

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_0512

LOG Titel: 34. Löslichkeit von Gasen

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

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 (κ 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.³²⁹⁾ 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.³³⁰⁾ — 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*³³⁴⁾ (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*³³¹⁾, 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*³³², daß H_2 in Wasser bei 60° ein Minimum hat. Gleiches wurde dann auch bei anderen Gasen gefunden.³³³

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

Ebenso gut stimmt die Formel von *G. Jäger*³³⁷, 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.³³¹); *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*³³⁸⁾ 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*³³⁹⁾ 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.³⁴⁰⁾ 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.