

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_0518

LOG Titel: 40. Feste Lösungen und Mischkristalle

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

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 reicherer, FCG 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 reicherer 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 EFG .

40. Feste Lösungen und Mischkristalle. Veranlaßt durch die Beobachtung von zu geringen Gefrierpunktserniedrigungen hat van't Hoff³⁶³⁾ 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.

sungsbedingungen oft nicht der Fall ist. In solchen Fällen³⁶⁴⁾ würden uns die Messungen Eigenschaften von Gemengen, nicht von Lösungen zeigen, die sich mit der Zeit ändern würden, und erst die Mittelung über unendlich lange Zeit wird uns die Lösungsgesetze erkennen lassen. Daß aber bei genügend schneller Diffusion die Gesetze der Lösungen (Nr. 10f.) auch auf feste Stoffe anwendbar sind, lehren die Überlegungen in Nr. 5.

Der wichtigste und zugleich typische Fall fester Lösungen ist die Bildung von Mischkristallen. *E. Mitscherlich*³⁶⁵⁾ hat schon 1819 gezeigt, daß bei vielen chemisch ähnlichen Körpern eine große Ähnlichkeit der Kristallform auftritt, die wohl auf sehr ähnliche Raumgitter zurückzuführen ist (Isomorphie). Solche Stoffe können gemeinsam kristallisieren (Mischkristalle). Es gibt zwar auch einige Fälle, wo die Mischkristallbildung bei verschiedener Kristallform eintritt, doch kann man annehmen, daß dann der eine Stoff in zwei Formen auftreten kann (Dimorphie), deren eine mit dem anderen Stoff isomorph, für sich allein aber instabil ist und nur durch die Anwesenheit des anderen Stoffes stabilisiert wird (Isodimorphie).

Die Atome der beiden Substanzen könnten nun auf die Raumgitterplätze *regellos verteilt* sein oder auch mit bestimmter Anordnung. Hierüber kann die Röntgenstrahlanalyse (Encykl. V 24) prinzipiell Aufschluß geben, und zwar scheint das Experiment für die erste Alternative zu sprechen.³⁶⁶⁾ Doch meint *Tammann*³⁶⁴⁾, daß dies nur für solche Mischkristalle gelte, die keine merkliche Diffusion besitzen, während bei höheren Temperaturen abgeschiedene und dann sehr langsam gekühlte Stücke bestmögliche Durchmischung in Zusammenhang mit der nötigen Symmetrie zeigen werden (es werden jedenfalls auch die Nr. 5²⁶⁾ besprochenen Umstände eine Rolle spielen). Mit diesen Annahmen deutet er dann seine Versuche über „Resistenzgrenzen“. Ein AgAu-Kristall z. B. wird nur dann von HNO₃ angegriffen, wenn weniger als $\frac{4}{8}$ Molenbrüche Au darin sind, weil nur dann ein vollständiges Herauslösen des Ag, das sonst von Au geschützt wird, stattfinden kann. Zweiwertige Agentien (Na₂S) wirken nur bei weniger als $\frac{2}{8}$ Au, da sie an zwei Ag-Atomen gleichzeitig angreifen müssen. Er beschreibt und deutet auch die Löslichkeit und das Eindringen von H₂ in Pd.

364) *G. Tammann*, Z. f. anorg. Ch. 107 (1919), p. 1.

365) *E. Mitscherlich*, Berl. Ber. 1819, p. 427; s. auch *J. W. Retgers*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 593; 5 (1890), p. 436; ferner *A. Arzruni*, in *Graham-Otto*, Lehrb. d. phys. u. theor. Chemie, Bd. 1_s, 3. Aufl., Braunschweig 1898.

366) *M. v. Laue*, Ann. d. Phys. 56 (1918), p. 497; *L. Vegard* u. *H. Schjeldrup*, Phys. Z. 18 (1917), p. 93.

Die beiden Stoffe können in beliebiger Menge mischbar sein (*Mischungsreihe ohne Mischungslücke*) oder sie können *zwei gesättigte Mischkristalle* bilden, die miteinander im Gleichgewicht stehen und zwischen denen eine Mischungslücke besteht.

Die verschiedenen Eigenschaften der Mischkristalle, die, wie erwähnt, thermodynamisch die gleichen sind wie die von Lösungen, sind besonders von italienischen Forschern³⁶⁷⁾, dann von Metallographen untersucht worden. Das wesentliche ist, daß durch die Auflösung von 1 in 2 sowohl das Potential von 2 gegenüber reinem 2 sinkt (und zwar mit steigender Konzentration von 1), als auch das des gelösten 1 kleiner ist als das von reinem 1, desto mehr, je verdünnter es ist. Bei weiterem Zusatz von 1 hat der an 1 gesättigte Kristall das gleiche Potential von 1 und 2 wie der an 2 gesättigte Kristall auf der anderen Seite der Mischungslücke. Entsprechend dieser Potentialherabsetzung ist auch das Potential anderer mit dem Mischkristall im Gleichgewicht stehender Phasen kleiner, so der Dampfdruck (Nr. 44) von Salzhydratmischkristallen.³⁶⁸⁾ Ähnlich beruht auch das Mitfallen von Radioelementen mit anderen Niederschlägen weit unterhalb der Sättigungsgrenze³⁶⁹⁾ der Lösung auf Bildung von Adsorptionsschichten (Anm. 81a), denn die für das Mitfallen maßgebende Bedingung, daß das Radioelement mit dem betreffenden Anion ein schwerlösliches Salz geben muß, bedeutet wohl eine große Wärmetönung bei der Adsorption, also hohe Adsorbierbarkeit an der festen Phase.

41. Zustandsdiagramme und thermische Analyse. a) *Darstellung in Diagrammen.* Die Zustände binärer Systeme pflegt man in Diagrammen darzustellen, deren Ordinatenachse T , deren Abszissenachse der Molenbruch des Bestandteiles B im Gesamtsystem ist, so daß links bei $x = 0$ reines A , rechts bei $x = 100\%$ reines B steht. Von der Abhängigkeit von p darf man absehen. Dann zeichnet man für das Gleichgewicht zweier beliebig herausgegriffener Phasen 1 und 2 die beiden Kurven ein, die die Zusammensetzung der Phasen 1 und 2 darstellen. Durch sie zerfällt das Diagramm in solche Gebiete, die homogenen Systemen entsprechen, und in solche, die heterogenen entsprechen.

367) S. z. B. G. Bruni, *Feste Lösungen und Isomorphismus*, Leipzig 1908.

368) R. Hollmann, Z. f. ph. Ch. 37 (1901), p. 193.

369) K. Fajans u. P. Beer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 46 (1913), p. 3486; K. Fajans u. F. Richter, ebenda 48 (1915), p. 700; K. Fajans u. K. v. Beckerath, Z. f. ph. Ch. 97 (1921), p. 478; F. Paneth, Phys. Z. 15 (1914), p. 924; Jahrb. f. Rad. u. El. 11 (1915), p. 463: s. auch F. Mylius u. O. Fromm, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 27 (1894), p. 630.