

## 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\_0494

**LOG Titel:** d) Vermischte Probleme der Lösungstheorie.

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

P. Hertz<sup>189)</sup> 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 zeigen<sup>190)</sup> (und zwar nach Walden stets erst ein Maximum, dann ein Minimum), was auf die entgegengesetzte Änderung von  $\alpha$  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.<sup>191)</sup> 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 Arrhenius<sup>192)</sup> 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.<sup>193)</sup><sup>178)</sup> 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.

ab<sup>194</sup>), 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.<sup>174</sup>)

*Ostwald*<sup>195</sup>) 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*<sup>101</sup>) für den Dissoziationsgrad  $\alpha$ , 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  $\alpha$  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.<sup>197</sup>)

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 wird<sup>198)</sup> (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.<sup>199)</sup>

7. Aus den Potentialen von Ketten nach der *Nernstschen* Formel.<sup>200)</sup>

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*<sup>201)</sup> bekannt, wurde zuerst von *Graham*<sup>202)</sup> ausführlich experimentell untersucht und von *Fick*<sup>203)</sup> 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*<sup>204)</sup> 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*<sup>205</sup>), 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.<sup>206</sup>)

Bezüglich der Diffusionskonstante hat *Euler*<sup>207</sup>) 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*<sup>208)</sup> 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*<sup>204)</sup> 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.<sup>209)</sup>

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.<sup>210)</sup>

c) *In festen Körpern*. Auch in festen Körpern ist Diffusion vorhanden. *Colson* und *Campbell*<sup>211)</sup> zeigten, daß Kohlenstoff sowie Oxy sulfide durch glühendes Eisen wandern können. *W. Spring*<sup>212)</sup> 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.<sup>213)</sup> *Masing* hat die elektrische Widerstandsänderung eines aus abwechselnden Schichten zweier Metalle bestehenden Leiters bei allmählicher Vermischung verfolgt.<sup>214)</sup> Endlich hat *Hevesy* die Methode der radioaktiven Indikatoren angewandt.<sup>214a)</sup>

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.**<sup>215)</sup> 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 Schülern<sup>216)</sup> 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*<sup>215)</sup> tut.

II. Auf den Aussalzeffekt, eine Löslichkeitsverminderung durch zugesetztes indifferentes Salz, der als Verminderung des Wassers, das zur Auflösung zur Verfügung steht, gedeutet wird<sup>217)</sup>, aber auch auf Wirkung des Binnendrucks (Nr. 11) oder gegenseitiger Einwirkung des Gelösten geschoben wird.<sup>218)</sup> 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.<sup>219)</sup> 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.<sup>220)</sup>

V. Farbänderungen<sup>221)</sup> 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*<sup>222)</sup> 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*<sup>223)</sup> 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*<sup>224)</sup> und *Euler*<sup>219)</sup> führen chemische Gründe für die Hydratisierung an.

24. Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen.<sup>32)</sup> 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*<sup>98)</sup> 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*<sup>225)</sup> 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*<sup>226)</sup> 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 können<sup>227</sup>), 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 haben<sup>228</sup>), wenn die „Aktivierungswärme“ genügend klein ist. Daraus folgt, daß es nicht berechtigt wäre, aus einer solchen Tatsache mit *Kahlenberg*<sup>229</sup>) Einwände gegen die Ionentheorie zu erheben. Übrigens wird auch die Richtigkeit der experimentellen Befunde *Kahlenbergs* bestritten.<sup>230</sup>)

Andererseits sind Fälle bekannt, daß die Anlagerung von Ionen an neutrale Teilchen Zeit braucht.<sup>231</sup>)<sup>232</sup>)

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*<sup>47</sup>)  $\ln k = -\frac{q}{RT} + B$  gut darstellen; *Halban*<sup>233</sup>) hat hervorgehoben, daß monomolekulare Reaktionen im allgemeinen größeres  $q$  haben als polymolekulare.

Mit steigendem Druck findet sich sowohl Ab- wie Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.<sup>234</sup>)

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*<sup>40a</sup>).

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*).<sup>235)</sup>

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.<sup>236)</sup>

*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.<sup>237)</sup>

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.<sup>145)</sup>

Von den eigentlichen Katalysen<sup>238)</sup> 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 Untersuchungen<sup>239)</sup> 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*<sup>240)</sup> 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*<sup>143)</sup> 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*<sup>241)</sup> 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.<sup>242)</sup>

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.<sup>243)</sup>

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.<sup>244)</sup>

Es kann auch vorkommen, daß der Katalysator einer der Ausgangsstoffe selbst ist oder im Verlauf der Reaktion entsteht (Autokatalyse).<sup>245)</sup> 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.<sup>246)</sup>

##### 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.