

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_0502

LOG Titel: 25. Allgemeines Verhalten

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

H^+ hat Goldschmidt die Bildung von $H^+C_2H_5OH$ angenommen), sie gilt heute aber als sehr wahrscheinlich.²⁴⁴⁾

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

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 Spur²⁴⁷⁾ 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*²⁴⁸⁾ hielt es für sehr wahrscheinlich, daß im ersten Gebiet, dem „metastabilen“ Gebiet, niemals, im zweiten, dem „labilen“, stets von selbst die Umwandlung eintritt. Doch haben neuere Untersuchungen²⁴⁹⁾ 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, 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. Stückler, 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 gemessen²⁵⁰⁾, 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.²⁵¹⁾

Bei Umwandlungen solcher Körper, bei welchen mehr als zwei Phasen möglich sind, soll der Prozeß nach *Ostwald*²⁵²⁾ 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*²⁵³⁾ enantiotrop. Es kann aber auch die eine Phase nirgends stabil und nur beim Übergang aus einem Zustand in den anderen als Zwischenzustand erreicht²⁵²⁾ und infolge zu geringer Umwandlungsgeschwindigkeit bemerkbar werden. Solche Stoffe heißen monotrop²⁵³⁾, 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 δQ und δV stets > 0 , liegt nach (13) das Gasgebiet stets rechts unten (Fig. 1). Ferner ist die Volumenänderung bei der Verdampfung δV_{LG} stets groß gegen δV_{SL} , die Volumenänderung beim Schmelzen, und daher

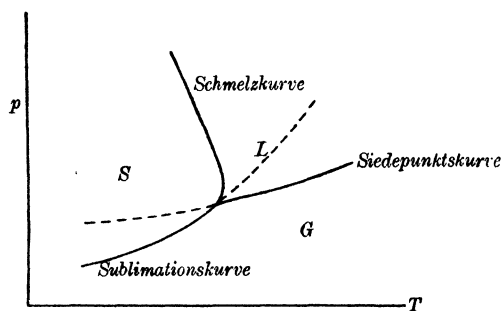


Fig. 1.

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, p. 445.

253) O. Lehmann, Molekularphysik, Braunschweig 1888.

$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_{SL} \gg \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_{LG}$, 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^{maximum}_{minimum}. Sie wird bei Wärme^{entzug}_{zufuhr} 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 δQ und δV 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*²⁵⁴⁾ und *Schaum*²⁵⁵⁾ 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).

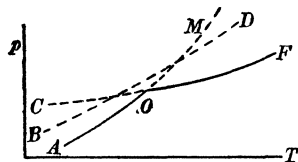


Fig. 2.

AO M Dampfdruckkurve der stabilen Phase; *BD* Dampfdruckkurve der metastabilen Phase; *CO F* 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 sind²⁵⁶⁾; Zugabe der stabilen Phase beschleunigt manchmal die Verwandlung.

Für den Umwandlungspunkt gilt

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

oder nach dem *Nernstschen* Theorem²⁵⁷⁾:

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

b) *Schmelzen.* Die reinen Körper treten gewöhnlich nur in einer isotropen flüssigen Phase auf. Doch haben *Reinitzer*²⁵⁸⁾ 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. Brönsted*, 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.