

## 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\_0501

**LOG Titel:** a) Systeme mit einer Komponente.

**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 (1908), 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

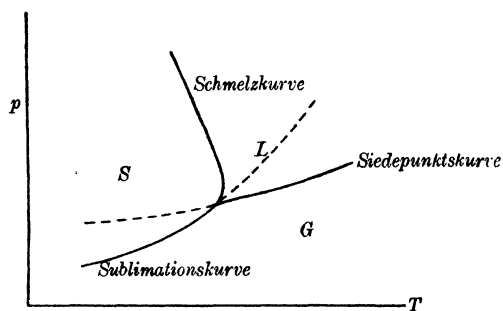


Fig. 1.

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).

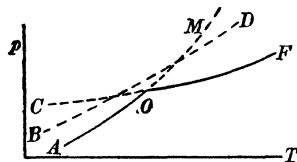


Fig. 2.

*AOM* 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.