

## 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\_0500

**LOG Titel:** IV. Heterogene Gleichgewichte.

**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)

$H^+$  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.

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 Spur<sup>247)</sup> 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*<sup>248)</sup> 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 Untersuchungen<sup>249)</sup> 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. II<sub>2</sub>, 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 gemessen<sup>250)</sup>, 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.<sup>251)</sup>

Bei Umwandlungen solcher Körper, bei welchen mehr als zwei Phasen möglich sind, soll der Prozeß nach *Ostwald*<sup>252)</sup> 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*<sup>253)</sup> enantiotrop. Es kann aber auch die eine Phase nirgends stabil und nur beim Übergang aus einem Zustand in den anderen als Zwischenzustand erreicht<sup>252)</sup> und infolge zu geringer Umwandlungsgeschwindigkeit bemerkbar werden. Solche Stoffe heißen monotrop<sup>253)</sup>, 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  $\delta Q$  und  $\delta V$  stets  $> 0$ , liegt nach (13) das Gasgebiet stets rechts unten (Fig. 1). Ferner ist die Volumenänderung bei der Verdampfung  $\delta V_{LG}$  stets groß gegen  $\delta V_{SL}$ , die Volumenänderung beim Schmelzen, und daher

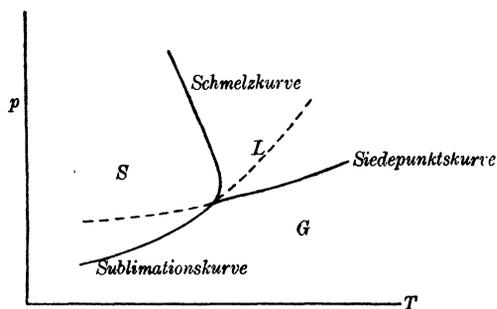


Fig. 1.

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 II<sub>2</sub>, 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  $\delta Q$  und  $\delta V$  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*<sup>254</sup>) und *Schaum*<sup>255</sup>) 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).

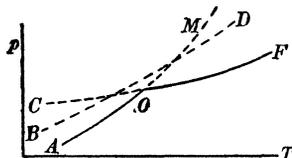


Fig. 2.

$AO M$  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 sind<sup>256</sup>); Zugabe der stabilen Phase beschleunigt manchmal die Verwandlung.

Für den Umwandlungspunkt gilt

$$(91) \quad \mu_1 = \mu_2$$

oder nach dem *Nernstschen* Theorem<sup>257</sup>):

$$(91') \quad U_1 - U_2 = T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T [(\gamma_p)_1 - (\gamma_p)_2] dT + p(V_2 - V_1).$$

b) *Schmelzen.* Die reinen Körper treten gewöhnlich nur in einer isotropen flüssigen Phase auf. Doch haben *Reinitzer*<sup>258</sup>) 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<sup>259</sup>) 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.<sup>260</sup>)

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.<sup>261</sup>) Der wirkliche Gegensatz wäre: kristallisiert — amorph-flüssig. Zwei verschiedene amorphe Zustände wären also als zwei verschiedene flüssige isotrope Phasen aufzufassen.<sup>262</sup>)

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<sup>263</sup>) krümmen sich nun die Schmelzkurven bei hohen Drucken gegen die  $p$ -Achse, was wesentlich durch Abnahme von  $\delta V$  verursacht ist; er schließt, daß dies bis  $\delta V = 0$  geht, welchem Punkt eine maximale Schmelztemperatur entspricht, daß dann  $\delta Q$  zu Null abnimmt (maximaler Schmelzdruck) und endlich die Kurve sich schließt.

Im Gegensatz hierzu wird nach Ostwald, Poynting, Planck, K. Onnes und Happel  $\delta Q$  und  $\delta V$  gleichzeitig Null, was einem „kritischen Punkt“ entspricht. Näheres und Zitate s. Encykl. V 10, Nr. 73.

Crompton<sup>264</sup>) hat die Regel aufgestellt, daß für Metalle  $\frac{Q}{T_s} \sim 4,8$  ist ( $Q$  Schmelzwärme in Kal.,  $T_s$  Schmelztemperatur), P. Walden<sup>265</sup>) 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*<sup>266)</sup> 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.<sup>267)</sup>

Weitere Regelmäßigkeiten s. Encykl. V 10, Nr. 75.

An theoretischen Ansätzen liegt folgendes vor: *F. A. Lindemann*<sup>268)</sup> 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  $\nu$ , 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  $\nu_0$  die Frequenz bei kleinem  $T$ , der Zahlfaktor empirisch ist. In diesen Zahlenfaktor ist auch  $\rho$  mit hineingezogen, indem es als universell vorausgesetzt wird. Dies stimmt mit der Erfahrung ganz gut, wie *Grüneisen*<sup>269)</sup> zeigt, der die gleiche Formel ableitet.

*S. Ratnowsky*<sup>270)</sup> setzt für die Entropie des geschmolzenen und festen Körpers die gleiche aus der Quantentheorie gefundene Formel, aber mit verschiedenem  $\nu$ , 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  $\gamma_v$  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 <sup>271)</sup> 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 <sup>272)</sup>, so ist nach (44) bei konstantem  $\gamma_v$

$$\mu_{\text{Gas}} = U_{0G} + \gamma_{vG} T - \gamma_{vG} \lg T + RT \log C - TS^0 + RT,$$

und es folgt aus (5'') die Gleichgewichtskonzentration  $C$

$$(93) \quad C = e^{\frac{S^0 - \gamma_{vG} - R}{R}} \frac{\gamma_{vG}}{e} \lg T - \frac{1}{R_0} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_{p \text{ kond.}} dT - \frac{Q_0}{e RT}.$$

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  $S^0$ . <sup>273)</sup> 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 Molekularart 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 vor<sup>274)</sup> <sup>274)</sup> <sup>275)</sup>: 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  $\nu_1, \nu_2, \dots$ . 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.<sup>275)</sup> 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  $\infty$  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*<sup>276</sup>) gezeigt, daß sie nur bei mittleren  $T$  gilt. Eine entsprechende Regel<sup>277</sup>) 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*<sup>278</sup>) folgendermaßen zu erklären: Bei genügend tiefen Temperaturen können wir die Entropie der festen Phasen vernachlässigen. Darin 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  $\Gamma'$  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*<sup>279</sup>) 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*<sup>280)</sup> z. B. an Essigsäure nachgewiesen.

**28. Schmelz- und Verdampfungsgeschwindigkeit.** a) *Schmelzgeschwindigkeit*.<sup>281)</sup> 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*<sup>282</sup>).

Die ganze Erscheinung zeigt Unregelmäßigkeiten; so scheint die Oberfläche und die Anwesenheit fremden Staubes eine Rolle zu spielen, ebenso die Vorbehandlung.<sup>283</sup>

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.<sup>283</sup>

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  $\text{cm}^2$  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  $\alpha$  den Reflexionskoeffizienten bedeutet.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit wurde von *Knudsen*<sup>283</sup> 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*<sup>283a</sup>) 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*<sup>284</sup>) 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 Arbeit<sup>285</sup>) sowie *Wood*<sup>285</sup>) 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 Auffangfläche<sup>285</sup>)<sup>286</sup>), 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 abzuhängen<sup>286</sup>) (für Hg Dampf bei Au größer als bei Fe, Glas). Außerdem fand *Knudsen*<sup>285</sup>), daß schon niedergeschlagene Moleküle durch neu auftreffende wieder vertrieben werden können (Durchlöcherung des Belages).

Im Gegensatz hierzu ist *Langmuir*<sup>287</sup>) 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*<sup>288</sup>) 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*.<sup>289a)</sup>

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 Diffusionsproblem<sup>289)</sup> (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

$$(100) \quad (p' - p)v_0 = -RT \lg(1-x).$$

<sup>289)</sup> *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*  $\pi$  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*<sup>290</sup>) 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*<sup>291</sup>), 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.<sup>292</sup>) Die ersten präzisen Messungen stammen von *W. Pfeffer*<sup>293</sup>) 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*<sup>294</sup>) Formel (101) abgeleitet, nahezu gleichzeitig *M. Planck*<sup>295</sup>) und etwas später *W. Gibbs*<sup>296</sup>) 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 Ann. 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.<sup>297)</sup> Es wurde auch versucht, den osmotischen Druck auf Änderung der Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle<sup>298)</sup> und auf Oberflächenspannung<sup>299)</sup> zurückzuführen. Die thermodynamische Argumentation machte auf die Gegner anfangs keinen Eindruck, nur *Campbell*<sup>300)</sup> erklärte sich konsequenterweise gegen die Anwendbarkeit der Thermodynamik überhaupt. Indessen waren besonders von *H. N. Morse*<sup>301)</sup> und seinen Mitarbeitern sowie durch *Earl of Berkeley* und *E. J. G. Hartley*<sup>302)</sup> 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*<sup>303)</sup> an Gummimembranen ergaben dagegen Abweichungen von der Theorie, die ihn zur Bestreitung derselben veranlaßten; *Cohen* und *Commelin*<sup>304)</sup> 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*<sup>305)</sup> 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*<sup>294)</sup> hingewiesen hat, die dann von zahlreichen Forschern behandelt<sup>306)</sup>, aber sehr häufig auch beanstandet worden ist.<sup>307)</sup> 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 Kohäsionsdruck<sup>308)</sup> (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 außen<sup>309</sup>), 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 Zustand<sup>310</sup>), 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.<sup>306</sup>), 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.<sup>311)</sup>

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*<sup>312)</sup> entdeckt, sie wurde von *Despretz* und *Fr. Rüdorff* unabhängig untersucht. *L. C. de Coppet*<sup>313)</sup> zeigte dann, daß sie bei gleicher molarer Konzentration vom Gelösten unabhängig ist, was *Paterno* und *Nasimi* bestätigten. *F. M. Raoult*<sup>314)</sup> 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*<sup>315)</sup> nachher zeigte. Formel (104) wurde von *van t'Hoff* auf Grund seiner Untersuchungen über den osmotischen Druck abgeleitet.<sup>294)</sup> Seitdem hat sich eine Präzisionskryoskopie entwickelt.<sup>316)</sup>

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*<sup>317)</sup> 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.

<sup>317)</sup> 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  $\Delta T$  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.<sup>318)</sup> *Prinsep*, der wie *Gay-Lussac* die relative Dampfdruckerniedrigung untersuchte, fand sie gemäß (106) von  $T$  unabhängig, *v. Babo*<sup>319)</sup> 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*<sup>320)</sup> ausgesprochen.

*Raoult*<sup>321)</sup> 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 Erfahrung<sup>322)</sup> 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 Arbeit<sup>294)</sup> Formel (106) theoretisch erhalten, während (105) durch *Arrhenius*<sup>323)</sup>

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*<sup>324</sup>) und *E. Beckmann*<sup>325</sup>) 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.<sup>326</sup>) 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.<sup>327</sup>)

**33. Allgemeiner Zusammenhang der besprochenen Größen.**<sup>328</sup>) 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  $\pi$ .

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 ( $\kappa$  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.<sup>329)</sup> 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.<sup>330)</sup> — 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*<sup>334)</sup> (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*<sup>331)</sup>, 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*<sup>332</sup>, daß  $H_2$  in Wasser bei 60° ein Minimum hat. Gleiches wurde dann auch bei anderen Gasen gefunden.<sup>333</sup>

Zur Darstellung wurden Interpolationsformeln gegeben. So setzt *L. W. Winkler*<sup>334</sup>  $\frac{K(T) - K(T_0)}{K(T_0)} = \frac{\eta(T) - \eta(T_0)}{\eta(T_0)} \sqrt[3]{\frac{M}{k}}$ , wo  $\eta$  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*<sup>335</sup> 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.<sup>332</sup> hat die Temperaturabhängigkeit bis in die Nähe des Löslichkeitsminimums durch  $K(T - n) = \kappa$  ( $n$  und  $\kappa$  Konstante) ausgedrückt. *St. Meyer*<sup>336</sup> stellt die Löslichkeit zahlreicher Gase in verschiedenen Lösungsmitteln durch  $K = A + B e^{-\nu T}$  gut dar, wo  $A, B, \nu$  Konstante sind und  $\nu$  vom Gas fast unabhängig, für verschiedene Lösungsmittel der Temperaturdifferenz Siedepunkt — Schmelzpunkt nahe umgekehrt proportional ist.

Ebenso gut stimmt die Formel von *G. Jäger*<sup>337</sup>, 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.<sup>331</sup>); *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*<sup>338)</sup> 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*<sup>339)</sup> 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.**<sup>340)</sup> 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  $\varphi$  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 benutzen<sup>341)</sup>; es läßt sich daher auch eine Vergleichung der Molekulargewichte in den Phasen ausführen.<sup>342)</sup><sup>340)</sup>

### 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-

<sup>341)</sup> 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.

<sup>342)</sup> 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.

$\alpha$ ) 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.

$\beta$ ) 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.

$\gamma$ ) 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

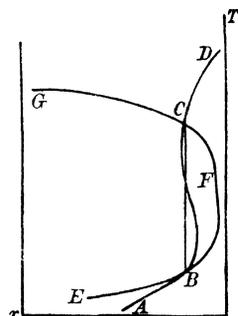


Fig. 3.  
*ABCD* Löslichkeitskurve der festen Phase; *EBFCG* Kurve der gegenseitigen Löslichkeit der beiden flüssigen Phasen; *BC* Kurve des Gleichgewichtes zwischen allen Phasen.

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 wenig<sup>344</sup>), 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.<sup>345</sup>) *L. Pfaundler*<sup>346</sup>) 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

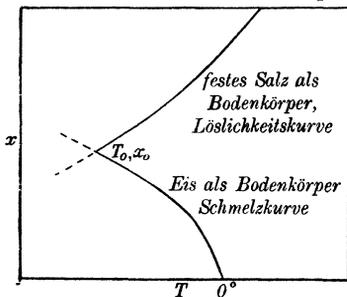


Fig. 4.

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.<sup>347</sup>)

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.<sup>347)</sup>

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 unterscheidet<sup>348)</sup>:

- 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) zu<sup>349)</sup>

$$(123) \quad \frac{dx}{dp} = - \frac{\delta V}{\delta n_1} \frac{1}{\frac{\partial \mu_1^{(L)}}{\partial x}}$$

Die Löslichkeit steigt also mit  $p$ , wenn beim Lösen Kontraktion eintritt, da  $\frac{\partial \mu}{\partial x} > 0$ .

b) *Abhängigkeit vom Bodenkörper*.<sup>350)</sup> 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. II<sub>2</sub>, p. 705–784.

348) *H. W. B. Roozboom*, 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. Findlay<sup>351</sup>) 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 Nordenskjöld<sup>352</sup>) gilt häufig mit großer Genauigkeit für die Volumenkonzentration  $C$  der gesättigten Lösung

$$\lg C = -a + bT + cT^2.$$

Bei Isotopen sind nach Fajans<sup>353</sup>) die Löslichkeiten innerhalb der Versuchsfehler gleich.

Carnelley<sup>354</sup>) 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.<sup>355)</sup> *Rothmund* und *Nernst*<sup>356)</sup> 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.<sup>357)</sup> (Allerdings scheint es auch hier Verzögerungen zu geben, die katalytisch beseitigt werden können.<sup>358)</sup>)

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*<sup>358)</sup> 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  $17^\circ \text{C.}$  durch eine Reaktionsgleichung erster Ordnung, unterhalb  $13^\circ$  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  $\sim 2$ , 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*<sup>352)</sup> 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.<sup>359a)</sup>

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  $\mu$  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  $n$

$$(125') \quad -\frac{\delta Q_1}{\delta n_3} \frac{dT}{T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial \mu_3}{\partial x_2} dx_2 = 0.$$

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  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  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 Bruttozusammensetzung 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.<sup>360)</sup>

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*<sup>361)</sup> 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  $\alpha$  Moleküle desselben reichere, 3 das ärmere Hydrat. Dann ist in der Lösung

$$\mu_3 + \alpha\mu_1 = \mu_2.$$

$\mu_2$  ist durch das Potential des festen Hydrats (Bodenkörper) festgelegt, durch Zusatz des fremden Stoffes sinkt nach (56') das Potential  $\mu_1$  des Lösungsmittels, daher muß  $\mu_3$  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 Lösungsmittel**<sup>362)</sup> (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,

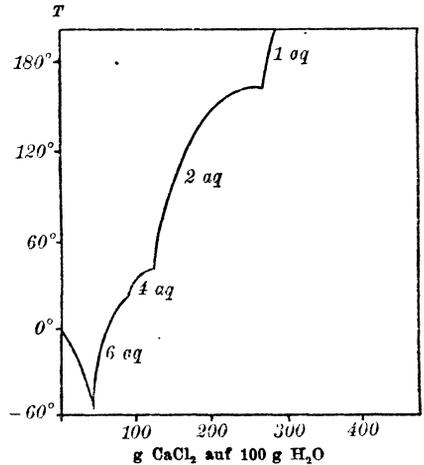


Fig. 5.

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,  $F'CG$  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  $EF'G$ .

**40. Feste Lösungen und Mischkristalle.** Veranlaßt durch die Beobachtung von zu geringen Gefrierpunktserniedrigungen hat *van t'Hoff*<sup>363</sup>) 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 Fällen<sup>364</sup>) 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*<sup>365</sup>) 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.<sup>366</sup>) Doch meint *Tammann*<sup>364</sup>), 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. 5<sup>26</sup>) 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<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>S) 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<sub>2</sub> 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. 1<sub>3</sub>, 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 Forschern<sup>367)</sup>, 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.<sup>368)</sup> Ähnlich beruht auch das Mitfällen von Radioelementen mit anderen Niederschlägen weit unterhalb der Sättigungsgrenze<sup>369)</sup> 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*<sup>370)</sup> 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.

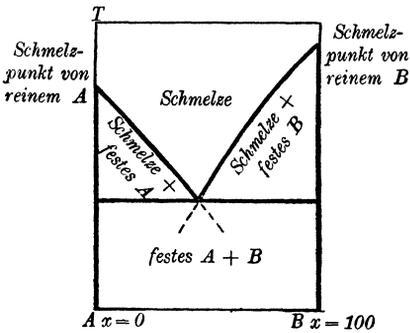


Fig. 6.

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)*.<sup>371)</sup> 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

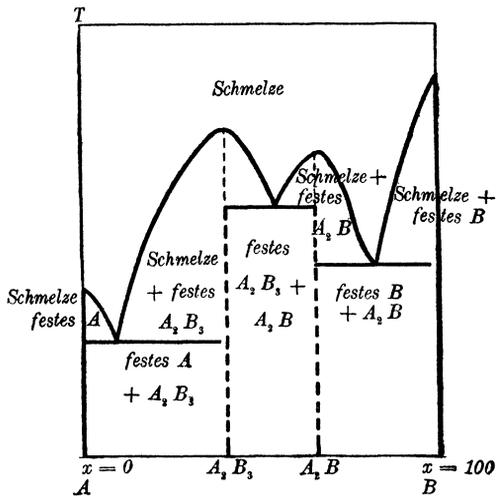


Fig. 7.

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.

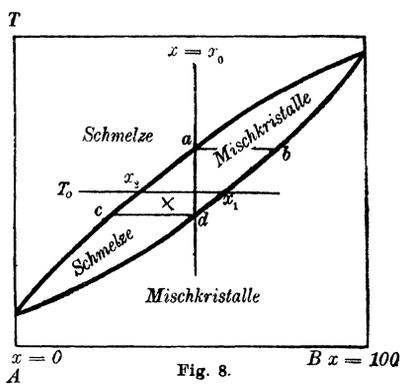


Fig. 8.

d) *Mischkristalle mit Mischungslücke* (Fig. 9 u. 10). Typus IV. Die Mischkristalle  $\alpha$  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  $\beta$ , je größer  $x$  wird, bis wir zu den an  $A$  gesättigten Mischkristallen  $\beta$  kommen.

Die Kurve, die die Zusammensetzung der Schmelze angibt, läuft kontinuierlich so wie  $AC$  in Fig. 9, solange wir nur Kristalle  $\alpha$  haben, während sich die Zusammensetzung der Mischkristalle  $\alpha$  längs  $AD$  ändert. Beim Auftreten von  $\beta$  neben  $\alpha$  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  $\alpha$  noch da ist. Erst sobald diese Phase verschwunden ist, steigt die

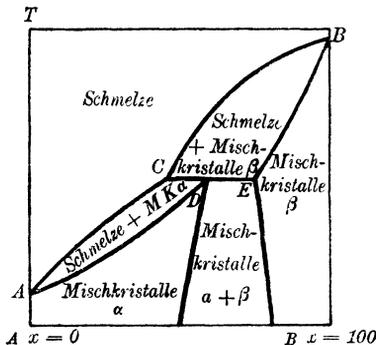


Fig. 9.

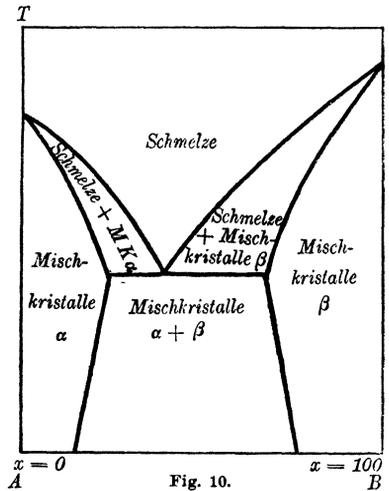


Fig. 10.

neue Gleichgewichtskurve, die ein Gleichgewicht der Schmelze mit  $\beta$  darstellt, mit einem Knick weiter auf  $(CB)$ , während  $EB$  die Zusammensetzung der Mischkristalle  $\beta$  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  $\alpha$  und  $\beta$ ), so daß sich ein Eutektikum bildet. Am eutektischen Punkt sind die gesättigten Mischkristalle  $\alpha$  und  $\beta$  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*<sub>3</sub>, 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  $C_2$ .<sup>372)</sup> Sind die Gase in äquivalenten Mengen vorhanden, so verhält sich das System wie ein einkomponentiges.<sup>246)</sup>

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.<sup>373)</sup> 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.<sup>374)</sup>

**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  $\text{CaCO}_3$  von *Le Chatelier* experimentell bewiesen. Seitdem wurden zahlreiche andere Untersuchungen ausgeführt.<sup>375)</sup> Die Thermodynamik wurde von *A. Horstmann*<sup>373)</sup> 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.<sup>376)</sup>

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  $\text{CaCO}_3$  ohne  $\text{CaO}$  Kohlensäure bei beliebigem  $p > p_0$  vorhanden sein, über  $\text{CaO}$  ohne  $\text{CaCO}_3$  bei beliebigem  $p < p_0$ .<sup>377)</sup> 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.<sup>378) 368)</sup>

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. II<sub>2</sub>, 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.<sup>379)</sup>

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  $\mu_0$  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*<sup>380)</sup> sowie *Nernst*<sup>381)</sup> 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.<sup>382)</sup>

a) *Die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion.* *J. Langmuir*<sup>383)</sup> 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  $\varepsilon$  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  $2770^\circ$ .

Strutt<sup>384</sup>) 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  $\delta$ , 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 mit bewegt 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*<sup>385</sup>) aufgestellt, dann von *Hurter*, *Boguski* und *Spring*<sup>385</sup>) verwendet, endlich durch *Noyes* und *Whitney*<sup>386</sup>) nach ausführlicher Prüfung im obigen Sinne gedeutet. *Nernst*<sup>381</sup>) hat dann die Deutung auf alle heterogenen Reaktionen ausgedehnt. Die Gleichung hat sich bei zahlreichen Fällen gut bewährt.<sup>386</sup>) Wenn die Größe der Oberfläche sich während der Reaktion ändert, kann die Integration von (137) Schwierigkeiten machen.<sup>387</sup>)

Bei neuentstehenden Niederschlägen kann auch die Übersättigung eine Rolle spielen.<sup>388</sup>)

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.<sup>389</sup>)

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.<sup>390</sup>); man könnte dies auf die hohe Dielektrizitätskonstante von Pt zurückführen. Doch haben *Willstätter*<sup>390a</sup>) 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.<sup>391</sup>)

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.<sup>392</sup>)

## 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