

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_0514

LOG Titel: 36. Löslichkeit fester Körper konstanter Zusammensetzung

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

verschieden. Da aber äquivalente Mengen der Ionen beider Vorzeichen in jeder Phase auftreten müssen, bilden sich elektrische Phasengrenzkraft mit der Potentialdifferenz φ 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 benutzen³⁴¹⁾; es läßt sich daher auch eine Vergleichung der Molekulargewichte in den Phasen ausführen.^{342) 340)}

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-

³⁴¹⁾ 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.

³⁴²⁾ 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.

α) 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.

β) 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.

γ) 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

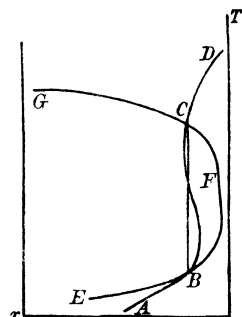


Fig. 3.
ABCD Löslichkeitskurve der festen Phase; *EBFCG* Kurve der gegenseitigen Löslichkeit der beiden flüssigen Phasen; *BC* Kurve des Gleichgewichtes zwischen allen Phasen.

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 wenig³⁴⁴), 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.³⁴⁵) L. Pfaundler³⁴⁶) 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

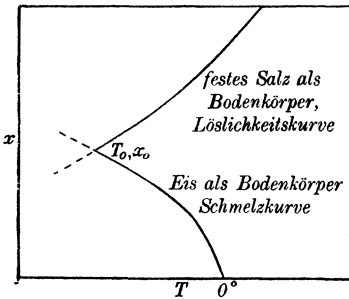


Fig. 4.

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.³⁴⁷)

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.³⁴⁷⁾

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 unterscheidet³⁴⁸⁾:

- 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) zu³⁴⁹⁾

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

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

b) *Abhängigkeit vom Bodenkörper*.³⁵⁰⁾ 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. II₂, 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. Findlay³⁵¹) 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 Nordenskjöld³⁵²) gilt häufig mit großer Genauigkeit für die Volumenkonzentration C der gesättigten Lösung

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

Bei Isotopen sind nach Fajans³⁵³) die Löslichkeiten innerhalb der Versuchsfehler gleich.

Carnelley³⁵⁴) 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.³⁵⁵⁾ *Rothmund* und *Nernst*³⁵⁶⁾ 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.³⁵⁷⁾ (Allerdings scheint es auch hier Verzögerungen zu geben, die katalytisch beseitigt werden können.³⁵⁸⁾)

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.