

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_0498

LOG Titel: 23. Hydrate in 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 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

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.