

## 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\_0484

**LOG Titel:** 12. Homogene Lösungsgleichgewichte

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

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

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. Tammann<sup>88)</sup> hat gezeigt, daß sich Lösungen in vieler Beziehung so verhalten, wie das *reine Lösungsmittel unter* einem um einen gewissen Zusatzdruck  $\Delta K$  *höheren Druck*. Hierbei ist  $\Delta K$  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  $\beta$  konstant oder steigt etwas mit  $m$ . Bei einzelnen starken Elektrolyten steigt  $\beta$  erst nach einem Minimum an. Mit der Temperatur nimmt  $\beta$  meist zu (zwischen  $+5^\circ$  und  $40^\circ$  der Größenordnung nach um 10–30%), bleibt aber auch bei manchen Salzen konstant, sehr selten nimmt  $\beta$  ab. Bei Alkoholen ist die Zunahme abnorm hoch. Elektrolyte und Nichtelektrolyte haben  $\beta$  Werte der gleichen Größenordnung, und zwar schwankt  $\beta \frac{M}{10}$  (d. h.  $\Delta K$  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  $\beta$  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.  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  haben bei kleinen Konzentrationen in  $\text{H}_2\text{O}$  negative  $\Delta K$ .

Die Tatsachen, aus denen *Tammann* auf die Größe von  $\beta$  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  $\Delta K$ . Bei höheren Temperaturen treten für konzentrierte Lösungen stärkere Abweichungen auf.

Andere Lösungsmittel zeigen unter höherem Druck kleinere Wärmeausdehnung (auch Wasser über  $50^\circ$  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  $\Delta K$  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

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

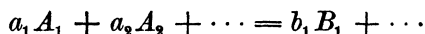
oder, wenn die Lösung genügend verdünnt ist,

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

Die scheinbare spezifische Wärme des gelösten Stoffes rührt also größtenteils von der Änderung der Eigenschaften des Lösungsmittels durch die Auflösung her. *Tammann* setzt für  $\gamma_1$  bei einatomigen Ionen  $\frac{3}{2} R$ , bei mehratomigen  $\frac{3}{2}$  mal die Molekularwärme des festen Stoffes, doch spielt  $\gamma_1$  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  $\Delta Q$  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  $\Delta V$  die entsprechende Volumenänderung ist. Es gelten also insbesondere auch hier die gleichen Sätze von *Moutier* und *Robin*<sup>11)</sup> 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  $\mu^0$  von  $T$  und den Eigenschaften der Substanzen noch gar nicht angeben läßt; dazu würde eine Kenntnis des Temperaturverlaufs der  $\gamma$  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.<sup>89)</sup>

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.<sup>90)</sup> Dann kann man sein Potential (nahe) konstant setzen<sup>91)</sup> 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.<sup>92)</sup> Doch haben sich einige Fälle gefunden<sup>90) 93)</sup>, 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*, Dekanatsschrift, 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*<sup>94)</sup> 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*<sup>95)</sup> nahm daher an, daß die den Strom leitenden Bestandteile, die Ionen, auch ohne Stromdurchgang zeitweise frei sein müßten, welche Hypothese *Williamson*<sup>96)</sup> 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 hervor<sup>97)</sup>, 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*<sup>98)</sup> auf und wies experimentell an zahlreichen Beispielen die geforderte Übereinstimmung von Leitfähigkeit und chemischer Aktivität nach. Inzwischen hatte *van t'Hoff*<sup>99)</sup> 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*<sup>100)</sup> 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.