

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_0516

LOG Titel: 38. Schmelzpunkt von dissoziierenden Verbindungen (Hydraten)

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

38. Schmelzpunkt von dissoziierenden Verbindungen (Hydraten). Etwas komplizierter als in Nr. 36 liegen die Verhältnisse bei Verbindungen, die beim Schmelzen teilweise nach der Formel (vgl. p. 957 unten) $c(3) = a(1) + b(2)$ dissoziieren. Es sei der Molenbruch von 1 in der Schmelze x_1 , der von 2 x_2 , der von 3 also $1 - x_1 - x_2$.

Dann haben wir die allgemeine Gleichung (12), in der wir $dp = 0$ setzen, auf zwei Teilgleichgewichte anzuwenden. (Wir lassen der Bequemlichkeit halber an den μ den Index L weg.)

a) Auf das Gleichgewicht von 3 zwischen Schmelze und Bodenkörper:

$$(125) \quad -\frac{\delta Q_1}{\delta n_3} \frac{dT}{T} + dn_1 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} + dn_2 \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} + dn_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} = 0$$

oder nach Einführung von x_1 und x_2 statt der n

$$(125') \quad -\frac{\delta Q_1}{\delta n_3} \frac{dT}{T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial \mu_3}{\partial x_2} dx_2 = 0.$$

b) Die Anwendung auf das Gleichgewicht zwischen 3, 1 und 2 in der Schmelze ergibt bei einer virtuellen Umsetzung, die einer Verwandlung von $c \delta n$ Mol 3 in $a \delta n$ Mol (1) + $b \delta n$ Mol 2 entspricht,

$$(125'') \quad -\frac{\delta Q_2}{\delta n} \frac{dT}{T} + dn_1 \left(a \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} + b \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} - c \frac{\partial \mu_3}{\partial n_1} \right) \\ + dn_2 \left(a \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} + b \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} - c \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} \right) + dn_3 \left(a \frac{\partial \mu_1}{\partial n_3} + b \frac{\partial \mu_2}{\partial n_3} - c \frac{\partial \mu_3}{\partial n_3} \right) = 0$$

oder nach Einführung der Molenbrüche

$$(125''') \quad -\frac{\delta Q_2}{\delta n} \frac{dT}{T} + \frac{\partial}{\partial x_1} (a\mu_1 + b\mu_2 - c\mu_3) dx_1 \\ + \frac{\partial}{\partial x_2} (a\mu_1 + b\mu_2 - c\mu_3) dx_2 = 0.$$

Auflösung von (125') und (125''') nach dx_1 ergibt

$$(126) \quad dx_1 = -\frac{dT}{T} \frac{\frac{\partial (a\mu_1 + b\mu_2 - c\mu_3)}{\partial x_2} \frac{\delta Q_1}{\delta n_3} - \frac{\partial \mu_3}{\partial x_2} \frac{\delta Q_2}{\delta n}}{\frac{\partial \mu_3}{\partial x_2} \frac{\partial (a\mu_1 + b\mu_2 - c\mu_3)}{\partial x_1} - \frac{\partial \mu_3}{\partial x_1} \frac{\partial (a\mu_1 + b\mu_2 - c\mu_3)}{\partial x_2}}.$$

Es sei nun 3 so wenig dissoziiert, daß wir die Gesetze verdünnter Lösungen auf 1 und 2 anwenden können, so daß die von der Zusammensetzung abhängigen Teile von μ_1 , μ_2 , μ_3 gleich $RT \lg x_1$, $RT \lg x_2$, $RT \lg (1 - x_1 - x_2)$ werden. Das ergibt

$$(127) \quad dx_1 = + \frac{dT}{RT^2} \frac{(1 - x_1 - x_2) b x_1 \frac{\delta Q_1}{\delta n_3} + c x_1 x_2 \left(\frac{\delta Q_1}{\delta n_3} + \frac{1}{c} \frac{\delta Q_2}{\delta n} \right)}{a x_2 - b x_1}.$$

Für $ax_2 = bx_1$ wird $\frac{dT}{dx} = 0$; dann hat die Flüssigkeit die Bruttoszusammensetzung des Bodenkörpers und ergibt ein Maximum der Temperaturkurve (Nr. 3b). Setzen wir eine merkliche Menge 1 zu, so daß $bx_1 \geq ax_2$, so gibt Vernachlässigung von x_2 neben x_1

$$(128) \quad dx_1 = - \frac{dT}{RT^2} (1 - x_1) \frac{\delta Q_1}{\delta n_1}.$$

Das ist die gleiche Formel wie beim Zusatz eines fremden Stoffes (Nr. 31), entsprechend der gewöhnlichen Gefrierpunktserniedrigung. Beim Zusatz von (1) wird allerdings durch Zusammentritt von 1 und 2 zu 3 das Gleichgewicht verschoben (Nr. 14), doch reicht dies nicht, um die große zugesetzte Menge von 1 merkbar zu vermindern. Setzt man dagegen nur so *kleine Mengen* von 1 zu, daß nicht mehr $bx_1 \geq ax_2$ ist, so vermindert die Gleichgewichtsverschiebung die Menge von 1 so stark, daß (prozentisch) merkbar weniger freies 1 übrigbleibt, als der ursprünglich vorhandenen Menge + der neuzugesetzten entspricht; die Gefrierpunktserniedrigung ist kleiner, als man nach (128) erwarten sollte, die Kurve krümmt sich gegen das Maximum zu. Entsprechendes gilt für die andere Seite (Überschuß von 2). Aus der Stärke der Krümmung kann man auf den Dissoziationsgrad schließen. Wäre 3 gar nicht dissoziiert, so würden die beiden Kurven der Gefrierpunktserniedrigung durch 1 und 2 unabhängig voneinander geradlinig verlaufen und sich in einem Winkel treffen.

Diese „rückläufigen“ Lösungskurven wurden zuerst von Ordway entdeckt, dann von Pfaundler und Schnegg untersucht, endlich von Roozeboom erklärt.³⁶⁰⁾

Es kann also hier der Bodenkörper 3 mit zwei verschiedenen Lösungen bei der gleichen Temperatur im Gleichgewicht sein, einer an 1 reicheren als er selbst (Gefrierpunktserniedrigung durch 1) und einer an 2 reicheren (Gefrierpunktserniedrigung durch 2). Diese bei-

360) J. M. Ordway, Sill. J. (2) 27 (1859), p. 16; L. Pfaundler u. E. Schnegg, Wien. Ber. 71 (1875), p. 351; H. W. B. Roozeboom, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 449; 4 (1889), p. 31; 10 (1892), p. 477; H. Le Chatelier, Paris C. R. 108 (1889), p. 565, 801, 1015; H. W. B. Roozeboom, Paris C. R. 108 (1889), p. 744, 1013; J. H. van t'Hoff u. H. M. Dawson, Z. f. ph. Ch. 22 (1897), p. 598; J. H. van t'Hoff, Vorlesungen I, p. 66; W. Stortenbeker, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 194; F. A. Lidbury, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 453; F. W. Küster u. R. Kremann, Z. f. anorg. Ch. 41 (1904), p. 34; R. Kremann, Wien. Monatsh. f. Ch. 25 (1904), p. 1215; J. D. van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik II (Leipzig 1912), p. 624; W. Bray, Z. f. ph. Ch. 80 (1912), p. 251, 378; O. Sackur, Z. f. ph. Ch. 80 (1912), p. 254, 380; P. H. J. Hoenen, Z. f. ph. Ch. 83 (1913), p. 513; G. N. Lewis, Z. f. ph. Ch. 61 (1908), p. 158.

den selbst sind natürlich nur in bezug auf 3 im Gleichgewicht, nicht aber in bezug auf 1 und 2.

Die Schmelz- bzw. Löslichkeitskurve eines Hydrats kann von der eines anderen (evtl. des Anhydrids) in einem Tripelpunkt geschnitten werden. Geschieht dies so, daß die beiden Kurven im stabilen Teil einen spitzen Winkel bilden (vgl. Fig. 7, die in Nr. 42 erklärt wird), dann ist das Maximum vorhanden, der Schnittpunkt ist ein eutektischer Punkt, die Zusammensetzung der Schmelze liegt zwischen der der beiden festen Phasen.

Ist dagegen der Winkel stumpf (Fig. 5), so kann sich das Minimum im stabilen Gebiet nicht ausbilden, die Zusammensetzung der Lösung und die der einen Phase schließen die Zusammensetzung der anderen Phase zwischen sich ein,

oder mit anderen Worten, das an Lösungsmittel reichere Hydrat schmilzt unter Abscheidung der anderen festen Phase.

*Goldschmidt*³⁶¹⁾ hat gezeigt, welchen Einfluß der Zusatz eines fremden Stoffes in kleiner Menge auf die Löslichkeit von Hydraten hat. Sei 1 das Lösungsmittel, 2 das um α Moleküle desselben reichere, 3 das ärmere Hydrat. Dann ist in der Lösung

$$\mu_3 + \alpha\mu_1 = \mu_2.$$

μ_2 ist durch das Potential des festen Hydrats (Bodenkörper) festgelegt, durch Zusatz des fremden Stoffes sinkt nach (56') das Potential μ_1 des Lösungsmittels, daher muß μ_3 und damit die dissoziierte Menge steigen. Hierdurch steigt aber die Gesamtmenge des Salzes in Lösung (denn die von 2 ist konstant).

39. Schmelzen unter dem Lösungsmittel³⁶²⁾ (Fig. 3). Besondere Erscheinungen treten ein, wenn der Stoff unter dem Lösungsmittel zu einer zweiten flüssigen Phase schmilzt, die sich also mit dem Lösungsmittel nicht unbeschränkt mischt (über diesen Gegenstand Encykl. V 10,

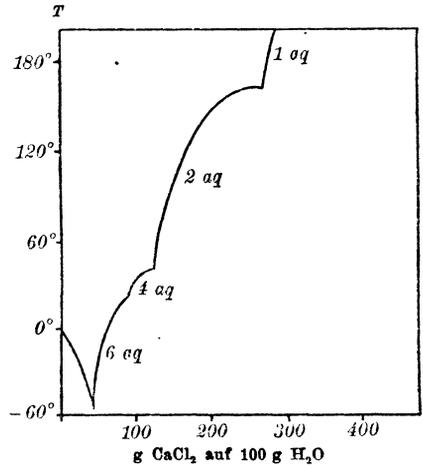


Fig. 5.

361) *H. Goldschmidt*, Z. f. ph. Ch. 17 (1895), p. 145. Nach *R. Löwenherz*, Z. f. ph. Ch. 18 (1895), p. 70 zeigen sich Komplikationen.

362) *V. Rothmund*, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 484; *W. Alexejew*, Wied. Ann. 28 (1886), p. 305.

Nr. 68). Es findet das nicht beim gewöhnlichen Schmelzpunkt statt, sondern derselbe ist durch das Lösungsmittel erniedrigt. Ist alles geschmolzen, so läßt sich die Gleichgewichtskurve der beiden flüssigen Phasen durch Überkaltung auch in das metastabile Gebiet fortsetzen. F ist der kritische Punkt, wo beide Phasen identisch werden, die Kurve EBF stellt die Zusammensetzung der an Lösungsmittel reicheren, $F'CG$ die der ärmeren Phase als Funktion von T dar. In B schneidet EF die Lösungslinie AB des festen Salzes, dort sind also festes Salz und beide flüssigen Phasen in Gleichgewicht. Wärmezufuhr ergibt Schmelzen des festen Stoffes unter gleichzeitiger Umwandlung der an Lösungsmittel reicheren Phase in die andere. Dabei wandert der die Gesamtzusammensetzung der beiden flüssigen Phasen darstellende Punkt bei konstanter Temperatur von B nach C (da die Menge der an Lösungsmittel ärmeren Phase zunimmt), bis alles Lösungsmittel in der an Lösungsmittel ärmeren Phase ist und die andere verschwunden ist. Dann erreicht unsere Gerade in C die Kurve CG , die die Zusammensetzung der jetzt allein vorhandenen flüssigen Phase darstellt. Bei weiterem Sinken der Temperatur ändert sich das Gleichgewicht längs CD , es ist fester Stoff in Berührung mit der an Lösungsmittel ärmeren Phase vorhanden.

Doch ist es auch möglich, wie *Alexejew* gefunden hat, daß die Löslichkeitskurve des festen Stoffes die Gleichgewichtskurve der beiden flüssigen Phasen nicht schneidet, weil sie bei höheren Temperaturen verläuft, d. h. es verläuft $ABCD$ rechts von $EF'G$.

40. Feste Lösungen und Mischkristalle. Veranlaßt durch die Beobachtung von zu geringen Gefrierpunktserniedrigungen hat *van t'Hoff*³⁶³) die Annahme ausgesprochen, daß in solchen Fällen nicht das reine Lösungsmittel, sondern eine gemischte Phase auskristallisiere, die thermodynamisch ebenso wie eine flüssige Lösung zu behandeln sei. Daß in diesem Fall die Gefrierpunktserniedrigung herabgesetzt wird, folgt aus (14).

Ebenso verlieren alle Aussagen, die wir für reine kondensierte Stoffe im Gegensatz zu anderen Phasen gemacht haben, ihre Gültigkeit; wir haben es vielmehr mit Lösungen zu tun, für die die gleichen Gesetze gelten wie für flüssige Lösungen, wenn das Gleichgewicht sich einstellt, was allerdings infolge der Langsamkeit der Diffusion bei normaler Temperatur (Nr. 22) unter den gewöhnlichen Mes-

363) *J. H. van t'Hoff*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 322; siehe auch *J. F. Eykman*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 497; *A. Horstmann*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 1.