser die gemischte Elektrode mit einer massiven Schicht des abzuscheidenden Metalls bedeckt ist (bzw. das Gas den Partialdruck des äußeren Gases erreicht hat), so erfolgt von da ab eine glatte Elektrolyse.

450) G. v. Hevesy, Wien. Ber. 124, math.-nat. Kl. Abt. IIa (1915), p. 131.

451) M. Le Blanc, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 333. Ausführliche Besprechung der Erscheinungen bei F. Foerster, Elektrochemie.

452) M. Le Blanc, Z. f. ph. Ch. 8 (1891), p. 299

Oberhalb der Zersetzungsspannung müßte nunmehr der Strom linear mit der Spannung steigen (wenn der Widerstand konstant ist), da zur konstanten Zersetzungsspannung nur der *Ohmsche* Spannungsabfall hinzukommt. Das ist aber nicht der Fall, die Stromspannungskurven sind nach oben konvex; wenn man die Zelle schnell wechselnd mit der äußeren EMK. und einem Spannungsmesser verbindet, zeigt sie höhere Potentiale als im Gleichgewicht, sie ist „polarisiert“ (Nr. 58).

Elektrolysieren wir statt einer einfachen Salzlösung eine *gemischte*, so wird bei einigermaßen verschiedenem Normalpotential das unedle Metall in sehr geringer Menge in der gemischten Elektrode vorhanden sein, also das edlere sich fast rein abscheiden. Nur wenn die Ionen des edleren in sehr geringer Konzentration vorhanden sind (was sich durch Anwendung von Komplexsalzen erreichen läßt), kann man das unedlere in beträchtlicher Menge zur Abscheidung zwingen. Ein anderes Mittel besteht in der Erhöhung der Stromdichte und damit der Polarisation (des unedlen Ions). Da in wässrigen Lösungen stets H^+ vorhanden ist, könnte man eigentlich (bei gleicher Ionenkonzentration) nur Metalle abscheiden, die edler als H_2 sind. Doch gestattet die Überspannung (Nr. 51) weiter zu kommen.

Die Struktur des abgeschiedenen Metalls hängt von den äußeren Umständen ab, kleine Stromdichte gibt dichtes Gefüge.

58. Polarisation.⁴⁵³ a) *Konzentrationspolarisation*. Wir betrachten eine Metallkathode 1 (z. B. Hg) in einer Lösung ihres Salzes (z. B. Hg_2SO_4), die noch ein weiteres Ion 2 eines unedleren Metalls (z. B. Mg^{++}) enthalten möge. Dann wird (Nr. 18, 46) ein Teil des Stromes durch Zuführung von Kationen 1 und 2, ein Teil durch Abtransport von Anionen übertragen. An der Elektrodenoberfläche wird der ganze Strom von den Ionen 1 vermittelt, nachdem sich die sehr geringe zum Gleichgewicht nötige Ionenmenge 2 im ersten Moment an der Elektrode abgeschieden hat (Nr. 50). Infolgedessen findet in der Nähe der Kathode eine *Anreicherung von 2*, eine *Verarmung an Anion und Kation 1* statt; diese Prozesse dauern so lange, bis die osmotischen Kräfte den elektrischen das Gleichgewicht halten (Nr. 46, 48). Die Anhäufung des Kations 2 und die Verarmung am Anion bewirkt einen Überschub an positiver Ladung in der Lösung und damit eine Verstärkung der Doppelschicht, also eine Vergrößerung von $-E$. Für das Kation 2 und das Anion gilt dann

$$(185) \quad -\frac{RT}{Fv_-} \ln \frac{C_{i-}}{C_{a-}} = E = +\frac{RT}{Fv_2} \lg \frac{C_{i2}}{C_{a2}},$$

⁴⁵³) Siehe den zusammenfassenden Vortrag von F. Krüger, Z. f. El. 16 (1910), p. 522.

wobei sich der Index i auf das Innere der Lösung, der Index a auf die Elektrodenoberfläche bezieht. Integriert man die Bewegungsgleichung (140)—(143) für das Ion 1 unter Vernachlässigung des Potentialgefälles neben dem Diffusionsgefälle für den Fall gleicher Wertigkeit ν aller Ionen $\nu = \nu_1 = \nu_2 = \nu_-$, so findet man in erster Näherung für die Stromdichte folgende Formel, wenn D die Diffusionskonstante, δ die Dicke der Diffusionsschicht ist:

$$(186) \quad i = \frac{D}{\nu F} \frac{C_{i1} - C_{a1}}{\delta}.$$

δ kann fest, etwa durch eine Kapillare, vorgegeben sein oder durch äußere Umstände, z. B. Bewegen der Lösung, definiert werden. Eine Berücksichtigung der in der Nähe der Elektrode bestehenden Raumladungen gibt (praktisch meist bedeutungslose) Korrekturglieder.^{406a)} Die Formel wurde zuerst von *Salomon*⁴⁵⁴⁾ auf Grund der Überlegungen *Jahns*⁴⁵⁵⁾ mitgeteilt, später von *Cottrell*⁴⁵⁶⁾ aus anderen Überlegungen abgeleitet und mehrfach geprüft.⁴⁵⁷⁾ Der Strom setzt erst ein, wenn $E > E_0 = \frac{RT}{F\nu} \lg \frac{C_{i1}}{C_{a1}}$, also größer als die Zersetzungsspannung ist, hängt nach einer e -Potenz von der Polarisationsspannung ab und nähert sich für $E = \infty$ einem Grenzwert. *Jahn* hatte schon früher eine solche Formel für i gegeben.⁴⁵⁸⁾

Unterbrechen wir den Polarisationsstrom und schließen die Kette kurz, so wirkt sie als Konzentrationselement in bezug auf das Anion und das Ion 2 (nicht in bezug auf das Ion 1, da dessen Konzentration an der Elektrode C_{a1} konstant die Sättigungskonzentration C_{o1} ist).

Die Differenz $E - E_0$ leistet also in bezug auf Anion und Ion 2 osmotische Arbeit, während sie in bezug auf Ion 1 *Ohmscher* Spannungsabfall ist (dieser ist infolge der geringen Konzentration des Ions 1, das allein den Strom überträgt, sehr groß, vgl. Nr. 18).

b) *Chemische Polarisation*. Doch reicht diese Erklärung oft nicht aus, wie die von *Le Blanc*⁴⁵⁹⁾ durch den Oszillographen auch bei genügend großer Ionenkonzentration oft nachgewiesene Polarisation, die gleichzeitig an Anode und Kathode auftritt, zeigt. In einer Reihe von

454) *E. Salomon*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 365; 24 (1897), p. 55.

455) *H. Jahn*, Grundriß d. Elektrochemie 1905, p. 417.

456) *F. G. Cottrell*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 385.

457) *E. Brunner*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 56; *F. Weigert*, Z. f. ph. Ch. 60 (1907), p. 513; *U. Grassi*, Z. f. ph. Ch. 44 (1903), p. 460; *W. Nernst* u. *E. Merriam*, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 235; *A. Eucken*, Z. f. ph. Ch. 59 (1907), p. 72.

458) *H. Jahn* u. *O. Schönrock*, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 45.

459) *M. Le Blanc*, Abh. d. Deutsch. Bunsen-Ges. Nr. 3, Halle 1910.

Fällen, wie bei der Elektrolyse komplexer Salze, kann man ohne weiteres zur Erklärung eine zu langsame Nachbildung des abgeschiedenen Ions anführen (z. B. bei dem Vorgang $\text{Cu}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Cu}^+ + 2 \text{CN}^-$).⁴⁶⁰⁾

Aber auch bei scheinbar einfachen Ionen ist zu bedenken, daß sie wahrscheinlich mit dem Lösungsmittel *Komplexe* bilden, so daß man die Umsetzung $\text{M}^+ + x \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{M}x\text{H}_2\text{O})^+$ als langsam verlaufend ansehen kann.⁴⁶¹⁾ Auch das gibt wieder Anhäufungen der Komplexionen und daher indirekt Konzentrationspolarisation.

Es ist auch die Ansicht ausgesprochen worden⁴⁶²⁾, daß die anodische Auflösung eines Metalles nicht durch direkten Übertritt der Metallionen in die Lösung vor sich geht, sondern durch primäre Abscheidung des Anions, das sich dann rein chemisch mit dem Elektrodenmetall verbindet. Doch scheint die kinetische Auffassung für einen direkten Austritt der Metallionen zu sprechen.

c) *Langsame Vorgänge in Gaselektroden* (Nr. 51). Die bisherigen Polarisationsursachen lagen in der Lösung, sie können aber auch in der Elektrode liegen. Das ist besonders bei Gasen der Fall, wo die schon Nr. 51 erwähnte *Überspannung* eintritt. Die Gasionen treten aus der Lösung in das Metall der Elektrode ein und verwandeln sich in Atome, die Vereinigung dieser Atome zu Molekülen und ihr Austritt aus der Elektrode in das Gas geht aber langsam vor sich (siehe dagegen Anm. 422a); als Grund sind physikalische Vorgänge (Diffusion) oder eher chemische (Legierungs- bzw. Verbindungsbildung) anzusehen.

Die Legierung ist im Gleichgewicht mit nur geringen Konzentrationen gelöster freier Moleküle und bildet diese daher langsam nach. Bei größerer Stromdichte werden so viel Gasatome in das Metall geschafft, daß mehr Legierung gebildet wird als zerfällt, daher steigt deren Menge bis zu einem stationären Zustand, in dem mehr vorhanden ist, als mit Gas von Atmosphärendruck im Gleichgewicht wäre. Infolgedessen ist auch das Potential entsprechend höher. Die Aufnahmefähigkeit einer Elektrode hängt von ihrer Oberflächenbeschaffenheit ab, die selbst durch den Vorgang wieder verändert wird. Das Volumen im Metall, das für die Gasaufnahme frei ist (Adsorp-

460) *M. Le Blanc* u. *K. Schick*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 213; Z. f. El. 9 (1903), p. 636.

461) *G. Mie*, Ann. d. Phys. 33 (1910), p. 381.

462) *O. Sackur*, Z. f. El. 10 (1904), p. 841; *E. Schoch* u. *C. P. Randolph*, J. ph. Ch. 14 (1910), p. 719; *F. Haber* u. *J. Zawadzki*, Z. f. ph. Ch. 78 (1911), p. 228. Hier wird an der Grenzfläche: festes AgSO_4 | Ag starke anodische Polarisation nachgewiesen.

tionsvolumen^{462a)}) hängt von der schon vorhandenen Legierungsmenge ab. Infolge der Langsamkeit des Zerfalls klingt die Polarisierung nach dem Ausschalten des polarisierenden Stromes nur allmählich ab, auch entwickelt die Elektrode noch nachträglich Gas. Über die gebildeten Verbindungen liegen besonders bei Sauerstoff zahlreiche Untersuchungen vor.⁴⁶³⁾

Ähnliche Erscheinungen treten auf, wenn die Gasbeladung indirekt durch einen langsamen chemischen Prozeß geliefert wird (z. B. bei Reduktionen⁴⁶⁴⁾). *Haber* hat für diese Fälle die Gleichung
$$E = \alpha \frac{RT}{F\nu} \lg \frac{i}{C} + \text{konst.}$$
 gegeben, wo der Erfahrungskoeffizient $\alpha < 1$, i der Strom, C die Konzentration des maßgebenden Stoffes ist.

d) *Passivität*. Bei den Metallen der Eisengruppe Fe, Ni, Co und der Platingruppe Pt, Jr sowie Cr und Pd, schwächer bei V, Nb, Mo, W, Ru tritt die schon von *J. Keir*, dann von *Wetzlar*, *Fechner* und *Schönbein*⁴⁶⁵⁾ gefundene und neuerdings oft untersuchte⁴⁶⁶⁾ Erscheinung ein, daß unter bestimmten Bedingungen, wie z. B. Behandlung mit Salpetersäure, das Metall edler erscheint als gewöhnlich. Dies äußert sich darin, daß das Metall von Säuren nicht angegriffen wird und als Anode nicht in Lösung geht, sondern O₂ entwickelt. Die gleichen Metalle zeigen aber auch Verzögerungen (hohe Polarisierungen) bei kathodischer Abscheidung. Vor allem scheint Sauerstoffbeladung passivierende Wirkung zu haben, also die anodische Auflösung zu hemmen. Bei Verminderung der Sauerstoffbeladung geht dieser passive Zustand wieder verloren, am schnellsten „aktivierend“ wirkt Wasserstoffbeladung, ja diese erschwert so-

462a) *D. Reichstein*, Die Eigenschaften d. Adsorptionsvolumens, Zürich 1916.

463) *L. Wöhler*, Z. f. anorg. Ch. 40 (1904), p. 423; Z. f. El. 15 (1909), p. 769; *L. Wöhler* u. *W. Frey*, Z. f. El. 15 (1909), p. 129; *G. Grube*, Z. f. El. 16 (1910), p. 621.

464) *F. Haber*, Z. f. ph. Ch. 32 (1900), p. 193; *R. Ruß*, Z. f. ph. Ch. 44 (1903), p. 641; *F. Haber* u. *R. Ruß*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 257.

465) *J. Keir*, Phil. Trans. 80 (1790), p. 359; *G. Wetzlar*, Schweiggers Journ. f. Chem. Phys. 49 (1827), p. 470; 55 (1829), p. 206; *G. Fechner*, ebenda 53 (1828), p. 141; *F. Schönbein*, Phil. Mag. 9 (1836), p. 53, 259; 10 (1837), p. 172; Pogg. Ann. 37 (1836), p. 390, 590; 38 (1836), p. 444, 492; *M. Faraday*, Phil. Mag. 9 (1836), p. 57, 122; 10 (1837), p. 175.

466) Zusammenfassend: *C. Fredenhagen*, Z. f. ph. Ch. 63 (1908), p. 1; *F. Foerster*, Abhandl. d. Deutsch. Bunsen-Ges. Nr. 2, Halle 1909; Z. f. El. 16 (1910), p. 980; 17 (1911), p. 877; Elektrochemie, *D. Reichstein*, Z. f. El. Bd. 15 bis 21; *E. Grave*, Jahrb. f. Rad. u. El. 8 (1911), p. 91; Diskussion: Trans. Faraday Soc. 9 (1914), p. 203; *C. W. Bennett* u. *W. S. Burnham*, Z. f. El. 22 (1916), p. 377.

gar die kathodische Abscheidung und macht das Potential unedler. Ebenso wirkt eine Beimischung von Zink zum abgeschiedenen Metall⁴⁶⁷).

*Faraday*⁴⁶⁵) führte diese Erscheinung auf eine schützende *Oxydhaut* zurück, doch zeigte die optische Untersuchung⁴⁶⁸) keine Unterschiede nach der Passivierung, auch ist z. B. bei Ni kein unlösliches Oxyd mit passenden Eigenschaften bekannt. *Le Blanc*⁴⁶⁹) erklärt die Passivität durch die unter b) besprochene Bildung von *Ionenhydraten*, die hier besonders langsam erfolgen soll. Eine verbreitete Ansicht nimmt als Grund die Bildung von *Sauerstoffverbindungen* (*Legierungen*) in der Elektrode an⁴⁷⁰), die als „negative Katalysatoren“ für den an sich trägen Übergang in Ionen wirken sollen, ohne daß diese Wirkung sich näher erklären ließe. Für diese Deutung spricht eine Reihe experimenteller Tatsachen.

Vielleicht könnte man annehmen, daß diese Oxyde mit dem freien Elektrodenmetall feste Lösungen bilden und so das chemische Potential des Metalls herabsetzen, in passivem Zustand wäre nur sehr wenig freies Metall vorhanden.⁴⁷¹) Andere Forscher erklären den passiven Zustand als normalen, dem gegenüber Wasserstoff zur Aktivierung nötig ist.⁴⁷²)

Allerdings gibt es auch Fälle, wo tatsächlich Oxydhäute auftreten (mechanische Passivität)⁴⁷³), ja, manche Metalle, wie Alumi-

467) *Th. Richards* u. *G. E. Behr*, Z. f. ph. Ch. 58 (1907), p. 301; *R. Schildbach*, Z. f. El. 16 (1910), p. 967; *M. Schade*, Diss. Dresden 1912; *H. W. Toepffer*, Z. f. El. 6 (1899), p. 342; *F. W. Küster*, Z. f. El. 7 (1900), p. 257; 7 (1901), p. 688; *E. P. Schock* u. *A. Hirsch*, J. Am. Chem. Soc. 29 (1907), p. 314; *W. Treadwell*, Diss. Zürich 1909; *W. v. Escher*, Diss. Dresden 1911.

468) *W. Hittorf*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 385; *W. J. Müller* u. *J. Koenigsberger*, Z. f. El. 13 (1907), p. 659; 15 (1909), p. 742.

469) *M. Le Blanc*, Lehrbuch p. 306.

470) *W. Muthmann* u. *F. Fraunberger*, Münch. Ber. 34 (1904), p. 201; *Fredenhagen*, l. c. Anm. 466; *E. P. Schock* u. *C. P. Randolph*, Anm. 462; *F. Foerster*, l. c.; *F. Flade*, Z. f. ph. Ch. 76 (1911), p. 513; *Fredenhagen*, l. c. und schon Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 1 scheint die Wirkung der Gasbeladung der einer Gas-haut gleichzusetzen.

471) *D. Reichinstein*, Z. f. El. 16 (1910), p. 916; 19 (1913), p. 520. Doch nimmt *Reichinstein* noch einen langsam verlaufenden chemischen Prozeß an.

472) *E. Grave*, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 513, *W. Rathert*, Z. f. ph. Ch. 86 (1914), p. 567; *F. Foerster*, l. c.

473) *F. Haber* u. *F. Goldschmidt*, Z. f. El. 12 (1906), p. 49; *K. Elbs* u. *R. Nübling*, Z. f. El. 9 (1903), p. 776; *W. J. Müller*, Z. f. El. 15 (1909), p. 696; *H. Goldschmidt* u. *M. Eckart*, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 385; *E. Müller*, Z. f. El. 13 (1907), p. 133; *C. Sprent*, Diss. Dresden 1910; *R. Goebel*, Diss. Dresden 1912.

nium⁴⁷⁴), überziehen sich mit gut isolierenden sperrenden Schichten, was man zum Bau von Gleichrichterzellen benutzt.

e) *Annahme verzögerter Einstellung von Ionengleichgewichten.* Man könnte ferner an eine verzögerte Einstellung des Gleichgewichts Ion + Elektronen \rightleftharpoons Atom innerhalb des Metalles denken⁴⁷⁵) oder an eine Verschiebung in der Art, daß höherwertige Ionen in größerer Zahl auftreten⁴⁷⁶), endlich an eine Zusammenballung der Atome zu größeren Komplexen.⁴⁷⁷) Doch ist man bisher gewöhnt, Elektronenvorgänge im Metall als sehr schnell verlaufend anzusehen, auch dürften sich Änderungen im Elektronen- oder Ionengehalt optisch zeigen. Die letzte Annahme erscheint nach den jetzigen Kenntnissen über den Kristallbau unwahrscheinlich.

Endlich ist eine zu langsame Einstellung des Gleichgewichtes Ion im Metall \rightarrow Ion gelöst möglich, die auf eine zu langsame Nachlieferung solcher Ionen zurückzuführen wäre, die genügende Energie haben, um in Lösung zu gehen.

59. Polarisationskapazität. Schickt man in eine Zelle Strom, so steigt die Gegenkraft der Zelle, und wenn die angelegte EMK. unterhalb der Zersetzungsspannung liegt, so geht nach kurzer Zeit nur mehr der schwache Reststrom durch. Vernachlässigt man diesen, so verhält sich die Zelle wie ein Kondensator, der nach Kurzschluß unter Absinken der EMK. Elektrizität abgibt. Diese von *F. Kohlrausch*⁴⁷⁸) vertretene Ansicht würde bei Anschalten von Wechselstrom ein der Frequenz proportionales Verhältnis von Strom und Spannung und eine Phasendifferenz ϑ von 90° ergeben, die Zelle verhält sich also wie ein Kondensator konstanter Kapazität \mathcal{K} . Hierbei bilden die Produkte der Elektrolyse die der Polarisation entsprechenden neuen Ladungen der Doppelschicht.

Doch zeigten sich die Resultate nicht in Übereinstimmung mit der Erfahrung.⁴⁷⁹) *E. Warburg*⁴⁸⁰) nahm daher an, daß die Produkte

474) *H. Buff*, Lieb. Ann. 102 (1857), p. 265; *G. Schulze*, zahlreiche Arbeiten in den Ann. d. Phys., seit 1906, Bd. 21; *L. Graetz*, Wied. Ann. 62 (1897), p. 323.

475) *A. Smits* u. *A. H. W. Aten*, Z. f. ph. Ch. 92 (1916), p. 1.

476) *A. Finkelstein* u. *F. Krüger*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 107; *W. J. Müller*, Z. f. El. 10 (1904), p. 518; 11 (1905), p. 755, 823; Z. f. ph. Ch. 48 (1904), p. 577; *A. Smits*, Z. f. ph. Ch. 88 (1914), p. 743; *A. Smits* u. *A. H. W. Aten*, Z. f. ph. Ch. 90 (1915), p. 723.

477) *M. Le Blanc*, Lehrbuch p. 301; *D. Reichstein*, Z. f. El. 16 (1910), p. 916.

478) *F. Kohlrausch*, Pogg. Ann. 148 (1873), p. 143.

479) *M. Wien*, Wied. Ann. 58 (1896), p. 37; Ann. d. Phys. 8 (1902), p. 372; *F. Orlich*, Diss. Berlin 1896.

480) *E. Warburg*, Wied. Ann. 67 (1899), p. 493.

der Elektrolyse wieder abdiffundieren. Dann ergibt sich die Kapazität umgekehrt proportional der Wurzel aus der Frequenz. Die Phasenverschiebung wird gleich 45° ; sie äußert sich in einer scheinbaren Widerstandsvermehrung.⁴⁸¹⁾ Weiter ist die Kapazität von der Stromstärke abhängig, nur bei sehr kleiner Stromstärke wird sie konstant (Initialkapazität).⁴⁸¹⁾ Die Stromstärke muß desto kleiner sein, je kleiner sich die Kapazität ergibt. Endlich wurden beide Theorien vereinigt.⁴⁸²⁾

Es ergibt sich, daß für kleine Konzentrationen die Formel der „Ladungsstromtheorie“ von *Kohlrausch*, bei großen der „Leitungsstromtheorie“ von *Warburg* gehorcht. \mathcal{R} ergibt sich zu etwa 7 Mikrofarad. Bei langsam verlaufender Dissoziation ändern sich die Verhältnisse.⁴⁸³⁾

60. Zusammenfassung. In dem Gegenstand dieses Artikels, welcher die Anwendung der Thermodynamik und Statistik auf die physikalisch-chemischen Erscheinungen zum Inhalt hat, lassen sich die Gleichgewichtsverhältnisse bei *Gasen und festen Stoffen* fast vollständig übersehen. Bei *verdünnten Lösungen* ist dagegen nur die Abhängigkeit der Eigenschaften von der *Konzentration* gut, die von der Temperatur nur ungefähr bekannt, dagegen fehlt die Berechenbarkeit der absoluten Größen, was auf der *Unkenntnis der spezifischen Wärmen* beruht. Eine der dringendsten Aufgaben ist es, diese Lücke auszufüllen. Als nächstes schließt sich das *Problem der konzentrierten Lösungen* an, wobei für den Fall mäßig konzentrierter Elektrolytlösungen ein Anfang gemacht ist. Hieran anknüpfend wäre die Natur des flüssigen Zustandes, also der *Schmelzvorgang*, zu behandeln. Das dritte große Problem ist die Frage nach der theoretischen Vorausberechnung von *Reaktionsgeschwindigkeiten*.

In der *Elektrochemie* sind die Gleichgewichtsbedingungen in genau dem gleichen Bereich bekannt, wie es soeben bei den chemischen Gleichgewichten angegeben ist. Mit der Frage der Geschwindigkeiten hängt hier die Behandlung einer Reihe von Fällen zusammen, deren Mechanismus aufzuklären ist, so vor allem die *Passivität* der Reaktionen mancher Metalle.

Die Entwicklung der Photochemie haben wir hier nicht berührt.

481) *E. Neumann*, Wied. Ann. 67 (1899), p. 500.

482) *E. Warburg*, Drudes Ann. 6 (1901), p. 125; *F. Krüger*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 1; Ann. d. Phys. 21 (1906), p. 701.

483) *F. Krüger*, l. c.; *M. Le Blanc* u. *K. Schick*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 213; *D. Reichinstein*, Z. f. El. 15 (1909), p. 913.

Ein großes Kapitel, in welchem gerade die allerletzte Zeit verheißungsvolle Erfolge erzielt hat, das wir aber in unserer Darstellung ganz unberücksichtigt ließen, ist die Frage nach der Natur der zwischen den Atomen sowie zwischen den Molekülen herrschenden Kräfte. Hier läßt sich hoffen, daß es in absehbarer Zeit gelingen wird, Größen wie Wärmetönung, spezifische Wärme, Dichte, die wir als experimentell gegeben ansehen mußten, von vornherein zu berechnen.

(Abgeschlossen Ende 1920.)