

## 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\_0515

**LOG Titel:** 37. Die Kristallisationsgeschwindigkeit aus Lösungen

**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)

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° C. durch eine Reaktionsgleichung erster Ordnung, unterhalb 13° 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.