

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_0483

LOG Titel: 11. Konzentrierte Lösungen

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 there 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

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 zusammzusetzen. 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.