

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie

in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen
und Mineralogen

Stöchiometrie und chemische Mechanik

**Küster, Friedrich W.
Thiel, Alfred**

1913

Viertes Buch. Die Umwandlung der Stoffe

Viertes Buch.

Die Umwandlung der Stoffe.

A. Umwandlungen ohne Änderung der Molekelarten.

b. Mehrere Molekelarten.

156. Lösungen oder physikalische Gemische. Wie wir in früheren Kapiteln gesehen haben, entstehen Lösungen oder physikalische Gemische sehr häufig, wenn verschiedene Stoffe miteinander in Berührung kommen. Sind alle Stoffe Gase (oder Dämpfe), so findet stets Mischung in allen Verhältnissen statt, sind Flüssigkeiten beteiligt (neben Gasen, Flüssigkeiten oder Kristallen), so findet man alle Abstufungen zwischen unbegrenzt und nicht mehr wahrnehmbarer Mischbarkeit, sind alle Stoffe Kristalle, so ist Mischbarkeit in der Mehrzahl der Fälle überhaupt nicht wahrnehmbar, in Ausnahmefällen jedoch steigt sie, wie wir sahen, bis zur Unbegrenztheit.

In den früheren Kapiteln, welche von den physikalischen Gemischen oder Lösungen handelten, wurden nur die Eigenschaften der in die Lösungen eingegangenen einzelnen Stoffe als Individuen besprochen, während hier die Erscheinungen zu berücksichtigen sind, welche bei der Bildung und Veränderung der Lösungen auftreten.

Die Lehre von den Lösungen gehört zu den wichtigsten Teilen der allgemeinen Chemie, sie ist gleich wichtig für den Theoretiker wie für den Praktiker. Letzteres ergibt sich schon ohne weiteres aus der Tatsache, daß die Mehrzahl aller chemischen Reaktionen, sei es, daß sie im wissenschaftlichen Laboratorium, sei es, daß sie im Großbetriebe der Technik durchgeführt werden, in Lösung verläuft. Aber auch für den Theoretiker hat das vor 20 Jahren durch J. H. VAN'T HOFF in neue Bahnen gelenkte Studium der Lösungen so umfassende und durchgreifende Resultate geliefert, daß durch sie unsere Wissenschaft in kürzester Frist in einer Weise gefördert und vertieft wurde, wie nie zuvor.

157. Gasförmige Lösungen. Ein zylindrisches Gefäß, dessen Längsschnitt durch das Rechteck $a b c d$ der Figur 51 dargestellt werde, sei durch die Scheidewand $e f$ in zwei Teile geteilt, so daß $a b e f$ gegen $e f c d$ sehr groß ist. Der Raum $e f c d$ sei zunächst mit einem Gase

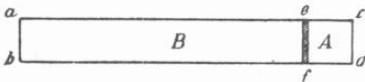


Fig. 51.

Trennung von Gasen durch eine halbdurchlässige Wand.

A von der Temperatur t und dem kleinen Drucke p angefüllt, das weder die Wandungen des Zylinders noch die Scheidewand $e f$ zu durchdringen vermag. Es übt deshalb auf $e f$ den Druck p aus. Nun werde in den

großen Raum $a b e f$ ein anderes Gas B gleicher Temperatur, aber vom größeren Druck P gebracht, das nicht die Wandungen von $a b c d$, wohl aber die Scheidewand $e f$ zu durchdringen vermag. Sobald das Gas A zum Gase B gelangt, dringt es in letzteres ein und mischt sich ihm bei, bis es auf beiden Seiten der Scheidewand $e f$ dieselbe Dichte, den Teil-
druck P (der kleine Raum verschwindet im Vergleich zum großen!) hat. In dem kleinen Raume herrscht dann nach dem DALTON'schen Gesetz vom Partialdruck der Gase (Seite 27) der Gesamtdruck $P + p$, im großen Raume der Druck P . Wäre die Scheidewand $e f$ in dem Zylinder ohne Reibung verschiebbar, so würde sie demnach mit dem Drucke p gegen $a b$ hin verschoben. Es ist dies aber sichtlich der Druck, mit dem das mit dem Gase B vermischte Gas A in das reine Gas B einzudringen sucht. Man kann aber A als in B gelöst bezeichnen und kommt dann zu dem Satz: das in dem Gase B gelöste Gas A sucht in das lösende Gas B mit einem Drucke einzudringen, der seinem Partialdrucke gleich ist. Als Folge dieses Druckes macht sich die Diffusion, die allmähliche, wechselweise Durchdringung verschiedener, einander berührender Gase, bemerkbar; man kann deshalb diesen Druck als Diffusionsdruck bezeichnen und gelangt so zu dem Satze: Der Diffusionsdruck eines in einem Gase gelösten Gases ist gleich seinem Partialdruck. Solange der Partialdruck nicht zu groß ist, ist er der Konzentration des gelösten Gases streng proportional. Deshalb ist auch der Diffusionsdruck eines in einem Gase gelösten Gases seiner Konzentration proportional, solange letztere nicht zu groß ist. Bei sehr hohen Partialdrucken aber sind diese den Konzentrationen nicht mehr streng proportional, wie wir gesehen haben (Seite 32), deshalb können auch die Diffusionsdrucke hohen Konzentrationen des gelösten Gases nicht mehr streng proportional sein.

Wir stellten uns vor, daß der Gasdruck kinetischer Natur sei, eine Folge des Auftreffens der bewegten Gasmolekeln auf die einschließenden Wände. Analog werden wir uns deshalb hier vorstellen, daß der Diffusionsdruck kinetischer Natur sei, eine Folge des einseitigen Auftreffens der Molekeln des gelösten Gases A auf die „halbdurchlässige Wand“ $e f$. Da diese Wand andererseits die Molekeln des auf beiden Seiten vorhandenen, lösenden Gases B ungehindert passieren läßt, so erleidet sie von diesen keinen Druck.

158. Flüssige Lösungen. Entstehung. Die flüssigen Lösungen entstehen in der Regel dadurch, daß ein unter den herrschenden Bedingungen flüssiger Stoff Gase, Flüssigkeiten oder Kristalle löst, es können jedoch die Komponenten der flüssigen Lösung auch sämtlich gasförmig oder sämtlich kristallisiert sein. So entsteht flüssige Salzsäure, wenn man bei Zimmertemperatur gesättigten Wasserdampf mit Chlorwasserstoffgas zusammenbringt — eine jedem Chemiker geläufige Erscheinung, die sich jedesmal zeigt, wenn eine Flasche mit starker Salzsäure in ziemlich feuchter Luft geöffnet wird; denn das „Rauchen“ der Salzsäure ist ja nichts als die Bildung kleinster Tröpfchen flüssiger Säure aus den dampfförmigen Komponenten. Andererseits entsteht eine flüssige, wechselseitige Lösung von Kalium und Natrium, wenn man die beiden kristallisierten Metalle bei Zimmertemperatur zusammenbringt oder wenn man Eis bei 0° mit Kochsalz gleicher Temperatur mischt. Bei der großen

Mehrzahl der Fälle liegt jedoch den flüssigen Lösungen ein flüssiges Lösungsmittel zugrunde, man versteht deshalb, wenn man von „Lösungen“ schlechthin spricht, darunter stets solche, die flüssig sind und ein unter den herrschenden Bedingungen flüssiges Lösungsmittel enthalten.

159. Diffusion in flüssiger Lösung. Bringt man auf den Boden eines luftgefüllten Glaszylinders etwas flüssiges Brom, so sieht man, wie der sich alsbald entwickelnde, rotbraune Bromdampf in dem Gase immer höher steigt, eine Folge des Diffusionsvorganges. Ersetzt man dann die Luft in dem Zylinder durch Wasser, so erkennt man auch hier an der Farbe, daß sich das Brom in diesem so sehr viel dichteren Medium gegen die Wirkung der Schwere allmählich nach oben hin ausbreitet, doch fällt sofort auf, daß die Ausbreitung in Luft unvergleichlich viel rascher vor sich geht als in Wasser. Der Diffusionsvorgang hält auch hier so lange an, bis die Konzentration des Bromes in allen Teilen der entstandenen Lösung von Brom in Wasser die gleiche geworden ist.

Der große Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeit der in Gasen und der in Flüssigkeiten gelösten Molekeln ist vom kinetischen Standpunkte aus ohne weiteres verständlich. Wie wir früher gesehen haben, sind die „mittleren Weglängen“ der Molekeln in Flüssigkeiten sehr viel kleiner (etwa $1 \cdot 10^{-9}$ cm), als in Gasen gewöhnlichen Druckes (etwa $1 \cdot 10^{-5}$ cm). Deshalb ist es verständlich, daß die in Flüssigkeiten gelösten Molekeln auf ihrem Zickzackwege so sehr viel langsamer vorrücken als die Molekeln im Gasraume.

160. Osmose; osmotischer Druck. Die Erscheinung, daß gelöste Stoffe aus Lösungen in angrenzendes Lösungsmittel oder verdünntere Lösung eindringen, wird auch als Osmose bezeichnet, die den Vorgang betreibende Kraft als osmotischer Druck.

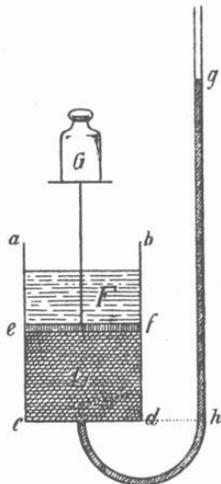


Fig. 52.

Wirkung des osmotischen Druckes auf eine halbdurchlässige Wand.

Analog wie vorstehend bei der gasförmigen Lösung läßt sich auch hier bei der flüssigen Lösung eine Vorrichtung denken, welche gestattet, mit Hülfe einer „halbdurchlässigen“ oder „semipermeablen Wand“ den osmotischen Druck nicht nur nachzuweisen, sondern auch zu messen. In beistehender Figur 52 sei der untere Teil des Zylinders a b c d mit der Lösung L angefüllt, während das reine Lösungsmittel, die Flüssigkeit F, den oberen Teil des Zylinders einnehme. L und F sind durch die halbdurchlässige Wand e f getrennt, welche F ohne Widerstand hindurch läßt, die gelösten Molekeln von L aber zurückhält. Die Wand e f sei gewichtslos (durch den Auftrieb in F) und ohne Reibung verschiebbar. Der osmotische Druck würde dann e f vor sich herschieben, bis zur Oberfläche von F. Doch kann diese Verschiebung verhindert werden durch ein Gewicht G, mit dem e f beschwert wird. Dieses Gewicht kann gerade so gewählt werden, daß es dem osmotischen Druck das Gleichgewicht hält, so daß also e f an seiner Stelle

bleibt. Der Betrag des osmotischen Druckes ist dann ausgedrückt durch das Gewicht G (in Grammen), dividiert durch den Querschnitt des Zylinders (in qcm). Der Druck kann bequem gemessen werden durch die Höhe der Quecksilbersäule gh , die das am Zylinder angebrachte Quecksilbermanometer leicht abzulesen gestattet.

161. Messung von Diffusionsdrucken bei Gaslösungen. Die Beantwortung der Frage, ob sich Diffusionsdrücke in gasförmigen Lösungen und osmotische Drucke in flüssigen Lösungen auch wirklich aufweisen und messen lassen, hängt in erster Linie davon ab, ob brauchbare, halbdurchlässige Wände herstellbar sind. Letzteres ist nun glücklicherweise der Fall, und die Schwierigkeit des vollkommen gasdicht schließenden und doch ohne Reibung verschiebbaren Stempels kann umgangen werden durch zweckmäßige Anordnung der Versuche.

Zum Versuch mit gasförmigen Lösungen wählt man zwei Gase und eine Membran, so daß sich das eine Gas in der Membran gut löst, das andere Gas aber praktisch gar nicht. Als Gase kann man z. B. Ammoniak und Stickstoff, als Membran nasses Pergamentpapier wählen. Mit diesen lassen sich unter Anwendung des in Figur 53 schematisch dargestellten Apparates die einschlägigen Versuche ausführen (für Vorlesungsversuch sehr geeignet).

Der verhältnismäßig große Raum B ist gefüllt mit feuchtem Ammoniakgas von Atmosphärendruck und unten verschlossen durch die mit gesättigter, wässriger Ammoniakflüssigkeit durchfeuchtete Pergamentpapiermembran $e f$. Damit diese die auftretenden Gasdrucke erträgt, ist sie beiderseits mit Nickeldrahtnetzgewebe bedeckt. Der Raum A unter der Membran wird vor dem luftdichten Ansetzen an letztere (Dichtung mit Kautschukringen) mit Hülfe der Quecksilberniveaueugel Hg ziemlich klein gemacht, und so mit Stickstoff (Luft) gefüllt oben durch $e f$ abgeschlossen.

Man senkt nun die Niveaueugel Hg , bis das Quecksilber in dem zylindrischen Raume unter der Membran $e f$ bei $a a$ steht. Anfangs herrscht dann Minderdruck in A , der jedoch bald in Überdruck übergeht, indem Ammoniak von B durch $e f$ nach A diffundiert. Ist Gleichgewicht erreicht, indem das Quecksilber immer auf $a a$ gehalten wird, so ist der Apparat gebrauchsfertig. Der Überdruck in A , der durch den Quecksilberniveaunterschied $hh-aa$ angegeben wird, ist der Partialdruck des Stickstoffes, er entspricht dem Diffusionsdruck, mit welchem der in A in Ammoniak von Atmosphärendruck gelöste Stickstoff in das

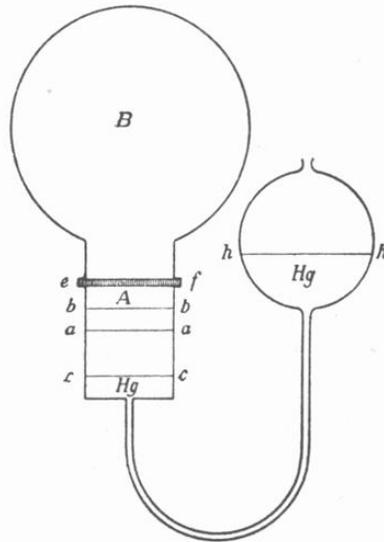


Fig. 53.
Apparat mit halbdurchlässiger Wand zur Demonstration des Diffusionsdruckes der Gase.

in B befindliche gleiche, reine Lösungsmittel hineinzudiffundieren sucht. Dieser Druck sei H.

Mit Hilfe der beweglichen Niveaueugel bringt man nun das Quecksilber auf das Niveau b b, und zwar sei der Raum e f b b = $\frac{1}{2}$ e f a a. Zum Heben des Quecksilbers bis b b ist ein beträchtlicher Überdruck nötig, der jedoch schnell zurückgeht, indem Ammoniak von A durch e f nach B geht, bis auf beiden Seiten wieder der gleiche Ammoniakdruck herrscht, und zwar wieder Atmosphärendruck, da B gegen A sehr groß ist. Schließlich hinterbleibt in A, wo nun die Konzentration des Stickstoffes doppelt so groß ist als bei der Anfangsstellung, ein Überdruck von 2H: der Diffusionsdruck des gelösten Gases ist seiner Konzentration proportional. Läßt man dann das Quecksilber bis c c fallen, so daß der Raum e f c c doppelt so groß ist als der anfängliche Raum e f a a, so erhält man eine Bestätigung des Satzes; denn die Konzentration des Stickstoffes ist auf die Hälfte zurückgegangen, und der Diffusionsdruck beträgt nur noch $\frac{1}{2}$ H.

Das Ammoniak kann nun durch jedes andere, die Membran frei passierende Gase ersetzt werden (z. B. Schwefeldioxyd), und an die Stelle des Stickstoffes kann jedes Gas treten, das in Wasser praktisch unlöslich ist — denn die Membran ist ihrer Wirkung nach eine Wassermembran, das Pergament dient dieser nur als erste, das Drahtgewebe als zweite Stütze. Wir erhalten deshalb unter Benützung der Gasgesetze den Satz: Der Diffusionsdruck von in Gasen gelösten Gasen ist ihrer molekularen Konzentration proportional. Ist diese Konzentration bei 0° ein Mol im Liter, so ist der Diffusionsdruck 22,412 Atmosphären. Im übrigen ist er der absolut gezählten Temperatur proportional.

162. Messung von osmotischen Drucken an flüssigen Lösungen.

Ganz analog sind nun zahlreiche Messungen osmotischer Drucke an flüssigen Lösungen durchgeführt worden. Denn für flüssige Lösungen halbdurchlässige Wände sind nicht nur in sehr großer Zahl künstlich hergestellt worden, sie finden sich auch außerordentlich häufig in der belebten Natur und spielen hier die denkbar wichtigste Rolle. Gerade die Erkenntnis der Pflanzenphysiologen PFEFFER und DE VRIES, daß Leben und Ernährung der Pflanzen in erster Linie auf osmotische Vorgänge gegründet ist, gab Anlaß, die osmotischen Erscheinungen quantitativ näher zu verfolgen, lange ehe ihre grundlegende Bedeutung für die Lehre von den Lösungen, ja für die ganze neuere, allgemeine Chemie erkannt wurde.

Die ersten Versuche, osmotische Drucke nachzuweisen und womöglich auch zu messen, wurden vor fast 100 Jahren mit Hilfe von tierischer Blase angestellt. Doch erwies sich solche Blase als ein unvollkommenes Hilfsmittel, indem sie den Durchgang der gelösten Stoffe nur unvollkommen verhinderte. Ein wesentlicher Fortschritt war es deshalb, als M. TRAUBE (1867) den Versuch machte, künstliche Niederschläge als Membrane zu verwenden.

Bringt man nämlich zwei Lösungen, die durch Mischen gallertige Niederschläge erzeugen, mit der Vorsicht zusammen, daß zwar Berührung, nicht aber Mischung eintritt, so bildet sich an der Berührungsfläche ein zartes, zusammenhängendes Häutchen des Niederschlages aus,

das sich infolge der Diffusion noch verstärkt und dann für viele Stoffe, namentlich aber für die, aus denen es entstand, ganz undurchlässig ist.

M. TRAUBE erzeugte so Membrane aus gerbsaurem Leim und fand sie durchlässig für Salmiak, aber undurchlässig für Kaliumferrocyanat. Eine Membran von Kupferferrocyanat war durchlässig für Kaliumchlorid, nicht aber für Chlorbaryum. Wenn auch diese qualitativen Resultate an sich sehr wertvoll sind, so sind doch die hier benutzten Membrane zu Druckmessungen wegen ihrer geringen Festigkeit nicht geeignet. Die hierfür erforderliche Festigkeit erreichte nun aber PFEFFER (1877) durch einen sinnreichen Kunstgriff: er erzeugte die Niederschläge in festen, aber porösen Wänden. Geeignet erwiesen sich kleine Zellen aus hart gebranntem, unglasiertem Ton, wie man sie für elektrische Elemente verwendet.

Stellt man eine solche Zelle, nachdem sie mit Alkali, Säure und Wasser von allem Löslichen befreit ist, mit Wasser vollkommen imprägniert in Kupfervitriollösung, während man in das Innere Kaliumferrocyanatlösung gießt, so begegnen sich beide Salze auf ihrem Diffusionswege im Innern der Tonwandung und verstopfen alle Poren durch den gallertigen Niederschlag von Ferrocyan kupfer. Der so eingebettete Niederschlag hält dann Drucke von Atmosphären aus, ohne zu zerreißen.

Durch Kunstgriffe verschiedener Art ist die Undurchlässigkeit und Haltbarkeit der Membrane im Laufe der Jahre bedeutend erhöht worden. Die besten Resultate wurden in neuester Zeit dadurch erreicht²²⁷, daß bei der Bildung der Membran die Diffusion durch Elektrolyse mit Spannungen von 110 Volt ersetzt wurde. So erzeugte halbdurchlässige Wände von Kupferferrocyanat besaßen einen Widerstand von 100000 Ohm und hielten Drucke von 25 Atmosphären aus, ohne gelöste Stoffe auch nur im geringsten Maße durchzulassen. Zur quantitativen Messung von osmotischen Drucken mit solchen Membranen wird ein Apparat benutzt, wie er in beistehender Figur 54 schematisch im Querschnitt dargestellt ist.

In die mit dem Niederschlag durchsetzte Zelle a b c d ist oben ein Rohr R eingekittet, das seinerseits ein am oberen Ende geschlossenes Manometer MM trägt. Da sehr starke Drucke auszuhalten sind, so sind die Kittstellen durch Wulste an Zelle, Verbindungsrohr und Manometer haltbarer gemacht.

Die Zelle selbst ist mit der Zuckerlösung Z von bekanntem Gehalte gefüllt, ebenso das kittfreie untere Ende des Verbindungsrohres R und das Manometer bis zu der Kugel K. Den Druck überträgt das nun folgende Quecksilber auf die trockene Luft im oberen kapillaren Ende des Mano-

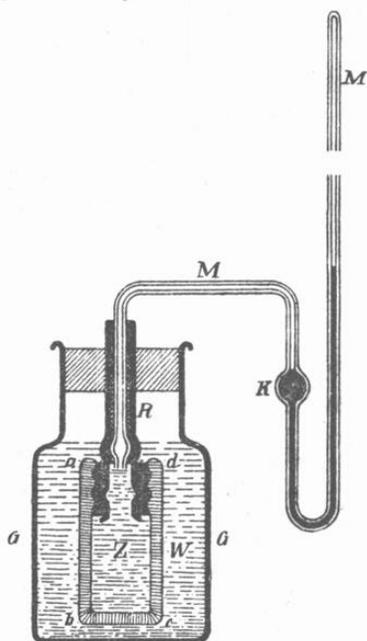


Fig. 54.

Apparat zur Messung des osmotischen Druckes.

²²⁷ H. N. MORSE und J. C. W. FRAZER. Amer. Chem. Journ. 34, 1—99 (1905).

meters. Aus der gemessenen Kompression der Luft wird der Druck berechnet. Die Zelle wird nach dem Füllen und Verschließen in das mit Wasser W gefüllte Gefäß G eingesetzt, worauf ein sofortiges Steigen des Manometers die Ausbildung eines Druckes in der Zelle anzeigt. Da das Wasser in der Zuckerlösung Z verdünnter ist als in dem reinen Wasser W, so muß Wasser von W nach Z übertreten, da die Zellwand das Wasser ungehindert durchläßt. Durch den Eintritt des Wassers bildet sich in der Zelle ein Gegendruck aus, der den weiteren Wassereintritt verhindert, wenn er eine bestimmte Größe erreicht hat. Diesen Druck zeigt das Manometer an. Lösungen, welche auf 1000 g Wasser die in der zweiten Spalte der folgenden Zusammenstellung angeführten Mengen Zucker enthielten, zeigten die in der dritten Spalte in Atmosphären eingetragenen Drucke. Es sei bemerkt, daß die Versuchstemperatur nicht ganz konstant, aber doch immer nahe 20° C. war:

Osmotischer Druck von Zuckerlösungen:

Nr.	g Zucker auf 1000 g Wasser	Vol.-Gew. der Lösung	osm. Dr. Atmosph.	Druck Zucker
1	17,11	1,0065	1,23	0,0719
2	34,22	1,0129	2,52	736
3	68,44	1,0257	4,75	694
4	85,56	1,0319	6,04	706
5	102,67	1,0380	7,19	700
6	136,89	1,0497	9,45	690
7	171,11	1,0611	11,98	700
8	205,33	1,0717	14,23	693
9	239,55	1,0825	17,09	713
10	273,78	1,0918	19,30	705
11	308,00	1,1016	21,82	716
12	342,22	1,1110	24,42	714
			Mittel	0,0707

Wie die letzte Spalte zeigt, ergeben diese Versuche ein sehr bemerkenswertes, allgemeines Resultat: Der osmotische Druck verschiedener konzentrierter Zuckerlösungen ist (innerhalb der Versuchsfehler) der Konzentration des gelösten Zuckers proportional. Und zwar ist hier unter „Konzentration“ das Gewicht des Zuckers in einem konstanten Gewicht Lösungsmittel zu verstehen.

163. Einfluß der semipermeablen Wand auf die Höhe des osmotischen Druckes. Ältere Messungen hatten das Resultat gegeben, daß der osmotische Druck gleich konzentrierter Zuckerlösungen mit der Natur der Niederschlagsmembran stark veränderlich sei. So zeigte eine einprozentige Zuckerlösung mit Kupferferrocyanatmembran 52 cm Quecksilberdruck, mit Berliner-Blaumembran 40 cm und mit Calciumphosphatmembran gar nur 36 cm. Es ist nun aber ohne weiteres einzusehen, daß diese Differenzen nur Folge von Unvollkommenheit der Membrane sein können. Um dies zu erkennen, denke man sich, wie es in Figur 55 dargestellt ist, ein Ringgefäß durch zwei halbdurchlässige Wände aa und bb aus verschiedenen Stoffen, z. B. Kupferferrocyanat und Berliner Blau, in zwei Räume geteilt. Einer derselben sei mit Wasser W, der andere mit der Zuckerlösung Z gefüllt. Angenommen nun, es bildete

sich bei aa ein höherer osmotischer Druck aus als bei bb, so würde dieser höhere Druck, der sich ja hydrostatisch nach bb fortgepflanzt, hier Wasser aus der Lösung durch bb herausdrücken. Dieselbe Wassermenge müßte dann aber, um das Gleichgewicht bei aa aufrechtzuerhalten, hier wieder in die Lösung durch aa eintreten. Es würde also ein dauernder Kreislauf von Wasser aus Z über bb, W, aa nach Z vorhanden sein, ein Transport von Masse ohne Energieaufwand. Da dies nicht möglich ist, so muß der osmotische Druck bei aa und bb der gleiche sein, die Natur der halbdurchlässigen Wand hat keinen Einfluß auf die Höhe des sich ausbildenden osmotischen Druckes, scheinbare Ausnahmen sind Folgen unvollkommener Eigenschaften der verwendeten Wände.

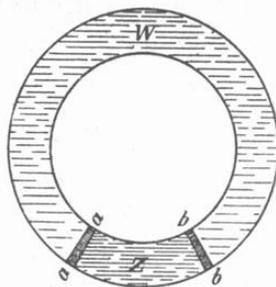


Fig. 55.
Zuckerlösung und Wasser getrennt durch zwei verschiedene halbdurchlässige Wände.

164. Einfluß der Temperatur auf den osmotischen Druck. Wie PFEFFER gefunden hat, steigt der osmotische Druck einer einprozentigen Zuckerlösung mit der Temperatur. Die Messungsergebnisse sind hierunter verzeichnet, die Drucke in Atmosphären:

Zuckerlösung von 1 0/0.
Osmotischer Druck und Temperatur.

t° Celsius	osm. Dr. gef.	T° absol.	Druck T°	osm. Dr. ber.	Differ. gef. — ber.
6,8	0,664	279,8	0,00237	0,667	— 0,003
13,7	0,691	286,7	241	0,684	+ 0,007
14,2	0,671	287,2	234	0,685	— 0,014
15,5	0,684	288,5	237	0,688	— 0,004
22,0	0,721	295,0	244	0,704	+ 0,017
32,0	0,716	305,0	235	0,727	— 0,011
36,0	0,746	309,0	241	0,737	+ 0,009
		im Mittel	0,002385		

Wie die erste und zweite Spalte deutlich zeigen, wird der osmotische Druck mit steigender Temperatur größer. Oben hatte sich ergeben, daß der osmotische Druck gerade so wie der Gasdruck der Konzentration proportional ist, es liegt deshalb nahe, zu untersuchen, ob die Analogie nicht noch weiter gehe, ob der osmotische Druck nicht auch wie der Gasdruck der absolut gemessenen Temperatur proportional sei. Die Messungen bestätigen diese Annahme, denn, wie Spalte 4 zeigt, ist der Quotient Druck:Temperatur in der Tat innerhalb der Versuchsfehler konstant; denn die Abweichungen vom Mittel betragen nur bis 2%. Multipliziert man den Mittelwert von Druck:T mit T, so erhält man die in die 5. Spalte eingetragenen berechneten osmotischen Drucke, die gegen die gefundenen nur unbedeutende Differenzen aufweisen, wie die letzte Spalte zeigt. Es gilt deshalb zunächst der Satz: „Die osmo-

tischen Drucke der Lösungen von Zucker in Wasser sind den Konzentrationen und (absoluten) Temperaturen proportional“. Ist der Prozentgehalt einer Zuckerlösung a , die Versuchstemperatur t° , so ist ihr osmotischer Druck p nach den Messungen PFEFFERS

$$p = 0,00239 \cdot a \cdot (273 + t) \text{ Atmosphären,}$$

nach den Versuchen von FRAZER und MORSE

$$p = 0,00241 \cdot a \cdot (273 + t) \text{ Atmosphären,}$$

wobei, wie oben bemerkt, in der zweiten Formel als „Prozentgehalt“ die Gramme Zucker in 100 g Wasser (nicht Lösung!) zu setzen ist.

Die Übereinstimmung beider Formeln ist in Hinblick auf die große Schwierigkeit derartiger Messungen ganz vorzüglich.

165. Verallgemeinerungen. Wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten, mit denen direkte Messungen osmotischer Drucke verbunden sind, liegen weitere Messungsreihen an anderen als Zuckerlösungen nicht vor. Doch gibt es verschiedene Mittel, die osmotischen Drucke von Zuckerlösungen mit solchen anderer Lösungen direkt zu vergleichen, ohne überhaupt Druckmessungen auszuführen. Diese Mittel stützen sich auf den Satz, daß Lösungen mit gleichem osmotischem Druck, isosmotische Lösungen, und mit gleichem Lösungsmittel miteinander im Gleichgewicht sind, wenn sie durch eine halbdurchlässige Wand hindurch miteinander in Berührung gebracht werden, daß aber kein Gleichgewicht besteht, wenn die Lösungen nicht isosmotisch sind. In letzterem Falle tritt vielmehr Lösungsmittel aus der Lösung mit kleinerem osmotischem Druck über zu der Lösung mit größerem Druck.

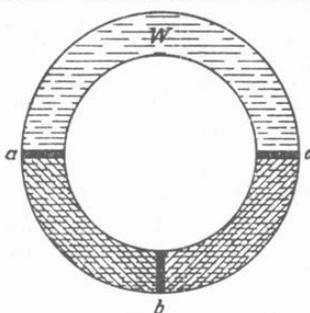


Fig. 56.

Zwei isosmotische Lösungen und das Lösungsmittel getrennt durch halbdurchlässige Wände.

Daß dies so sein muß, läßt sich leicht einsehen. Das in beistehender Figur 56 abgebildete ringförmige Gefäß sei durch die drei halbdurchlässigen Wände a , b und c in drei Teile getrennt, die der Reihe nach mit Lösung L_1 , L_2 und Wasser W ganz gefüllt seien. Wir nehmen zunächst an, L_1 und L_2 seien isosmotisch und bei a und c im Gleichgewicht mit dem Wasser. L_1 und L_2 müssen dann auch bei b miteinander im Gleichgewicht sein, so daß keine der anderen Wasser entzieht. Es ist das eine Forderung des früher bewiesenen Satzes: „Wenn ein System auf eine Weise im Gleichgewicht ist, so ist es auch auf jede andere Weise im Gleichgewicht“. Denn ginge z. B. Wasser durch b von L_1 nach L_2 über, so müßte das Wasser wieder von L_2 durch c nach W übertreten, um das dort gestörte Gleichgewicht wiederherzustellen. Dadurch wäre aber auch das Gleichgewicht bei a gestört, so daß das bei b ausgetretene Wasser durch a wieder nach L_1 hineinmüßte, und so fort ohne Ende.

Durch die Umkehrung des Satzes läßt sich weiter beweisen, daß Wasser von L_1 durch b nach L_2 übertreten muß, wenn letztere Lösung einen kleineren osmotischen Druck hat.

166. Hilfsmittel zum Aufsuchen isosmotischer Lösungen. Die Natur bietet viele sehr interessante Hilfsmittel, um isosmotische

Lösungen aufzusuchen. Tiere wie Pflanzen bieten gleich geeignete, fertige halbdurchlässige Wände von großer Vollkommenheit. Für messende Versuche und zu Demonstrationen sehr geeignet ist der Protoplasmaschlauch mancher Pflanzenzellen. Gute Präparate liefert *Tradescantia discolor Sm.* (Doldenriesche), eine aus Brasilien stammende, jetzt aber bei jedem Gärtner vorrätige und ohne Pflege leicht wuchernde Pflanze. Man hat nur die Oberhaut vom Mittelnerven der Unterseite der Blätter mit einem scharfen Federmesser abzuziehen und hat das gebrauchts-

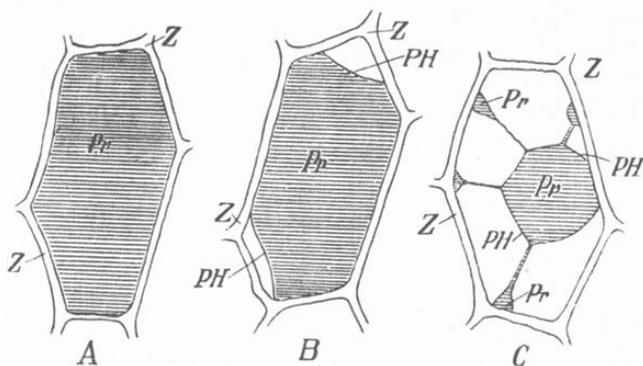


Fig. 57.

Zellen von *Tradescantia discolor Sm.*

A normal; B schwache; C starke Plasmolyse.

Z = Zellhaut. Pr = Protoplasma. PH = Plasmahaut nach H. DE VRIES (1884).

fertige Präparat. In beistehender Figur 57 ist unter A eine Zelle dieser Oberhaut abgebildet, wie sie unter dem Mikroskop bei etwa 300maliger Vergrößerung erscheint.

Die Zelle ist von der verhältnismäßig widerstandsfähigen, für Wasser und gelöste Stoffe leicht durchlässigen Zellhaut ZZ rings umgeben. Im Innern ist sie erfüllt von dem hier schraffiert gezeichneten Protoplasma Pr, einer zähflüssigen, eiweißartigen und stark wasserhaltigen Substanz. Zwischen Zellhaut und Protoplasma liegt die äußerst feine Plasmahaut PH, die für Wasser leicht, für viele gelöste Stoffe aber nicht durchlässig ist. Im wässrigen Protoplasma sind nun eine Reihe von Stoffen gelöst, so daß ihm ein bestimmter osmotischer Druck zukommt. Dieser Druck tritt in Erscheinung, wenn man die Zellen in Wasser legt. Es dringt dann Wasser durch Zellhaut und Plasmahaut in das Protoplasma ein, oft wird der dadurch erzeugte Druck so groß, daß wenig widerstandsfähige Zellen gesprengt werden. Die Botaniker bezeichnen diesen Binnendruck der Zellen als Turgor oder Zellturgor. Legt man aber die Zelle umgekehrt in Lösungen von höherem osmotischen Druck, als ihn das Protoplasma selbst besitzt, und ist die Plasmahaut für die in der äußeren Lösung gelösten Stoffe undurchdringlich, so tritt umgekehrt Wasser aus dem Protoplasma aus. Infolge der dadurch hervorgerufenen Volumverminderung löst sich die Plasmahaut von der Zellhaut ab, wie es die Zelle B an zwei Stellen zeigt. Durch den Wasseraustritt wird natürlich der osmotische Druck im Protoplasma größer, die Schrumpfung des letzteren kommt deshalb zum Stillstand, sobald der Druck außen und innen, auf beiden Seiten der Zellhaut, der gleiche geworden ist. Der in B dargestellte Zustand ist hervorgerufen durch eine Zuckerlösung, welche 75 g Zucker im Liter enthält. Es läßt

sich hiernach schätzen, daß die Plasmolyse, wie man die Schrumpfung des Protoplasmas nennt, bei einer Lösung von 70 g Zucker im Liter gerade beginnen würde. Eine solche Lösung besitzt aber nach der früher (Seite 236) mitgeteilten Tabelle einen Druck von rund 5 Atmosphären. Dies wäre demnach auch der osmotische Druck der Zellen von *Tradescantia discolor*. Natürlich ist dieser Druck etwas abhängig vom Vegetationszustande der Pflanze, Bodenbeschaffenheit, Feuchtigkeitsgehalt der Luft u. s. w.

Die Zelle C der Figur zeigt sehr weit fortgeschrittene Plasmolyse. Das Protoplasma hat sich zur Kugel zusammengezogen, die den Zusammenhang mit der Zellhaut durch einige Ausläufer gewahrt hat. Dieser Zustand wird hervorgerufen durch eine Lösung von 100 g Salpeter im Liter Wasser, die einen Druck von etwa 37 Atmosphären ausübt. Die benutzten Zellen von *Tradescantia discolor* sind deshalb für diese Versuche besonders geeignet, weil ihr Protoplasma violett gefärbt ist, so daß es sich sehr deutlich gegen die farblosen Lösungen abhebt.

Mit Hülfe der plasmolytischen Methode ist es nun sehr leicht, von verschiedenen Stoffen die Lösungen aufzusuchen, welche mit einer Zellart isosmotisch sind, also gerade keine Plasmolyse mehr bewirken. Alle diese Lösungen müssen dann, wie oben bewiesen wurde, auch untereinander isosmotisch (isotonisch) sein.

167. Isosmotische Lösungen. Aus Messungen von DE VRIES²²⁸ folgt nun, daß die folgenden Lösungen mit *Tradescantia*-Zellen isosmotisch sind:

	Stoff	Formel	g	Mol	g : Mol
1	Chlornatrium	NaCl	7,8	58,5	0,13
2	Natriumnitrat	NaNO ₃	11,3	85,1	0,133
3	Kaliumacetat	KC ₂ H ₃ O ₂	13,0	98,2	0,133
4	Kaliumnitrat	KNO ₃	13,4	101,2	0,133
5	Glyzerin	C ₃ H ₈ O ₃	20,6	92	0,224
6	Apfelsäure	C ₄ H ₆ O ₅	27,0	134	0,201
7	Weinsäure	C ₄ H ₆ O ₇	30,0	150	0,197
8	Zitronensäure	C ₆ H ₈ O ₇	38,0	192	0,197
9	Invertzucker	C ₆ H ₁₂ O ₆	38,0	180	0,213
10	Rohrzucker	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	75,0	342	0,220

Unter g sind die Gramme eingetragen, welche von den fraglichen Stoffen zum Liter gelöst werden mußten, um die Isotonie der Lösungen mit den *Tradescantia*-Zellen herzustellen. Die Stoffe sind nach steigendem g geordnet. Es fällt sofort auf, daß die Stoffe dann auch sehr nahe nach den Molgewichten geordnet sind, die in der nächsten Spalte stehen. Der Quotient g : Mol der letzten Spalte zeigt aber, daß Proportionalität beider Zahlenreihen nicht ohne weiteres besteht. Vielmehr bilden die zuerst aufgeführten vier Salze eine Gruppe für sich mit dem Verhältnis g : Mol = 0,133, und die dann folgenden 6 Nichtsalze bilden eine Gruppe, in welcher das Verhältnis den Mittelwert 0,209 hat. Die Abweichungen sind nicht größer als die recht beträchtliche Unsicherheit der Messungen.

²²⁸ Zeitschr. f. physik. Ch. 2, 415 (1888).

Es zeigt sich demnach auch hier wieder die schon mehrfach erörterte Tatsache, daß die Salze in wässriger Lösung den Nichtsalzen gegenüber eine gesetzmäßige Ausnahmestellung einnehmen. Die uns schon bekannt gewordenen Eigentümlichkeiten der Salzlösungen hatten sich so deuten lassen, daß in ihnen die Salzmolekeln in nähere Bestandteile, die Ionen, zerfallen seien, die ihrerseits in vieler Hinsicht die Rolle selbständiger Molekeln übernehmen. Auch hier reicht diese Deutung wieder hin: der zu kleine Stoffaufwand bei der Herstellung der isosmotischen Lösungen ist dadurch herbeigeführt, daß jede sich spaltende Molekel der binären Salze zwei Molekeln vertretende Ionen liefert. Die Ausnahmestellung der Salzlösungen kann uns demnach nicht verhindern, aus dem Vergleich der anderen Lösungen den Satz herzuleiten: „Isosmotische Lösungen verschiedener Stoffe enthalten diese Stoffe im Verhältnis ihrer Molekulargewichte“. Oder auch: „Isosmotische Lösungen verschiedener Stoffe haben gleiche molekulare Konzentration“, natürlich überall gleiche Temperatur vorausgesetzt. Dieser Satz ist aber das vollkommene Analogon des AVOGADRO'schen Satzes: „Gleichen Druck ausübende Gase haben gleiche molekulare Konzentration“ (bei gleicher Temperatur). Wird dieser Satz mit dem weiter oben abgeleiteten kombiniert, so ergibt sich schließlich allgemein: „Die osmotischen Drucke der Lösungen sind den molekularen Konzentrationen und der (absoluten) Temperatur proportional“.

Diese weitgehende Analogie zwischen Gasdruck und osmotischem Druck legt den Gedanken nahe, zu prüfen, ob die beiden Drucke, deren Änderungen gleichen Gesetzen unterworfen sind, nicht auch ihrem absoluten Betrage nach gleich sind.

168. Osmotische Konstante R. Zur rechnerischen Prüfung dieses Gedankens legen wir die oben mitgeteilten Messungen von H. N. MORSE und J. C. W. FRAZER an Rohrzucker als die wohl zuverlässigsten zugrunde. Es hatte sich ergeben, daß 1 g Rohrzucker in 1000 g Wasser einen osmotischen Druck von 0,0707 Atmosphären im Mittel hervorruft. 1 Mol oder 342 g Zucker in 1000 g Wasser würden demnach den Druck von $0,0707 \cdot 342 = 24,18$ Atmosphären bei $20,7^\circ$ erzeugen. In der Gasgleichung (vgl. Seite 167)

$$p \cdot v = R \cdot T$$

ist $R = 0,08207$, wenn p in Atmosphären, v in Litern ausgedrückt wird und 1 Mol des Gases vorhanden ist. Hier haben wir 1 Mol Zucker in 1 Liter Wasser bei $T = 273 + 20,7 = 293,7^\circ$, einen Druck von 24,18 Atmosphären erzeugend. Also ist zu setzen $p = 24,18$; $v = 1$; $T = 293,7$, mithin ist

$$24,18 \cdot 1 = R \cdot 293,7 \text{ oder}$$

$$R = \frac{24,18}{293,7} = 0,08231.$$

Die „osmotische Konstante“ $R = 0,08231$ (in Literatmosphären) stimmt also mit der „Gaskonstante“ $R = 0,08207$ (in gleichem Maß) vollständig überein. Daher der Satz von grundlegender Bedeutung:

„Der von einem gelösten Stoff ausgeübte osmotische Druck ist gleich dem Gasdruck, welchen der Stoff ausüben würde, wenn er bei der Versuchstemperatur im Volum des Lösungsmittels verdampft wäre“ (J. H. VAN'T HOFF).

169. Molekulargewicht gelöster Stoffe, hergeleitet aus dem osmotischen Druck der Lösungen. Man kann deshalb aus Volum (des Lösungsmittels), Temperatur, osmotischem Druck und Gewicht des Gelösten gerade so das Molgewicht des gelösten Stoffes herleiten, wie man aus Volum, Temperatur, Gasdruck und Gewicht des Vergastens das Molgewicht des Gases berechnen kann, und zwar unter Benutzung derselben Formel mit derselben Konstanten. Für Gase lautet die Formel

$$\text{Mol} = 6237,2 \frac{\text{g}}{\text{ccm}} \cdot \frac{\text{T}}{\text{p}} \quad (\text{Seite } 37),$$

worin ist g das Gewicht des Gases in Grammen, T die Temperatur (abs.), ccm das Volum in ccm , p der Druck in cm Quecksilber.

Als Beispiel wollen wir aus vorstehender Tabelle (Seite 240) den Invertzucker wählen. Seine Verbrennung gibt die Formel $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}_x$. Aus der Tatsache, daß 38,0 g des Stoffes dieselbe osmotische Wirkung ausüben wie 75,0 Rohrzucker, soll die Größe von x abgeleitet werden.

1 g Rohrzucker in 1000 ccm Wasser erzeugt 0,0707 Atmosphären Druck, 75,0 g demnach $0,0707 \cdot 75 = 5,30$ Atmosphären oder 402,8 cm Quecksilberdruck. In obige Gleichung ist demnach zu setzen $g = 38,0$; $T = 293$; $\text{ccm} = 1000$; $p = 402,8$, so daß wird

$$\text{Mol} = 6237,2 \cdot \frac{38}{1000} \cdot \frac{293}{402,8} = 172,5.$$

Hiernach muß $x = 6$ sein, denn die Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ verlangt $\text{Mol} = 150$; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ aber $\text{Mol} = 180$. In Hinblick auf die Fehlerquellen der Messung ist die Übereinstimmung des gefundenen Resultates 172,4 mit dem zu erwartenden 180 recht befriedigend. Es ist demnach hier eine erste Möglichkeit gefunden, wenigstens dem Prinzip nach die Molgewichte aller der Stoffe zu ermitteln, die in Lösung gebracht werden können, während die bis hierher besprochenen Methoden der Molgewichtsbestimmung sich lediglich auf vergasbare Stoffe bezogen.

170. Weitere Methoden zum Aufsuchen isosmotischer Lösungen. Außer den Zellen von Pflanzen sind auch tierische Zellen benutzt worden, um isosmotische Lösungen aufzusuchen, so die roten Blutkörperchen des Menschen²²⁹, Nervenzellen²³⁰ und Bakterien.²³¹ Es hat sich gezeigt, daß namentlich manche Bakterien ganz ungewöhnlich große osmotische Drucke besitzen, so besonders auch die Cholera Bazillen. Es erklärt sich hieraus ihre verhängnisvolle Fähigkeit, dem von ihnen befallenen Organismus seine Säfte zu entziehen, wie denn überhaupt der hohe osmotische Druck eine der Hauptwaffen der Bakterien im Kampfe ums Dasein zu sein scheint.

²²⁹ HAMBURGER, Z. f. physik. Ch. 6, 319 (1890) u. s. w.

²³⁰ TAMMANN, Z. f. physik. Ch. 8, 685 (1891).

²³¹ WLADIMIROFF, Z. f. physik. Ch. 7, 529 (1891).

Auf Schlierenbildung in Lösungen stützt sich ein Verfahren, das G. TAMMANN²³² zuerst zum Aufsuchen isotonischer Lösungen angewandt hat, und das sehr geeignet ist, als Vorlesungsversuch zu dienen, wenn ein Projektionsapparat angewendet wird. Bringt man mit Hilfe einer Glasröhre einen Tropfen Kaliumferrocyanatlösung in eine Kupfervitriollösung, so umgibt sich der Tropfen sofort mit einer zusammenhängenden Membran von Kupferferrocyanat. Ist nun der osmotische Druck im Innern des Tropfens größer als in der äußeren Lösung, so nimmt der Tropfen durch die Membran hindurch Wasser auf, die Lösung um den Tropfen wird dadurch konzentrierter und schwerer, es sinkt deshalb vom Tropfen aus eine „Konzentrationsschliere“ nach unten durch die Lösung, was man meist schon mit bloßem Auge gut sieht, bei schwacher Ausbildung jedoch leistet ein Schlierenapparat gute Dienste. Ist aber umgekehrt der osmotische Druck im Tropfen kleiner als in der Lösung, so nimmt letztere Wasser auf und es steigt eine „Verdünnungsschliere“ vom Tropfen durch die Lösung nach oben.

171. Der osmotische Druck in Lösungsmittelgemischen. Da der osmotische Druck lediglich von der molaren Konzentration des gelösten Stoffes abhängt, nicht aber von der Natur des Lösungsmittels, so ließ sich von vornherein als wahrscheinlich annehmen, daß er auch in Lösungsmittelgemischen dieselbe Größe zeigen würde, wie sie von den Gasgesetzen gefordert wird.²³³ Diese Forderung der theoretischen Vorstellungen ist denn auch auf indirektem Wege durch Versuche bestätigt worden.²³⁴

172. Diffusion gelöster Stoffe. In Hinblick auf die hohen Beträge, welche der osmotische Druck schon in mäßig konzentrierten Lösungen aufweist, muß es auffallend erscheinen, daß dieser Druck Konzentrationsunterschiede gelöster Stoffe in Lösungen nicht schneller zum Verschwinden bringt. Denn wenn eine normale Zuckerlösung, eine Lösung von 1 Mol Zucker im Liter, mit reinem Wasser überschichtet wird, so dringt der Zucker, wie wir sahen, mit einem Drucke von rund 24 Atmosphären (bei Zimmertemperatur) gegen das Wasser vor, und doch ist sein Vorrücken ein äußerst langsames. Es müssen deshalb diesem Vorrücken ganz enorme Reibungswiderstände entgegenstehen. Dies läßt sich aus der äußerst feinen Verteilung des gelösten Zuckers, aus seiner Zerteilung in Molekeln, verstehen, wie eine kleine Überschlagsrechnung zeigt.

Ein Mol oder 342 g Zucker bilden eine Kugel von 7,4 cm Durchmesser oder 43,3 qcm Querschnitt. Die Summe der Querschnitte aller einzelnen Zuckermolekeln ist aber vermutlich rund 10mal so groß wie die der gleichen Anzahl Wassermolekeln. Letztere hatten wir aber früher (Seite 179) zu $2,6 \cdot 10^9$ qcm berechnet. Die einzelnen Zuckermolekeln besitzen deshalb einen Gesamtquerschnitt, der $6 \cdot 10^8$ mal so groß ist als der der Zuckerkugel, aus welcher sie durch Auflösen entstanden. Die Reibung ist deshalb, dem Gesamtquerschnitt proportional, durch das Auflösen 600000000mal so groß geworden, als sie die kompakte Zucker-

²³² Wied. Ann. 34, 299 (1888).

²³³ W. NERNST, Z. f. physik. Ch. 11, 1 (1893).

²³⁴ M. ROLOFF, Z. f. physik. Ch. 11, 17 (1893).

kugel erleidet. Die Langsamkeit der Diffusion ist hieraus verständlich. Obschon das feinste Pulver immer noch ungeheure Dimensionen im Vergleich zu Molekeln besitzt, so macht sich doch schon an feinen Mineralpulvern bei der Bewegung durch Luft die Widerstandsvermehrung durch die Querschnittvergrößerung sehr bemerkbar. Während das kompakte Mineral beim freien Fall durch die Luft in einer Sekunde eine Geschwindigkeit von 980 cm annimmt, erhält es nach dem Pulverisieren unter dem Einfluß derselben Kraft nur die Geschwindigkeit von etwa 0,1 cm. Um dem Pulver die Geschwindigkeit des Steines wiederzugeben, müßte die Kraft auf den 10000fachen Betrag steigen. Da der Reibungswiderstand im Wasser sehr viel größer ist, macht sich hier der Einfluß der Verteilung noch sehr viel stärker bemerkbar. Um die Molekeln von 1 Mol (60 g) Harnstoff mit der Geschwindigkeit von 1 cm durch Wasser zu treiben, müßte eine Kraft von 2500000000 kg auf sie einwirken.²³⁵

E Die Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Molekelarten sind verschieden, und zwar wandern bei gleichem osmotischen Druck im allgemeinen die zusammengesetzten Molekeln langsamer — entsprechend ihrem größeren Querschnitt und damit verbundenen Reibungswiderstand. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit zu, bei wässrigen Lösungen um rund $\frac{1}{40}$ für jeden Grad Temperaturanstieg, ohne großen Einfluß des gelösten Stoffes — ein Zeichen, daß die veränderte Flüssigkeit des Lösungsmittels den Haupteinfluß ausübt.

173. Das Wesen des osmotischen Druckes. Die Tatsache, daß für den osmotischen Druck die Gasgesetze, einschließlich des Betrages der Konstanten, gültig gefunden wurden, legt den Gedanken nahe, daß osmotischer Druck und Gasdruck wesensgleich sind, daß also der osmotische Druck seinen Grund in der kinetischen Energie der Molekeln des gelösten Stoffes hat. Die folgende Überlegung führt zu demselben Resultat.

Weiter oben (Seite 233) ist ein Versuch angeführt worden, bei welchem Stickstoff, gemischt mit Ammoniak, durch eine nur für letzteres durchlässige Wand von einem Raume getrennt war, der nur Ammoniak enthielt. Man kann das System auffassen als Lösung von Stickstoff in Ammoniak in Berührung mit dem Lösungsmittel. Der partielle Gasdruck erscheint dann als osmotischer oder Diffusionsdruck. Erwärmt man über die kritische Temperatur des Ammoniaks, drückt so viel Ammoniak in den Raum, daß sein kritischer Druck überschritten wird, und kühlt dann wieder auf die Ausgangstemperatur ab, so hat man die gasförmige Lösung stetig in eine flüssige übergeführt, der frühere Gasdruck des Stickstoffs erscheint nunmehr nach stetigen Übergängen als osmotischer Druck, beide sind deshalb wesensgleich.

Aber osmotischer Druck und Gasdruck folgen nicht nur in großen Zügen denselben Gesetzen, sie zeigen auch dieselben feineren Eigentümlichkeiten. Für ein ideales Gas gilt

$$p \cdot v = \text{konstant},$$

das heißt, der Druck ist dem Volum umgekehrt, also der Konzentration direkt proportional. Bei den realen Gasen aber ist für v zu setzen ($v-b$), das heißt, als Raum darf man nur den Teil in Rechnung setzen,

²³⁵ Siehe OSTWALD, Lehrbuch 1, 698.

der nicht von den Gasen selbst eingenommen wird. Ganz dasselbe finden wir bei den Lösungen wieder. Der osmotische Druck ist nicht der Konzentration proportional, wenn man letztere im gewöhnlichen Sinne rechnet (das heißt Gewicht des Gelösten durch Volum der Lösung), sondern auch hier ist für v zu setzen ($v-b$), das heißt der Raum der Lösung vermindert um den vom Gelösten eingenommenen Raum. Hierfür kann man einfach das Volum des verwendeten reinen Lösungsmittels setzen, da die Volumänderungen beim Lösen verschwindend sind. Die folgenden Messungen von MORSE und FRAZER (l. c.) zeigen die Notwendigkeit dieser Berechnungsweise:

Osmotischer Druck von Zuckerlösungen.

Nr.	Gramm Zucker in		Osm. Dr. Atmosph.	Druck Zucker
	1000 g Wasser	1000 ccm Lsg.		
1	17,11	16,93	1,23	0,0726
2	34,22	33,52	2,52	752
3	68,44	65,70	4,75	723
4	85,56	81,30	6,04	743
5	102,67	96,61	7,19	744
6	136,89	126,4	9,45	748
7	171,11	155,0	11,98	774
8	205,33	182,7	14,23	779
9	239,55	209,2	17,09	817
10	273,78	234,6	19,30	823
11	308,00	259,5	21,82	841
12	342,22	283,27	24,42	862

Die Tabelle enthält dieselben Messungen, die schon auf Seite 236 mitgeteilt wurden. In die erste Spalte sind wieder die Gramme Zucker eingetragen, die in 1000 g Wasser gelöst wurden. Mit Hilfe der schon in der ersten Tabelle aufgeführten Volumgewichte der so entstandenen Lösungen ist daraus berechnet, wieviel Zucker in 1000 ccm dieser Lösungen vorhanden ist. Die zweite Spalte der Tabelle, welche die so erhaltenen Zahlen enthält, gibt also die Konzentration der Lösungen in der in der Chemie in Hinblick auf die Titrimethoden gebräuchlichsten Weise an, die räumliche Konzentration. In der nächsten Spalte sind wieder die von diesen Lösungen ausgeübten osmotischen Drucke aufgeführt, und die letzte Spalte bringt das Verhältnis Druck : Zucker im Liter, das Verhältnis osmotischer Druck : räumlicher Konzentration.

Dieses Verhältnis ist für die ersten 6 Lösungen nicht weniger gut konstant als in der Tabelle auf Seite 236, die Ungenauigkeit der Messungen sind eben zu groß, um bei diesen verdünnteren Lösungen schon zu entscheiden, welcher Berechnungsweise wohl der Vorzug gebührt. Der prozentische Unterschied beider Berechnungsarten nimmt ja mit der Konzentration zu, bei der ersten Lösung ist er verschwindend (17,11 und 16,93 g, Differenz 0,18 g oder 1%) bei der 6. Lösung fängt er erst an, die Versuchsfehler deutlich zu überschreiten (136,89 und 124,4 g, Differenz 12,5 g oder 9%). Bei den dann folgenden konzentrierteren Lösungen zeigt sich aber die Überlegenheit der ersten Berechnungsweise ganz schlagend. Es unterliegt also gar keinem Zweifel, daß bei der Berechnung des osmotischen Druckes als Volum das Volum der Lösung zu setzen ist, vermindert um das Eigenvolum des gelösten Stoffes, gerade so wie bei der Berechnung des Gas-

druckes als Volum das Volum des Gases zu setzen ist, vermindert um das Eigenvolum der Gasmolekeln. Dem leeren Volum bei den Gasen entspricht demnach bei den Lösungen das Volum des Lösungsmittels.

In der folgenden Tabelle ist nun nochmals nebeneinandergestellt unter gef. der bei den behandelten Zuckerlösungen wirklich gefundene osmotische Druck, und unter ber. der Gasdruck, welcher sich berechnet, wenn man die abgewogenen Zuckermengen bei den Versuchstemperaturen in 1000 ccm vergast denkt:

Osmotischer Druck von Zuckerlösungen.

Nr.	Osm Dr. gef.	Atmosph. ber.	Differenz in	
			Atmosph.	%
1	1,23	1,21	+ 0,02	+ 1,7
2	2,52	2,41	+ 0,11	+ 4,5
3	4,75	4,85	- 0,10	- 2,1
4	6,04	6,08	- 0,04	- 0,7
5	7,19	7,22	- 0,03	- 0,4
6	9,45	9,61	- 0,16	- 1,7
7	11,98	12,10	- 0,12	- 1,0
8	14,23	14,54	- 0,31	- 2,1
9	17,09	16,87	+ 0,22	+ 1,3
10	19,30	19,15	+ 0,15	+ 0,8
11	21,82	21,81	+ 0,01	+ 0,0
12	24,42	24,39	+ 0,03	+ 0,1

Die beiden letzten Spalten zeigen, daß sowohl die absoluten wie die prozentischen Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten Werten innerhalb der Versuchsfehler liegen, und gerade bei den konzentriertesten Lösungen sind die Differenzen besonders klein.

174. Dampfdrucke von Lösungen. Man wußte schon seit mehr als 100 Jahren, daß Salzlösungen höhere Siedetemperaturen haben als Wasser, oder, mit anderen Worten, daß diese Lösungen bei 100° einen niedrigeren Dampfdruck haben als Wasser. Später wurde dann erkannt, daß ganz allgemein die Dampfdrucke von Flüssigkeiten durch Auflösen anderer Stoffe kleiner werden. Es ergaben sich zunächst²³⁶ die folgenden Gesetze: „die Dampfdruckverminderung ist der Menge des gelösten Stoffes proportional“ und: „bei verschiedenen Temperaturen zeigt eine Lösung ein konstantes Verhältnis von Dampfdruckverminderung zum Dampfdruck des Lösungsmittels“.

In den älteren Arbeiten²³⁷ traten diese Gesetzmäßigkeiten vielfach nicht ungetrübt zutage, weil ausnahmslos — zwar erklärlich, aber wenig glücklich — mit wässrigen Salzlösungen gearbeitet wurde, bei welchen aber die Ionenspaltung Komplikationen hervorruft, welche damals noch gar nicht übersehen werden konnten, heute auch nur teilweise. Es war deshalb ein großer Fortschritt, daß zuerst RAOULT²³⁸ die Untersuchungen anderer Lösungen in Angriff nahm.

²³⁶ VON BABO (1846) und WÜLLNER (1856 Dissertation).

²³⁷ WÜLLNER, Pogg. Ann. 103, 529 (1858); 105, 85 (1858); 110, 564 (1860). TAMMANN, Wied. Ann. 24, 523 (1885); EMDEN, ebenda 31, 145 (1887).

²³⁸ Compt. Rend. 103, 1125 (1886).

Die Messungen an Lösungen in Äthyläther zwischen 0° und 20° ergaben alsbald, daß das v. BABO'sche Gesetz Bestätigung fand, denn das Verhältnis $\frac{p_0 - p_1}{p_0}$ erwies sich als konstant. p_0 ist der Dampfdruck des reinen Äthers, p_1 derjenige der ätherischen Lösung, $p_0 - p_1$ demnach die Dampfdruckverminderung und $\frac{p_0 - p_1}{p_0}$ die relative Dampfdruckverminderung. Das v. BABO'sche Gesetz läßt sich hiernach in folgender Form aussprechen:

„Die relative Dampfdruckverminderung $\frac{p_0 - p_1}{p_0}$ ist von der Temperatur unabhängig“.

Auch der WÜLLNER'sche Satz fand seine Bestätigung:

„Die Dampfdruckverminderung einer Lösung, $p_0 - p_1$, ist der Menge g des gelösten Stoffes proportional, $\frac{p_0 - p_1}{g} = \text{konst.}$ “.

Vergleicht man weiter die Wirkung, welche verschiedene Stoffe beim Lösen in einer Flüssigkeit auf deren Dampfdruck ausüben, so ergibt sich der sehr bemerkenswerte RAOULT'sche Satz:

„Die relative Dampfdruckverminderung, welche ein Lösungsmittel durch Auflösen fremder Stoffe erleidet, ist der molekularen Konzentration der gelösten Stoffe proportional“.

Es ist also $\frac{p_0 - p_1}{p_0} : \frac{g}{M} = \text{konst.}$, wenn g die Gramme des Stoffes vom Molgewicht M ist, die in 100 g Äther gelöst sind. Die folgende Zusammenstellung zeigt, wie weit das Gesetz gültig ist:

Gelöster Stoff:	Mol	$\frac{p_0 - p_1}{p_0} : \frac{g}{M}$
Cyanamid CN_2H_2	42	0,74
Cyansäure CNOH	43	0,70
Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93	0,71
Benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	106	0,72
Benzoësäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	122	0,71
Caprylalkohol $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$	130	0,73
Terpentinöl $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0,71
Methylsalicylat $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{CH}_3$	152	0,71
Trichloressigsäure $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$	163,5	0,71
(Antimonchlorür SbCl_3)	228,5	0,67)
Perchloräthan C_2Cl_6	237	0,71
Äthylquecksilber $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	258	0,69
Methylazocuminat $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$	382	0,68

im Mittel $K = 0,71$.

Die gelösten Stoffe sind nach steigendem Molgewicht geordnet. Obwohl das Mol sich vom ersten bis zum letzten Stoffe fast verzehnfacht, und obwohl die Stoffe ihrer chemischen Natur nach die denkbar größten Verschiedenheiten aufweisen, so zeigt doch der Ausdruck $\frac{p_0 - p_1}{p_0} : \frac{g}{M}$ die molekulare Dampfdruckverminderung, eine recht bemerkenswerte Konstanz. Der Mittelwert ist $K = 0,71$, doch ist bei dessen Bildung die unsicher erscheinende Messung mit dem schwer zu behandelnden Antimonchlorür unberücksichtigt geblieben. Es läßt sich also der Satz aussprechen:

„Die molekulare Dampfdruckverminderung des Äthers ist

$$0,71: \frac{p_0 - p_1}{p_0} : \frac{g}{M} = 0,71''.$$

175. Molekulargewichtsbestimmungen aus dem Dampfdrucke von Lösungen. Vorstehender Satz ergibt sofort die Möglichkeit, die Molekulargewichte aller Stoffe, die in Äther löslich sind, aus einer Dampfdruckmessung ihrer ätherischen Lösung herzuleiten, aus der Formel

$$M = 0,71 \cdot \frac{p_0}{p_0 - p_1} \cdot g \text{ (für 100 g Äther),}$$

welche sich aus obiger durch einfache Umformung ergibt, und in welcher, wie angegeben, bedeutet:

M das gesuchte Molekulargewicht;

0,71 die Konstante für 100 g Äther;

p_0 der Dampfdruck des reinen Äthers

p_1 der Dampfdruck der ätherischen Lösung

g die gelöste Stoffmenge in Grammen.

Sind nicht 100 g Äther verwendet, sondern L Gramm, so ist für 0,71 zu setzen $0,71 \cdot \frac{100}{L}$, da die Dampfdruckverminderung der verwandten Äthermenge umgekehrt proportional ist. Es wird dann

$$M = 0,71 \cdot \frac{100}{L} \cdot \frac{p_0}{p_0 - p_1} \cdot g \text{ (für L Gramm Äther).}$$

Die Brauchbarkeit der Methode mag an einem Beispiel gezeigt werden.

18,837 g Terpentinöl erniedrigten bei 21,8° den Dampfdruck von 114,29 g Äther von 47,23 cm auf 43,07 cm, also ist

$$\begin{aligned} M &= 0,71 \cdot \frac{100}{114,29} \cdot \frac{47,23}{47,23 - 43,07} \cdot 18,837 \\ &= 132,9. \end{aligned}$$

Die Formel $C_{10}H_8$ verlangt $M = 136$. Die von RAOULT ausgeführte Bestimmung hat demnach, wie sehr zahlreiche andere, ein ausgezeichnetes Resultat ergeben. Bedenkt man, daß eine außerordentlich große Zahl von Stoffen, deren Molekulargewicht nicht aus der Dampfdruckverminderung abgeleitet werden kann (weil sie nicht vergasbar sind), in Äther löslich ist, und daß die Bestimmung der Dampfdruckverminderung einer solchen Lösung nicht gerade schwierig ist, so erkennt man, wie wichtig die Methode für die Feststellung der Formel neuer Stoffe sein könnte — wenn nicht sehr bald nach ihrer Entdeckung noch weit bequemere und allgemeinere Methoden aufgefunden worden wären.

176. Die Dampfdruckverminderung und der Molenbruch von Lösungen. Während das soeben besprochene erste RAOULT'sche Dampfdruckverminderungsgesetz nur die Lösungen verschiedener Stoffe in dem nämlichen Lösungsmittel betrifft, gelang es demselben Forscher bald, ein zweites Dampfdruckgesetz aufzustellen, das alle Lösungen, ohne Rücksicht auf die Natur der gelösten Stoffe und der Lösungsmittel, umfaßt. Dieser Satz lautet in kürzester Fassung:

„Die relative Dampfdruckverminderung ist gleich dem Molenbruch des gelösten Stoffes:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{n}{N + n} \text{ „}$$

wenn bedeutet

$\frac{p_0 - p_1}{p_0}$ die relative Dampfdruckverminderung wie oben,

n die Mole Gelöstes

N die Mole Lösungsmittel } in der Lösung.

Da es sich hier zunächst nur immer um verdünnte Lösungen handelt, das heißt um Lösungen, bei welchen die eine Molekelart die andere an Zahl sehr übertrifft, so wird man nicht im Zweifel sein, welchen Stoff man als Gelöstes, welchen als Lösungsmittel zu behandeln hat.

Den Ausdruck $\frac{n}{N + n}$, das ist die Zahl n der gelösten Mole zur Zahl $N + n$ aller Mole in der Lösung, heißt kurz „der Molenbruch des gelösten Stoffes“, wie analog $\frac{N}{N + n}$ „der Molenbruch des Lösungsmittels“ ist.

Die Gleichung

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{n}{N + n}$$

läßt sich umformen in

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{N}{N + n},$$

oder in Worten:

„Der relative Dampfdruck einer Lösung $\frac{p_1}{p_0}$ ist gleich dem Molenbruch $\frac{N}{N + n}$ des Lösungsmittels“.

Diese Formel dehnt nun die Möglichkeit, Molekulargewichte zu bestimmen, auf alle die Stoffe aus, die in irgendeiner Flüssigkeit löslich sind, von welcher man die Molekulargröße (in Dampfform) und den Dampfdruck kennt oder messen kann. Die Zahl dieser Stoffe ist aber ganz ungeheuer groß im Vergleich zu der Zahl derjenigen, die als gut verdampfbar der Molekulargewichtsbestimmung in früheren Jahrzehnten lediglich zugänglich waren.

Als Beleg für die beiden Ausdrücke

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{N}{N + n} \quad \text{und} \quad \frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{n}{N + n}$$

seien die folgenden Messungen RAOULT'S²³⁸ angeführt, welche den Geltungsbereich der Gesetze ohne weiteres erkennen lassen:

1. Lösungen von Terpentinöl in Äther (bei 16,2°).

% Gehalt der Lsg.	$\frac{n}{N + n}$	$\frac{p_0 - p_1}{p_0}$	$\frac{n}{N + n} : \frac{p_0 - p_1}{p_0}$
10,0	0,059	0,060	0,98
20,2	0,121	0,119	1,02
35,9	0,234	0,219	1,07
50,9	0,355	0,324	1,09
62,8	0,479	0,438	1,09
76,8	0,645	0,579	1,11.

²³⁸ Zeitschr. f. physik. Ch. 2, 361 ff. (1888).

2. Lösungen von Nitrobenzol in Äther (bei 16°).

% Gehalt der Lsg.	$\frac{n}{N+n}$	$\frac{p_0 - p_1}{p_0}$	$\frac{n}{N+n} : \frac{p_0 - p_1}{p_0}$
9,6	0,060	0,055	1,09
26,7	0,179	0,142	1,26
47,2	0,355	0,256	1,39
65,4	0,532	0,380	1,40
80,9	0,759	0,556	1,37
88,5	0,840	0,645	1,30.

3. Lösungen von Methylsalicylat in Äther (bei 14,1°).

% Gehalt der Lsg.	$\frac{n}{N+n}$	$\frac{p_0 - p_1}{p_0}$	$\frac{n}{N+n} : \frac{p_0 - p_1}{p_0}$
2,26	0,011	0,004	2,75
4,20	0,021	0,007	3,00
9,4	0,048	0,040	1,20
17,3	0,092	0,086	1,07
26,8	0,151	0,130	1,16
38,6	0,232	0,189	1,23
66,4	0,490	0,400	1,23
87,3	0,770	0,639	1,21
91,4	0,850	0,708	1,20.

4. Lösungen von Äthylbenzoat in Äther (bei 11,7°).

% Gehalt der Lsg.	$\frac{n}{N+n}$	$\frac{p_0 - p_1}{p_0}$	$\frac{n}{N+n} : \frac{p_0 - p_1}{p_0}$
9,4	0,049	0,051	0,96
17,7	0,096	0,091	1,06
43,0	0,271	0,248	1,09
69,6	0,530	0,471	1,13
86,2	0,755	0,700	1,08
97,1	0,944	0,876	1,08.

Wie man beim Durchmustern der Reihen sieht, ist die Forderung des oben aufgestellten Satzes, daß die relative Dampfdruckverminderung dem Molenbruch des gelösten Stoffes gleich sein soll, $\frac{p_0 - p_1}{p_1} = \frac{n}{N+n}$, nirgends ganz erfüllt, aber für die verdünnteren Lösungen ist die Übereinstimmung meist leidlich. Fast ausnahmslos findet man den Molenbruch größer als die relative Dampfdruckverminderung. Daß auch die konzentriertesten Lösungen, in denen das „Lösungsmittel“ Äther nur noch 3% (!) der ganzen Lösung ausmacht, dem Gesetz noch einigermaßen gehorchen, ist höchst bemerkenswert. Auch sind die Abweichungen des Verhältnisses $\frac{n}{N+n} : \frac{p_0 - p_1}{p_0}$ keineswegs regellos, wie die letzte Spalte der Zahlenreihen bequem übersehen läßt. Hierauf ist später noch zurückzukommen.

Als Durchschnitt sehr vieler Beobachtungen hat sich ergeben, daß ist (nach **RAOULT**)

$$\text{für das Lösungsmittel: } \frac{p_0 - p_1}{p_0} : \frac{n}{N + n}$$

Äther	0,96
Aceton	1,01
Wasser	1,02
Methylalkohol	1,03
Jodmethyl	1,05
Schwefelkohlenstoff	1,05
Tetrachlormethan	1,05
Amylen	1,06
Benzol	1,06
Phosphorchlorür	1,08
Chloroform	1,09
Bromäthyl	1,09

Mittel 1,047.

Da diese Lösungsmittel den verschiedensten Kategorien der chemischen Verbindungen angehören, so kann ausgesprochen werden, daß der **RAOULT**'sche Satz eine umfassende Bestätigung erfahren hat.

In den bis hierher erörterten Fällen ist nur der Dampfdruck des Lösungsmittels in Betracht gekommen, während die gelösten Stoffe keine nachweisbaren oder doch so kleine Dampfdrucke besaßen, daß sie vernachlässigt werden konnten. An späterer Stelle wird gezeigt werden, daß der Satz auch da seine Gültigkeit behält, wo der „gelöste“ Stoff reichlich, ja vorherrschend mit verdampft, doch sind dann die Teildrucke des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes getrennt zu behandeln.

177. Dampfdruckverminderung und osmotischer Druck. Zwischen Dampfdruckverminderung und osmotischem Druck besteht eine äußerst einfache Beziehung. Um diese aufzufinden, benutzen wir folgende Vor-

richtung: In Figur 58 befindet sich unter einer zunächst luftleeren Glocke das Lösungsmittel L. In dieses sind zwei Röhren eingetaucht, welche ganz dicht unter dem oberen Ende durch zwei halbdurchlässige Wände w verschlossen sind. Unter w sind die Röhren mit dem Lösungsmittel L angefüllt, während die halbdurchlässigen Wände selbst mit ein wenig von zwei verschiedenen konzentrierten Lösungen l_1 und l_2 irgendeines nicht flüchtigen Stoffes überdeckt sind. Durch Heben oder Senken lassen sich nun die Röhren in eine solche Stellung bringen, daß sich Lösungen und Lösungsmittel an den halbdurchlässigen Wänden im Gleichgewicht

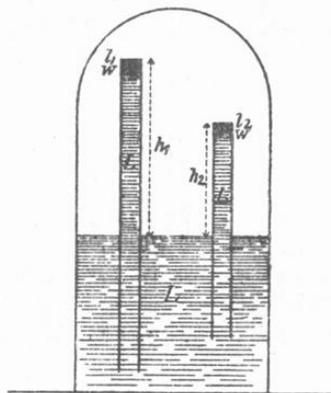


Fig. 58.

Dampfdrucke von Lösungsmittel L und verschiedenen konzentrierten Lösungen l_1 und l_2 .

befinden, daß also der osmotische Druck gerade durch den Zug der Flüssigkeitssäulen in den Röhren aufgehoben wird. Die osmotischen Drucke o_1 und o_2 müssen sich deshalb verhalten wie die Höhen der Flüssigkeitssäulen h_1 und h_2 .

Da Lösungen und Lösungsmittel an den halbdurchlässigen Wänden im Gleichgewicht sind, so müssen sie es notwendig auch durch den Dampfraum hindurch sein; denn „wenn ein System auf eine Weise im Gleichgewicht ist, so ist es auch auf jede Weise im Gleichgewicht“. Die Dampfdrucke der Lösungen müssen demnach kleiner sein als der Dampfdruck des Lösungsmittels um den Druck der Dampfsäulen von der Höhe h_1 resp. h_2 (vergl. Seite 181). Also verhalten sich auch die Dampfdruckverminderungen $p_0 - p_1$ resp. $p_0 - p_2$ wie die Höhen h_1 und h_2 , so daß wir haben

$$\begin{aligned} o_1 : o_2 &= h_1 : h_2 \text{ und} \\ (p_0 - p_1) : (p_0 - p_2) &= h_1 : h_2, \text{ also} \\ (p_0 - p_1) : (p_0 - p_2) &= o_1 : o_2. \end{aligned}$$

Die Dampfdruckverminderungen verschieden konzentrierter Lösungen sind hiernach den osmotischen Drucken dieser Lösungen proportional. Zur Prüfung können die an Zuckerlösungen angestellten Messungen dienen. DIETERICI hat bei 0° an Zuckerlösungen die folgenden Dampfdruckverminderungen $p_0 - p_1$ gemessen.

Osmotischer Druck und Dampfdruckverminderung
bei Zuckerlösungen.

Zucker in 1000 g H ₂ O	$p_0 - p_1$ cm Hg	$\frac{\text{Zucker}}{p_0 - p_1}$	Vol.-Gew. D	$\frac{\text{Zucker}}{p_0 - p_1} \cdot D$
39,7	0,0008	496	1,015	504
87,2	0,0020	436	1,037	452
173,1	0,0041	422	1,062	448
338,9	0,0087	390	1,110	432
682	0,0181	377	1,186	447

In die erste Spalte sind die Zuckermengen eingetragen, die in 1000 g Wasser gelöst wurden, die zweite Spalte gibt die von DIETERICI gemessenen Dampfdruckverminderungen an. Da die osmotischen Drucke der Lösungen nach MORSE und FRAZER den Zuckermengen der Spalte 1 proportional sind, so ist das Verhältnis osmotischer Druck : Dampfdruckverminderung dem Verhältnis Zucker : Dampfdruckverminderung proportional. Letzteres Verhältnis ist in die dritte Spalte eingetragen. Das Verhältnis ist jedoch nicht konstant, nimmt vielmehr mit der Konzentration stark ab. Multipliziert man jedoch diese Verhältniszahlen mit den Volumgewichten der Lösungen D, so ist die Konstanz der resultierenden Zahlen vorhanden. Daß die erste Zahl etwas aus der Reihe fällt, ist in Hinblick darauf ganz verständlich, daß die Messung der äußerst kleinen Dampfdruckverminderung $p_0 - p_1 = 0,0008$ cm Quecksilber natürlich verhältnismäßig sehr unsicher ist.

178. Molekulargewichtsbestimmung aus der relativen Dampfdruckverminderung einer Lösung. Wie oben schon gezeigt wurde, ist

der Satz: „Die relative Dampfdruckverminderung einer Lösung, $\frac{p_0 - p_1}{p_0}$, ist gleich dem Molenbruch des gelösten Stoffes in der Lösung $\frac{n}{N+n}$:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{n}{N+n}$$

geeignet, Molekulargewichte gelöster Stoffe zu bestimmen.

Ist M das Mol des Lösungsmittels und G seine Menge in Grammen, so ist $N = \frac{G}{M}$;

ist m das gesuchte Mol des gelösten Stoffes und g seine Menge in Grammen, so ist $n = \frac{g}{m}$;

setzt man diese Ausdrücke in vorstehende Gleichung ein, so ist

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{g : m}{(G : M) + (g : m)} \text{ oder umgeformt}$$

$$\frac{p_0 - p_1}{p_1} = \frac{g : m}{G : M} \text{ oder}$$

$$\frac{g}{m} = \frac{p_0 - p_1}{p_1} \cdot \frac{G}{M}, \text{ woraus}$$

$$m = g \cdot \frac{p_1}{p_0 - p_1} \cdot \frac{M}{G}$$

In Worten: „Das Molekulargewicht m des gelösten Stoffes ist gleich dem gelösten Gewicht desselben g , multipliziert mit dem Dampfdruck der entstandenen Lösung p_1 und dem Molgewicht des Lösungsmittels M , dividiert durch die Dampfdruckverminderung $p_0 - p_1$, und durch das Gewicht des Lösungsmittels G “.

Beispielsweise fand DIETERICI, daß Wasser bei 0° den Dampfdruck 0,4620 cm besitzt, eine Lösung von 8,66 g Rohrzucker in 50 g Wasser aber 0,4579 cm. Nach obiger Gleichung ist demnach das Molgewicht des Rohrzuckers

$$m = 8,66 \cdot \frac{0,4579}{0,4620 - 0,4579} \cdot \frac{18,01}{50} = 348;$$

die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ verlangt $m = 342$, also eine sehr gute Übereinstimmung. Doch ist es natürlich ganz außerordentlich schwierig, so kleine Dampfdrucke mit der erforderlichen Genauigkeit zu messen. Es ist überhaupt im allgemeinen schwieriger, zu bestimmen, welche verschiedenen Drucke Lösung und Lösungsmittel bei konstanter, gegebener Temperatur ausüben, als zu bestimmen, bei welchen verschiedenen Temperaturen Lösung und Lösungsmittel einen konstanten, gegebenen Druck ausüben; oder, mit anderen Worten, bei welchen verschiedenen Temperaturen Lösung und Lösungsmittel sieden, wenn man nämlich als den konstanten, gegebenen Druck den gerade herrschenden Atmosphärendruck wählt. Es kommt also darauf an, die Dampfdruck- durch Siedepunktsbestimmungen zu ersetzen. Daß das Verhältnis der Dampfdrucke von Lösung und Lösungsmittel von der Temperatur unabhängig ist, ist früher schon dargelegt worden (S. 247). E

179. Dampfdrucke der Amalgame und Molgewichte der Metalle. Unter allen Lösungen nehmen die Lösungen von Metallen in Quecksilber, die sogenannten Amalgame, eine ganz besondere Stellung ein. Sie sind deshalb von großer Bedeutung, weil Metalle nur in Metallen ohne chemische Umsetzungen auflöslich sind, so daß derartige Lösungen studiert werden müssen, um Aufschluß über das Mol gelöster Metalle zu erhalten. Da nur an wenig Metallen Dampfdruckbestimmungen ausführbar sind — bei der Mehrzahl liegt der Siedepunkt zu hoch —, ist das Studium ihrer Lösungen der einzige Weg, um über ihre Molekulargewichte Aufschluß zu erhalten.

Aus den Dampfdruckverminderungen zahlreicher Amalgame hat sich nun ergeben²³⁹, daß alle typischen Metalle in Quecksilberlösung mit den Atomgewichten übereinstimmende Molgewichte besitzen. Es ist dies in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß auch die verdampfbaren Metalle Dampfdrücken zeigen, aus denen hervorgeht, daß ihre Molekeln einatomig sind. Hier mögen die folgenden Zahlen, die allerdings wenig genau sind, als Beleg angeführt werden.

Metall	Atomgew.	Mol gef.
Li	7,03	7,1
Na	23,05	15 bis 22
Mg	24,36	22 „ 24
Al	27,10	33 „ 37
K	39,15	29 „ 30
Ca	40,13	19
Mn	55,0	55,5
Zn	65,40	65 bis 70
Ga	70,0	69,7
Ag	107,93	112
Cd	112,4	100 bis 104
Sn	119,0	118 „ 150
Sb	120,2	136 „ 301
Ba	137,43	76
Au	197,2	207 bis 208
Tl	204,1	164 „ 198
Pb	206,9	200 „ 250
Bi	208,5	214 „ 232.

Daß für Calcium und Baryum Werte gefunden sind, die nur dem halben Atomgewicht entsprechen, ist ohne Zweifel auf Versuchsfehler zurückzuführen. Vermutlich waren diese Metalle sehr unrein. Aluminium und Zinn scheinen schon zur Bildung von zweiatomigen Molekeln zu neigen, was in Hinblick auf den chemischen Charakter dieser Metalle verständlich wäre. Bei dem Antimon aber ist die Bildung komplexer Molekeln evident und in voller Übereinstimmung mit der Dampfdrucke und dem chemischen Verhalten dieses Bindegliedes zwischen Metallen und Metalloiden.

180. Die Siedepunktserhöhung von Lösungen. Der Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Siedepunkt von Lösungen ist leicht zu übersehen. In beistehender Figur 59 seien l_0 , l_1 und l_2 die Dampfdrucklinien des Lösungsmittels L_0 sowie der beiden Lösungen L_1 und

²⁴⁰ W. RAMSAY, Journ. Chem. Soc. 1889, 521.

L_2 . Sie werden von der Ordinate des Atmosphärendruckes (76 cm) in a, b und c geschnitten, so daß t_0 , t_1 und t_2 die Siedetemperaturen des Lösungsmittels L_0 sowie der Lösungen L_1 und L_2 sind. $a b = t_1 - t_0$ und $a c = t_2 - t_0$ sind dann die Siedepunktserhöhungen der Lösungen L_1 und L_2 .

Die entsprechenden Dampfdrucke bei t_0^0 sind a , d und e , die Dampfdruckvermindierungen also $a d = p_0 - p_1$ und $a e = p_0 - p_2$.

Nun sind die Dampfdruckkurven l_0, l_1, l_2 zwar, wie wir früher sahen, gebogene Linien, doch können die kurzen

Strecken derselben, welche hier in Betracht kommen, ohne nennenswerten Fehler als gerade, parallele Linien behandelt werden. Aus der Ähnlichkeit der Dreiecke $a b d$ und $a c e$ folgt deshalb, daß sich verhält
 $a b : a c = a d : a e$

oder

$$t_1 - t_0 : t_2 - t_0 = p_0 - p_1 : p_0 - p_2$$

in Worten:

„Die Siedepunktserhöhungen verschieden konzentrierter Lösungen verhalten sich wie die Dampfdruckerniedrigungen dieser Lösungen“.

Als Belegzahlen für diesen Satz seien Messungen an Lösungen von Lithiumchlorid angeführt.²⁴⁰

Dampfdruckverminderung und Siedepunktserhöhung von Lithiumchloridlösungen.

Gramm LiCl in 100 g H ₂ O	$p_0 - p$ cm Hg	$t - t_0$ Grade C	$\frac{p_0 - p}{t - t_0}$
4,27	2,57	1,22	2,11
8,24	5,48	2,41	2,27
13,63	9,97	4,45	2,24
16,70	13,03	5,77	2,26
26,15	22,66	10,83	2,10
35,29	32,83	15,19	2,16
43,64	40,51	20,76	1,95
50,95	46,61	25,63	1,82
63,09	53,06	33,73	1,57
70,73	56,81	38,45	1,48
96,46	63,98	50,58	1,23

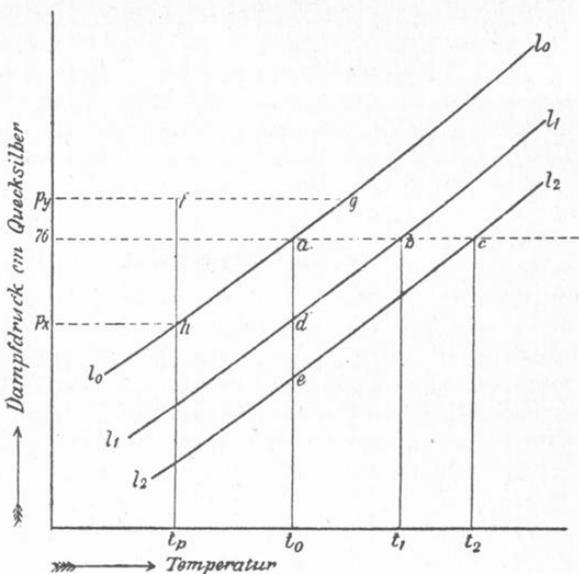


Fig. 59.

Siedepunkte von Lösungsmittel und Lösungen.
Siedepunktserhöhung.

²⁴⁰ Das Zahlenmaterial ist den „Physikalisch-Chemischen Tabellen“ von LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER (3. Aufl.) entnommen.

In der ersten Spalte finden sich die Salzmenge, welche in 100 g Wasser gelöst wurden. Die letzte Lösung ist also fast fünfzigprozentig. Die zweite Spalte führt die bei 100° gemessenen Dampfdruckvermindernngen auf, die dritte Spalte die Siedepunktserhöhungen bei 76 cm Druck.

Wie die letzte Spalte zeigt, ist das Verhältnis Dampfdruckverminderung : Siedepunktserhöhung ziemlich konstant bis zu der Lösung, welche schon 35 g Salz auf 100 g Wasser enthält. Daß bei den noch konzentrierteren Lösungen die Konstanz verschwindet, ist nicht verwunderlich, da ja Dampfdruckverminderung und Siedepunktserhöhung hier unter zu verschiedenen Verhältnissen bei sehr verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Für nicht allzu konzentrierte Lösungen aber trifft der Satz immer sehr gut zu, wie sich an einem sehr umfangreichen Versuchsmaterial ergeben hat. Man kann deshalb für jede Lösung aus der gemessenen Siedepunktserhöhung die dazugehörige Dampfdruckverminderung berechnen, wenn man nur für eine Lösung dieses Verhältnis kennt, also z. B. das Verhältnis $a : b : a d$. Es genügt aber auch, die Siedetemperaturen des Lösungsmittels (oder einer Lösung) bei zwei beliebigen Barometerständen p_x und p_y zu kennen, denn infolge der Ähnlichkeit der Dreiecke fgh und abd verhält sich die Barometerstandsdifferenz fh zur Siedepunktdifferenz fg wie die Dampfdruckerniedrigung $a d$ zur Siedepunktserhöhung ab . Es ist $ad = ab \cdot \frac{fh}{fg}$. Das für jedes Lösungsmittel in der Nähe des Siedepunktes konstante Verhältnis $fh : fg =$ Dampfdruckänderung : Temperaturänderung kann nun aber für die gebräuchlichen Lösungsmittel vorhandenen Messungen entnommen werden, wo aber solche Messungen noch nicht vorliegen, genügt es, den Siedepunkt des Lösungsmittels bei zwei verschiedenen Barometerständen zu bestimmen. Setzt man dieses für jedes Lösungsmittel konstante Verhältnis $fh : fg = k$, so ist

$$ad = ab \cdot k$$

Dampfdruckverminderung = $k \cdot$ Siedepunktserhöhung.

An einem Beispiel²⁴¹ mag gezeigt werden, wie man nun aus Siedepunktserhöhungen von Lösungen die Molekulargewichte der gelösten Stoffe herleiten kann.

Der Siedepunkt von 100 g Äther, die beim Barometerstand von 76 cm kochten, erhöhte sich durch Auflösen von 2,129 g Resorcin um 0,399°. Nach REGNAULT siedet Äther unter 63,63 cm Druck bei 30,0°, unter 90,96 cm bei 40,0°. Der Druckänderung 90,96—63,63 = 27,33 cm entspricht demnach eine Temperaturänderung von 40,0°—30,0° = 10,0°, so daß für Äther ist die Konstante $k = 27,33 : 10 = 2,733$. Für die beobachtete Siedepunktserhöhung von 0,399° ist demnach zu setzen eine Dampfdruckerniedrigung von $0,399 \cdot 2,733 = 1,091$ cm. Das Mol des Resorcins ist dann nach der Formel (Seite 253)

$$m = g \cdot \frac{p_1}{p_0 - p_1} \cdot \frac{M}{G}$$

$$= 2,129 \cdot \frac{74,909}{1,091} \cdot \frac{74,1}{100} = 108,2$$

$$[p_1 = p_0 - (p_0 - p_1) = 76 - 1,091 = 74,909; M = 74,1].$$

²⁴¹ E. BECKMANN, Z. f. physik. Ch. 4, 542 (1889).

Die Formel des Resorcins, $C_6H_4(OH)_2$, verlangt, in genauer Übereinstimmung mit obigem Versuch, $m = 110$.

Die Berechnung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung läßt sich nun noch sehr vereinfachen. Der Dampfdruck der Lösung p_1 ist beim Arbeiten unter Atmosphärendruck bei verdünnteren Lösungen, um die es sich in der Praxis nur handelt, immer nahe 76 cm. Die Dampfdruckverminderung $p_0 - p_1$ ist nach obigem gleich der Siedepunktserhöhung Δ multipliziert mit dem Faktor k , demnach für Äther $\Delta \cdot 2,733$. M ist für Äther 74,1. Also ist für Äther als Lösungsmittel

$$m = g \cdot \frac{76}{\Delta \cdot 2,733} \cdot \frac{74,1}{G}.$$

Die immer wiederkehrenden Zahlen 76, 74,1 und 2,733 kann man nun zu dem für Äther als Lösungsmittel charakteristischen Faktor $K = 2060$ zusammenfassen, so daß wird

$$m = \frac{K}{\Delta} \cdot \frac{g}{G}.$$

Es ist dann weiter nicht nötig, die Konstante K eines Lösungsmittels aus den hier benutzten Grundlagen herzuleiten, man wird sie vielmehr für die Praxis lieber rein empirisch ermitteln. Es geschieht dies dadurch, daß man in dem Lösungsmittel, dessen Konstante man ermitteln möchte, einen Stoff löst, über dessen Molekulargewicht in der Lösung seinem ganzen sonstigen Verhalten nach gar kein Zweifel besteht. Es ist dann in der Gleichung

$$m = \frac{K}{\Delta} \cdot \frac{g}{G}$$

alles bekannt, resp. bestimmbar, außer K , so daß dieses berechenbar ist. Folgendes Beispiel zeige die Berechnung:

Der Siedepunkt von 35,31 g Chloroform wurde durch 2,025 g Azobenzol, $M = 182,1$, um $1,134^\circ$ erhöht. Es ist also

$$182,1 = \frac{K}{1,134} \cdot \frac{2,025}{35,31} \text{ oder}$$

$$K = \frac{182,1 \cdot 1,134 \cdot 35,31}{2,025} = 3600.$$

Man wird sich natürlich bei der Bestimmung einer derartigen Konstanten nicht auf einen Versuch beschränken, sondern wird Versuche mit verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen gelösten Stoffen anstellen und aus den Resultaten das Mittel nehmen.

Es sind nun die Konstanten K vieler Lösungsmittel bestimmt worden, so daß man aus ihrer Zahl leicht ein geeignetes auswählen kann, wenn es sich darum handelt, das Molekulargewicht eines neu dargestellten Stoffes nach der Siedemethode zu bestimmen. Für die wichtigsten Lösungsmittel sind hier neben den Siedepunkten die Konstanten K aufgeführt, denen zur größeren Bequemlichkeit gleich die Logarithmen beige geschrieben sind.²⁴²

²⁴² Aus F. W. KÜSTER, Logarithmische Rechentafel für Chemiker, 6. Auflage, Seite 43.

Konstanten zur Mol-Bestimmung durch Siedepunktserhöhung.

Lösungsmittel	Siedep.	K	log K
Aceton	56,5	1800	25527
Äthyläther	35	2110	32428
Alkohol	78,3	1150	06070
Anilin	183	3200	50515
Benzol	80,5	2600	41497
Chloroform	61	3600	55630
Eisessig	118	2530	40312
Methylalkohol	66	930	96848
Schwefelkohlenstoff	47	2350	37107
Wasser	100	20	71600.

181. Ausführung der Molbestimmung nach der Siedemethode.²⁴³

Wie aus den oben mitgeteilten Beispielen ersichtlich ist, ist es erforderlich, bei der Ausführung einer Molbestimmung nach der Siedemethode die Siedepunktserhöhung mit einer Genauigkeit von einigen Milligraden (1 Milligrad = $\frac{1}{1000}$ Grad Celsius) zu bestimmen, da die Erhöhung Δ meist nur einige Dezigrade beträgt und das Mol bis auf einige Prozente richtig gefunden werden soll.

Zur Ausführung der Methode bedarf man demnach zunächst eines Thermometers, das in Centigrade (1 Centigrad = $\frac{1}{100}$ Grad Celsius) geteilt ist, so daß die Milligrade noch zu schätzen sind. Da ein solches Thermometer nun aber auch bei den verschiedensten Temperaturen — bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel — anwendbar sein soll, so hat man Thermometer verwendet, bei welchen die Quecksilberfüllung nach Bedarf verändert werden kann, so daß das Ende des Quecksilberfadens trotz wechselnder Arbeitstemperatur doch immer auf die verhältnismäßig kurze, nur 5° umfassende Skala eingestellt werden kann.



$\frac{1}{2}$ nat. Gr.

Fig. 60.

Vorratsgefäß des
BECKMANN'schen
Thermometers.

Derartige Thermometer waren in verschiedener Ausführung schon im Gebrauch gewesen. Die jetzt ganz allgemein benutzte Ausführung rührt von E. BECKMANN her. Die Kapillare des BECKMANN'schen Thermometers ist am oberen Ende umgebogen und in ein Quecksilberreservoir erweitert, wie es die beistehende Figur 60 in natürlicher Größe zeigt. Will man nun das Thermometer bei t^0 und steigender Temperatur (wie bei der Siedepunktserhöhung) benutzen, so erhitzt man es auf etwa $t + 6^0$, worauf man das in das Quecksilberreservoir ausgetretene Quecksilber durch Aufstoßen des Thermometers von der Kapillare los-trennt. Läßt man dann die Temperatur auf t^0 fallen, so wird das Quecksilber etwas über dem mit 0^0 bezeichneten Anfangspunkt der 5° umfassenden Skala eintreten.

Hat man fallende Temperaturen zu erwarten, so trennt man das überschüssige Quecksilber bei $t + 1$ bis $t + 2^0$ los, worauf es bei t^0 zwischen 4^0 und 5^0 der Skala eintreten wird.

Aus vorstehenden Angaben geht hervor, daß man für Messungen bei den verschiedensten Temperaturen mit dem

²⁴³ OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen, S. 301 ff.; ferner E. BECKMANN, Z. f. physik. Ch. 15, 661; 18, 492; 21, 245; 40, 129; 44, 161. W. LANDSBERGER, Z. f. anorg. Ch. 17, 422 (1898).

BECKMANN-Thermometer zwar stets dieselbe Gradskala, aber wechselnde Quecksilbermengen benutzt. Das Thermometer kann deshalb im allgemeinen keine richtigen Quecksilbergrade angeben, da ein Quecksilbergrad definiert ist als der hundertste Teil der Ausdehnung, die eine konstante Quecksilbermenge beim Erwärmen von 0 auf 100° erfährt. Wenn also die Skala so abgemessen ist, daß das Thermometer mit der Füllung, welche es bei 0° C. auf den Nullpunkt der Teilung einstehen läßt, von 0° bis 5° richtige Celsiusgrade zeigt, so wird es, wenn es von 100° auf 101° erwärmt wird, weniger als eine Temperatursteigerung von 1° anzeigen, da es jetzt eine geringere Quecksilberfüllung besitzt, die geringere Füllung aber eine geringere Volumzunahme zeigt als die ursprüngliche Füllung. Oder, was dasselbe ist, die geringere Füllung bei 100° muß man um mehr als 1° erwärmen, nämlich um 1,037°, damit das Thermometer eine Temperatursteigerung von 1° anzeigt. Der Betrag der Mißweisung ist demnach schon bei 100° sehr beträchtlich, fast 4%, und darf deshalb nicht vernachlässigt werden. Ebenso wenig darf man unberücksichtigt lassen, ob der Faden des Thermometers beim Versuch eintaucht oder, wie es meist der Fall ist, herausragt. Man hat deshalb eine Korrektionstabelle für BECKMANN-Thermometer berechnet, welche die Angaben des Thermometers auf wahre Grade der Wasserstoffskala reduziert²⁴⁴:

Wert eines Grades des Beckmannthermometers
in wahren Graden der Wasserstoffskala

bei Temperatur von	Faden ganz herausragend	Faden ganz eingetaucht
— 35° bis — 30°	0,982	0,981
± 0° „ + 5°	1,000	1,002
20° „ 25°	1,009	1,009
45° „ 50°	1,020	1,016
95° „ 100°	1,037	1,026
145° „ 150°	1,050	1,032
195° „ 200°	1,058	1,033
245° „ 250°	1,060	1,029

Jedes neue BECKMANN-Thermometer ist natürlich noch individuell auf seine Zuverlässigkeit zu prüfen, das heißt, seine Kapillare ist zu kalibrieren und es ist zu prüfen, ob die Gradteilung der Quecksilberfüllung entspricht. Es geschieht dies durch Vergleich mit einem Normalthermometer. Man füllt das BECKMANN-Thermometer so, daß es bei etwa 20° C. auf Null einsteht. Nun vergleicht man, wieviel Grade Temperaturveränderung beide Thermometer anzeigen, wenn man die Temperatur um etwa 5° steigen läßt. Das Normalthermometer sei beispielsweise von 19,954° auf 25,002°, also um 5,048° gestiegen, das BECKMANN-Thermometer parallel von 0,137° auf 5,092° oder um 4,955°. Einem BECKMANN-Grad entsprechen demnach $5,048 : 4,955 = 1,019^{\circ}$, während ihm nach der Tabelle nur 1,009° entsprechen sollen. Das Thermometer zeigt demnach pro Grad 0,010° zu wenig an, bei seinem Gebrauch ist deshalb den Angaben vorstehender Tabelle stets 0,01° hinzuzufügen.

²⁴⁴ GRÜTZMACHER, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 16, 202 (1896).

Bei der Bestimmung einer Siedepunktserhöhung genügt es nun aber keineswegs, ein empfindliches und richtiges Thermometer zu verwenden, noch wichtiger ist es, für richtige Einstellung der wirklichen Siedetemperatur Sorge zu tragen — eine Aufgabe, die weit schwieriger ist, als es zunächst erscheinen mag. Denn einerseits muß die Lösung durch beständige Wärmezufuhr in ununterbrochenem Sieden erhalten werden, andererseits muß die Wärmezufuhr so bemessen werden, daß Überhitzung, wenn auch nur lokale, ausgeschlossen wird. Bei ungeeigneter Versuchsanordnung kann die Überhitzung größer ausfallen als die wirkliche Siedepunktserhöhung.

Um mit einer gleichmäßig geringen, lokale Überhitzung vermeidenden Wärmezufuhr auszukommen, ist vor allen Dingen Sorge zu tragen, daß die Siedegefäße an den nicht geheizten Flächen möglichst gegen Wärmeverlust geschützt werden. Man erreicht dies in einfachster und meist völlig genügender Weise dadurch, daß man die Siedegefäße zur Anheizung direkt auf eine durch Bunsenflamme entsprechend erhitze, dicke Asbestplatte stellt, alle Teile außer dem Boden aber ganz dick, mehrere Zentimeter dick, mit Watte umwickelt. Als Sicherung gegen das Anbrennen der Watte umgibt man letztere noch mit einer mehrfachen Lage von Asbestpapier.

Im übrigen sind sehr geeignete Apparate von BECKMANN in vielfach wechselnder Ausführung beschrieben worden (l. c.). Einer derselben ist in beistehender Figur abgebildet.

Das Siedegefäß A hat die Gestalt eines großen Reagensglases. Durch den Boden ist ein 1 mm dicker und einige Millimeter langer Platindraht hindurchgeschmolzen, an welchem sich infolge seiner guten Wärmeleitung die Dampfblasen besonders leicht entwickeln. Das Gefäß ist mehrere Zentimeter hoch mit böhmischen Granaten oder Glasperlen angefüllt. In den Zwischenräumen dieser Füllmasse bleiben Dampfblasen und überhitzte Flüssigkeitsteilchen genügend lange miteinander in Berührung, um miteinander ins Gleichgewicht zu kommen, so daß die wahre Siedetemperatur zum Vorschein kommt. Die Anbringung des BECKMANN-Thermometers und des Rückflußkühlers K_1 zeigt die Figur. Dem Stutzen für den Rückflußkühler gegenüber wird zweckmäßig noch ein zweiter, etwas längerer Stutzen angebracht, durch den das Lösungsmittel und die zu lösenden Stoffe eingeführt werden können.

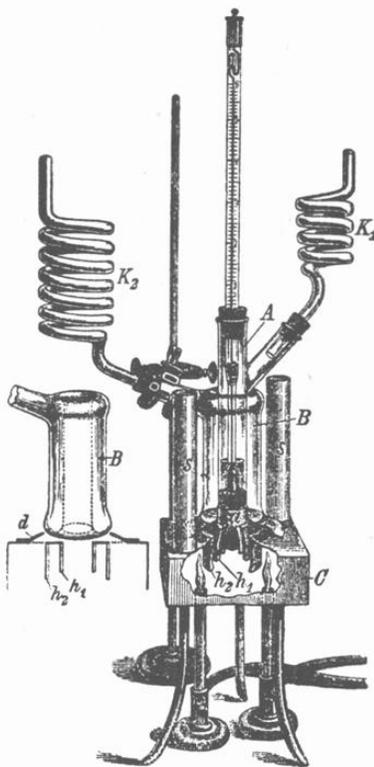


Fig. 61.

Apparat zur Molbestimmung durch Siedepunktserhöhung.

Das Siedegefaß ist von dem eigentümlich gestalteten Hohlzylinder B umgeben, in welchem dasselbe Lösungsmittel zum Sieden am Rückflußkühler K₂ gebracht wird, so daß das Siedegefaß sich in einer Temperatur befindet, die dem Siedepunkt seines Inhaltes möglichst entspricht und ganz konstant ist. Eine zweckentsprechende Leitung und Verteilung der Heizgase wird durch einen besonders gestalteten Heizkasten C mit den Abzügen s s erreicht.

Bezüglich der bei den Bestimmungen innezuhaltenden Vorsichtsmaßregeln muß auf die oben zitierte Literatur verwiesen werden. Dies gilt auch bezüglich der LANDSBERGER'schen Apparatur. E

182. Dampfdruckerhöhung von Lösungen durch osmotische Pressung. Wie eine einfache Überlegung zeigt, muß die Dampfdruckverminderung, welche eine Flüssigkeit durch Auflösen eines Stoffes in ihr erleidet, gerade wieder aufgehoben werden durch die Dampfdruckvermehrung, welche die Flüssigkeit erfährt durch eine Pressung, welche gleich dem osmotischen Druck der entstandenen Lösung ist.

In dem in beistehender Figur 62 abgebildeten ringförmigen Gefäß sei die Lösung L eingeschlossen zwischen die beiden halbdurchlässigen Wände d d und f f. Der übrige Teil des Ringes ist teils von der Flüssigkeit F (dem Lösungsmittel), teils von ihrem Dampf D erfüllt. Die Wand d d ist nur durchlässig für den Dampf D, die Wand f f nur für die Flüssigkeit F. Bei f f herrscht Gleichgewicht, wenn L unter einem Druck steht, der gleich dem osmotischen Druck der Lösung ist. Dann muß nach dem öfters zitierten Satze auch bei d d Gleichgewicht herrschen, das heißt, der Dampfdruck der Lösung muß hier gleich dem Dampfdruck der freien Flüssigkeit F sein, da ja L und F durch d d und D hindurch bezüglich des Dampfes in freiem Austausch stehen. L wird aber gegen d d gepreßt durch den hydrostatischen Druck, der sich an f f ausbildet, und der gleich dem osmotischen Druck ist. Die durch den osmotischen Druck hervorgerufene Pressung hebt also die Dampfdruckverminderung gerade auf, welche das Lösungsmittel durch Auflösen fremder Stoffe erlitten hat.

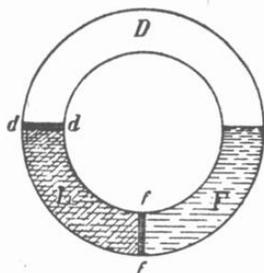


Fig. 62.
Dampfdruckerhöhung von Lösungen durch osmotische Pressung.

An einem Beispiel mag geprüft werden, wie diese Beziehung sich an der Erfahrung bestätigt.

Weiter oben (Seite 183) ist hergeleitet worden, daß eine Pressung von 13,27 Atmosphären den Dampfdruck des Wassers um 1 % vermehrt.

Nach den mehrfach erwähnten Messungen von MORSE und FRAZER übt eine Lösung, welche 1 Mol Zucker in 1000 ccm Wasser enthält, einen osmotischen Druck, eine Pressung von 24,42 Atmosphären aus, der Dampfdruck der Lösung müßte demnach um $\frac{24,42}{13,27} = 1,84\%$ kleiner sein als B
der des Wassers. Nach sehr sorgfältigen Messungen²⁴⁵ aber ist der Druck

²⁴⁵ DIETERICI, Wied. Ann. 62, 616 (1897).

einer solchen Zuckerlösung tatsächlich um $\frac{4,620-4,533}{4,620} = 1,88\%$ kleiner als der des Wassers. Die Übereinstimmung ist vollständig.

183. Gefrierpunkte von Lösungen. Die Erscheinung, daß die Kristallisationstemperaturen von Flüssigkeiten durch das Auflösen von fremden Stoffen in ihnen erniedrigt werden, ist schon sehr lange bekannt. Es ist das eine verständliche Folge der Augenfälligkeit der Erscheinung, die namentlich in dem Beispiel Wasser-Kochsalz jedermann geläufig ist. Aber auch die quantitativen Beziehungen wurden schon verhältnismäßig sehr früh erkannt, denn bereits im Jahre 1788 konnte BLAGDEN²⁴⁶ aus seinen sehr sorgfältigen Messungen zwei Sätze von grundlegender Bedeutung herleiten:

1. Die Gefrierpunktserniedrigungen verschieden konzentrierter Lösungen eines Stoffes in einer Flüssigkeit sind der Konzentration der Lösungen proportional;

2. Werden mehrere Stoffe in einer Flüssigkeit gelöst, so ist die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung gleich der Summe der Erniedrigungen, welche jeder Stoff für sich allein hervorgerufen haben würde.

BLAGDEN beobachtete auch schon Abweichungen von diesen Gesetzen nach beiden Richtungen hin, doch reichten die Kenntnisse seiner Zeit nicht aus, das Gesetzmäßige der Abweichungen zu erkennen.

BLAGDEN's Arbeiten wurden gänzlich vergessen und erst 1871 wieder ausgegraben. Inzwischen hatte RÜDORFF (seit 1861) die BLAGDEN'schen Gesetze neu aufgefunden. Trotz sehr zahlreicher Einzeluntersuchungen war er nicht über sie hinausgekommen, da manche seiner zunächst sehr wertvoll erscheinenden Resultate (Nachweis von Hydraten in Lösung) bei Nachprüfungen sich nicht bestätigten. Einen Fortschritt bedeuteten erst die Arbeiten von COPPET (1871 und 1872), aus welchen sich der Satz ergibt:

Äquimolekulare Lösungen verwandter Salze in Wasser haben gleiche Gefrierpunkte.

Äquimolekulare Lösungen sind solche, bei welchen sich die Mengen der in gleichem Volum gelösten Stoffe verhalten wie der letzteren Molegewichte. Als Beleg für den COPPET'schen Satz seien hier einige Zahlen mitgeteilt. Als „molekulare Erniedrigung“ ist, wie üblich, die Erniedrigung aufgeführt, welche 1 Mol gelöster Substanz in 100 g Lösungsmittel erzeugen würde.

Gelöster Stoff	Molekulare Erniedrigung
KCl	33,6
KBr	34,8
KJ	35,2
NaCl	35,1
NH ₄ Cl	34,8
BaCl ₂	48,6
SrCl ₂	51,1
CaCl ₂	49,9

²⁴⁶ Phil. trans. 78, 277 (1788).

Gelöster Stoff	Molekulare Erniedrigung
KNO_3	27,0
NaNO_3	26,4
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	15,3
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	15,8
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	18,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	17,6.

Daß all diese zum Teil sehr sorgfältigen und ausgedehnten Untersuchungen die tatsächlich vorhandenen, im höchsten Grade umfassenden und einfachen Gesetzmäßigkeiten des behandelten Gegenstandes nicht zutage förderten, ist dem unglücklichen Umstande zuzuschreiben, daß sich die gesamten Forscher lediglich mit wässrigen Salzlösungen beschäftigten. Wenn dies auch die am leichtesten zugänglichen und die für den Chemiker wichtigsten Lösungen von allen sind, so sind sie doch, wie wir schon wiederholt gesehen haben, nicht geeignet, wo es sich darum handelt, einfache Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, weil diese Lösungen infolge des teilweisen Zerfalles der Salze in Ionen höchst komplizierte Gebilde sind. Auch hier war es, gerade wie bei dem Studium der Dampfdrucke und Siedepunkte der Lösungen, F. M. RAOULT²⁴⁷, der den undankbaren Versuchsobjekten den Rücken wandte und den glücklichen Griff tat, Nichtsalze, organische Stoffe, in das Bereich seiner Untersuchungen zu ziehen.

Als zunächst wässrige Lösungen organischer Stoffe (Nichtsalze) untersucht wurden, ergaben sich alle molekularen Gefrierpunktserniedrigungen nahe beieinander liegend, um 18,5° herum (berechnet pro Mol gelösten Stoffes in 100 g Wasser). Ebenso lagen die zahlreichen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen, welche gefunden wurden, als Benzol als Lösungsmittel diente, ausnahmslos zwischen 48,6 und 51,8°. Ferner wurden die folgenden Mittelwerte gefunden: Essigsäure 39°; Ameisensäure 27,7°; Nitrobenzol 70,7°; Äthylenbromid 118°.

Die Ergebnisse von RAOULT führen deshalb dazu, den ersten Satz von BLAGDEN (Seite 262) und den Satz von COPPET zusammenzufassen in den Satz:

„Die Gefrierpunktserniedrigungen, welche gelöste Stoffe in Lösungsmitteln hervorrufen, sind den molekularen Konzentrationen der Lösungen proportional und für jedes Lösungsmittel eine charakteristische Zahl“.

Als Beleg seien zunächst einige Messungen an wässrigen Lösungen angeführt.²⁴⁸

	Mole in 1000 g H_2O	Gefr.-P.-E. Δ	$\frac{\Delta}{\text{Mole}} \cdot 10$
1. Quecksilberchlorid	0,0187	0,033	18°
	0,0452	0,083	18°
	0,0924	0,168	18°

²⁴⁷ Compt. rend. 94, 1517; 95, 188; 1030 (1882).

²⁴⁸ Nach den „Physikalisch-chemischen Tabellen“.

	Mole in 1000 g H ₂ O	Gefr.-P.-E. △	$\frac{\Delta}{\text{Mole}} \cdot 10$
2. Wasserstoffsperoxyd	0,0370	0,069	19 ^o
	0,0991	0,200	20,2 ^o
	0,2140	0,434	20,3 ^o
	0,4339	0,805	18,6 ^o
	0,9605	1,860	19,4 ^o
3. Borsäure	0,0661	0,129	20 ^o
	0,1651	0,318	19,3 ^o
	0,2500	0,489	19,6 ^o
4. Essigsäure	0,0100	0,0196	19,6 ^o
	0,0951	0,1811	19,0 ^o
	0,2763	0,5140	18,6 ^o
	0,5139	0,9378	18,3 ^o
	1,159	2,088	18,0 ^o
5. Äthylalkohol	0,0100	0,0181	18,1 ^o
	0,0705	0,1307	18,5 ^o
	0,2024	0,3707	18,3 ^o
	0,5252	0,9645	18,3 ^o
	1,0891	1,9900	18,3 ^o
	3,901	7,49	19,2 ^o
6. Methylacetat	18,76	33,9	18,1 ^o
	0,309	0,566	18,3 ^o
7. Mannit	0,972	1,794	18,5 ^o
	1,708	3,123	18,3 ^o
	0,0100	0,0185	18,5 ^o
8. Harnstoff	0,2061	0,3807	18,5 ^o
	0,5323	0,9835	18,5 ^o
	0,00107	0,00198	18,5 ^o
9. Phenol	0,00414	0,00767	18,5 ^o
	0,01869	0,03464	18,5 ^o
	0,01835	0,0343	18,7 ^o
	0,04420	0,0812	18,4 ^o

Für einige Lösungen in Benzol wurden die folgenden Resultate gefunden:²⁴⁹

	Mole in 1000 g C ₆ H ₆	Gefr.-P.-E. △	$\frac{\Delta}{\text{Mole}} \cdot 10$
1. Epichlorhydrin	0,0346	0,172	49,7
	0,1157	0,588	50,8
	0,2573	1,300	50,8
	0,4692	2,300	49,0
2. Acetylaceton	0,025	0,118	47,2
	0,067	0,345	51,5
	0,160	0,812	50,8
	0,306	1,542	50,4
	0,514	2,542	49,4
	0,695	3,370	48,5

²⁴⁹ K. AUWERS, Z. f. phys. Ch. 12, 692 (1893).

Ebenso für Lösungen in Essigsäure:²⁵⁰

	Mole in 1000 g C ₂ H ₄ O ₂	Gefr.-P.-E. Δ	$\frac{\Delta}{\text{Mole}} \cdot 10$
1. Propylacetat	0,800	2,99	37,8
	1,775	6,33	35,7
	2,787	9,555	34,3
	3,759	12,37	32,9
	4,282	13,77	32,2
2. Phenol	1,282	4,505	35,1
	2,493	8,435	33,8
	3,656	11,90	32,6

Durchmustert man die obigen Zahlenreihen, so zeigt sich, daß die Erniedrigungen, welche ein Mol gelöster Substanz in je 100 g der Lösungsmittel hervorruft, die „molekularen Gefrierpunktserniedrigungen“, in der Tat für die verschiedensten Stoffe in Wasser einander gleich sind, durchschnittlich gleich 18,5°. Ebenso zeigen Benzol und Essigsäure charakteristische Werte, doch zeigt sich bei letzterem Lösungsmittel, wo absichtlich auch sehr konzentrierte Lösungen gewählt wurden, daß sich diese Zahlen mit der Konzentration zuweilen auch stark ändern können. Die charakteristischen Werte werden stets bei den verdünntesten Lösungen erhalten.

Dividiert man diese Zahlen (die noch durch neuere ergänzt sind) durch die Molgewichte der Lösungsmittel, so erhält man eine merkwürdige Beziehung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Lösungsmittel	Mol. Ern.	Mol	Verhältn.
Äthylbromid	118	188	0,628
Ameisensäure	27,7	46	0,600
Benzol	51	78	0,654
Bromoform	144	253	0,569
Essigsäure	39	60	0,650
Naphtalin	69	128	0,539
Nitrobenzol	70,7	123	0,575
Phenanthren	120	178	0,674
Phenol	72	94	0,766
Phosphoroxchlorid	69	153	0,450
Wasser	18,5	18	1,028
Zinnbromid	280	439	0,638.

Obwohl die angeführten Lösungsmittel den verschiedensten Kategorien chemischer Verbindungen angehören und obwohl ihre Molekulargewichte mehr als im Verhältnis von 1:20 verschieden sind, so ist doch das Verhältnis von molekularer Erniedrigung und Molgewicht, wie die letzte Spalte zeigt, nur wenig veränderlich. RAOULT glaubte deshalb, als noch weniger Zahlenmaterial vorlag, den Satz aussprechen zu dürfen, daß die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung, die 1 Mol Gelöstes auf 100 Mole Lösungsmittel enthalte, 0,62° betrage. Wenn derselbe auch nicht aufrechterhalten werden konnte, wie schon obige Zahlen zeigen, so ist er doch immerhin ein Näherungssatz.

²⁵⁰ R. ABEKG, Z. f. phys. Ch. 15, 232 (1894).

184. Gefrierpunktserniedrigung durch mehrere gelöste Stoffe. Es läßt sich voraussetzen, daß sich beim Auflösen mehrerer Stoffe in einem Lösungsmittel die Einwirkung der einzelnen auf den Gefrierpunkt des letzteren addieren wird. Zahlreiche Versuche haben diese Voraussetzung als nahe zutreffend ergeben, wie die folgenden Zahlen²⁵¹ zeigen:

Gefrierpunkte gemischter Lösungen:
Aceton und Äthylalkohol.

Mole auf 1000 g H ₂ O		Erniedrigung	
Aceton	Alkohol	gef.	ber.
1,078	1,190	4,13°	4,06
1,152	2,545	6,92	6,77
1,237	4,10	10,45	10,11
1,335	5,90	14,69	14,29
2,337	1,290	6,55	6,41
2,514	2,776	9,92	9,57
2,716	4,50	13,85	13,53
3,826	1,408	9,36	9,11
4,144	3,05	13,12	12,81
5,62	1,55	12,34	12,22

Die Tabelle gibt zunächst an, wieviel Aceton und Äthylalkohol in Molen in 1000 g Wasser gelöst waren. Unter „Erniedrigung gef.“ ist die experimentell gefundene Erniedrigung angegeben, unter „Erniedrigung berechnet“ die Erniedrigung, welche zu erwarten gewesen wäre, wenn sich die Wirkung der beiden gelösten Stoffe, wie sie sich in den einzelnen Lösungen zeigt, in den gemischten Lösungen einfach addiert hätte. Die gemeinsame Wirkung ist also in allen Fällen etwas größer als die Summe der Einzelwirkungen. Die Abweichungen sind aber prozentisch unbedeutend, 1 bis 3 %, namentlich in Hinblick darauf, daß alle Lösungen konzentriert sind, die konzentrierteren Lösungen aber auch bei nur einem gelösten Stoffe oft Abweichungen von derselben Größenordnung zeigen.

Werden verschiedene Salze oder Nichtsalze und Salze zugleich gelöst, so zeigen sich mehr oder weniger große Abweichungen vom Summationsgesetz der Gefrierpunktserniedrigungen, was sich daraus erklärt, daß Ionenspaltung und Komplexbildung gelöster Salze durch mitgelöste Stoffe in mannigfaltigster Weise variiert werden.

185. Gefrierpunktserniedrigung und Dampfdruckverminderung. Vorstehend hat sich gezeigt, daß sowohl die Gefrierpunktserniedrigung als auch die Dampfdruckverminderung von Lösungen der Menge des gelösten Stoffes proportional ist. Es ist deshalb zu erwarten, daß sich ein einfacher Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen auffinden läßt. Die folgende Betrachtungsweise ergibt denn in der Tat diesen Zusammenhang unmittelbar.

Es ist zunächst zu beachten, daß beim Gefrieren nicht gesättigter Lösungen das Lösungsmittel meist im reinen Zustande auskristallisiert. Dies

²⁵¹ R. ABEGG, Z. f. physik. Ch. 15, 257 (1894).

ist leicht zu beobachten, wenn man z. B. Wasser, das mit etwas Kaliumpermanganat gefärbt ist, in einem großen Reagensglas gefrieren läßt, das senkrecht in einer Kältemischung steht. Es scheidet sich dann ein Zylinder von farblosem Eis ab, in dessen Achse schließlich eine konzentrierte, ganz dunkel gefärbte Lösung des Salzes übrig bleibt. Man kann auch stark verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren kristallisieren lassen und die Kristalle durch starkes Zentrifugieren von der Mutterlauge trennen. In der Schmelze der Kristalle läßt sich keine Schwefelsäure nachweisen, es ist also reines Eis auskristallisiert.

Bei der Gefriertemperatur einer Lösung ist also letztere mit „Eis“ im Gleichgewicht, wenn unter „Eis“ ganz allgemein das auskristallisierte Lösungsmittel verstanden wird. Lösung und Eis müssen demnach bei der Gefriertemperatur der Lösung gleichen Dampfdruck haben. In beistehender Figur 63 sei

$l_0 l_0$ die Dampfdruckkurve des flüssigen Lösungsmittels, $l_1 l_1$ und $l_2 l_2$ die Dampfdruckkurven zweier Lösungen L_1 und L_2 . Ist t_0 die Gefriertemperatur des Lösungsmittels, so muß, wie wir früher (Seite 192) sahen, die Dampfdruckkurve des Eises die Kurve $l_0 l_0$ über t_0 , in a , treffen, bei tieferen Temperaturen aber unterhalb $l_0 l_0$ liegen, also etwa wie $e a$ verlaufen.

Die Eisdampfdruckkurve $e a$ schneidet die

Lösungsdampfdruckkurve $l_1 l_1$ und $l_2 l_2$ in b und c über t_1 und t_2 , also sind t_1 und t_2 die Gefriertemperaturen der Lösungen L_1 und L_2 .

Da es sich hier nur um kurze Strecken der Dampfdruckkurven handelt, können wir dieselben ohne merklichen Fehler als gerade Linien behandeln, von welchen $l_0 l_0$, $l_1 l_1$ und $l_2 l_2$ parallel sind. Es ist dann wegen der Ähnlichkeit der betreffenden Dreiecke

$$a d : a f = b d : c f,$$

ferner auch

$$b d : c f = t_0 t_1 : t_0 t_2.$$

$a d$ und $a f$ sind aber die Dampfdruckverminderungen der Lösungen L_1 und L_2 , $t_0 t_1$ und $t_0 t_2$ ihre Gefrierpunktserniedrigungen. Folglich ergibt sich aus obiger Gleichung der Satz:

„Die Dampfdruckverminderungen verschieden konzentrierter Lösungen sind ihren Gefrierpunktserniedrigungen proportional“, oder: „Das Verhältnis von Dampfdruckverminderung und Gefrierpunktserniedrigung ist konstant“.

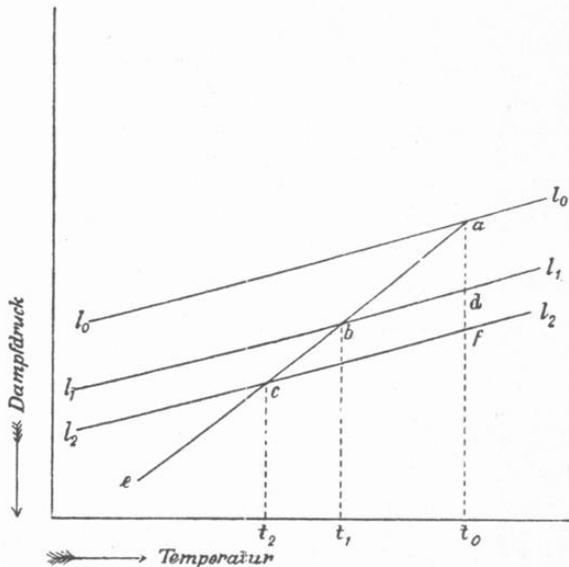


Fig. 63.

Gefrierpunktserniedrigung und Dampfdruckverminderung.

$$\frac{p_0 - p_1}{t_0 - t_1} = \text{konst.}$$

Als Beleg für diese Beziehung seien die folgenden Messungen angeführt.

**Dampfdruckverminderung und Gefrierpunktserniedrigung
von Zuckerlösungen.**

Zucker in 1000 g Wasser	$p_0 - p_1$ bei 0°	$t_0 - t_1$	$\frac{p_0 - p_1}{t_0 - t_1}$
39,7	0,0008	0,217	369
87,2	0,0020	0,483	414
173,1	0,0041	0,982	418
338,9	0,0087	2,058	423
682,0	0,0181	4,374	414

Die erste Spalte enthält die in 1000 g Wasser gelösten Gramme Rohrzucker, die zweite Spalte verzeichnet die schon mehrfach angeführten Dampfdruckverminderungen, welche DIETERICI an diesen Lösungen bei 0° beobachtete, die dritte Spalte endlich bringt die Gefrierpunktserniedrigungen, welche durch Interpolieren aus den Messungen von H. N. MORSE und J. C. W. FRAZER²⁵² gewonnen sind.

Wie die letzte Spalte zeigt, weist das Verhältnis Dampfdruckverminderung : Gefrierpunktserniedrigung, $\frac{p_0 - p_1}{t_0 - t_1}$, in der Tat eine ausgezeichnete Konstanz auf. Die kleine Abweichung der ersten Zahl ist eine Folge der relativ sehr großen Unsicherheit in der Bestimmung des äußerst kleinen Wertes $p_0 - p_1 = 0,0008$ cm Quecksilber. Erhöht man diesen Wert um 10%, also auf 0,00088 cm, so bekommt obige Verhältniszahl den normalen Wert 416, dann wird auch in der Tabelle (Seite 252) der Ausdruck $\frac{\text{Zucker}}{p_0 - p_1} \cdot D = 454$, also vollständig normal. Durch vorstehende Zahlen ist demnach die Proportionalität von Dampfdruckverminderung und Gefrierpunktserniedrigung erwiesen.

186. Anomale Gefrierpunktserniedrigung durch Ausfrieren unreinen Eises. Wenn sich beim Gefrieren einer Lösung nicht reines „Eis“ ausscheidet, vielmehr ein Teil des gelösten Stoffes mit in das Eis übergeht, so muß dadurch eine Verkleinerung der Gefrierpunktserniedrigung hervorgerufen werden, wie sich ohne weiteres aus der Betrachtung der umstehenden Figur 64 ergibt.

Ist l_0 die Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels, e_0 a_0 die des reinen Eises, so ist der Durchschnitt beider, a_0 , ihr Gleichgewichtspunkt oder der Gefrierpunkt, t_0 die Gefriertemperatur. In der Flüssigkeit werde ein anderer Stoff gelöst, so daß der Teildruck des Lösungsmittels um a_0 a_1 erniedrigt werde, so daß jetzt l_1 die Dampfdruckkurve sei. Scheidet sich aus der Lösung reines Eis ab, so bleibt dessen Dampfdruckkurve e_0 a_0 ungeändert, der Gleichgewichtspunkt von Lösung und Eis ist der Durchschnittspunkt a_1 , die Gefriertemperatur t_1 , die Gefrierpunktserniedrigung $t_0 - t_1$.

²⁵² Amer. chem. Jour. 34, 1—99 (1905).

Scheidet sich aber kein reines Eis ab, so wird der Teildampfdruck des Eises erniedrigt, so daß das unreine Eis eine Teildampfdruckkurve hat, die unterhalb der Dampfdruckkurve des reinen Eises liegt.

Über den Grad der Erniedrigung des Dampfdruckes des Eises im Vergleich zur Erniedrigung des Dampfdruckes der Flüssigkeit läßt sich zunächst noch nichts aussagen, der Dampfdruck des Eises kann gleich, weniger oder mehr erniedrigt werden als derjenige der Flüssigkeit. Werden beide Dampfdrucke um den gleichen Betrag erniedrigt, z. B. um $a_0 a_1$, so ist $e_1 a_1$ die Dampfdruckkurve des unreinen Eises,

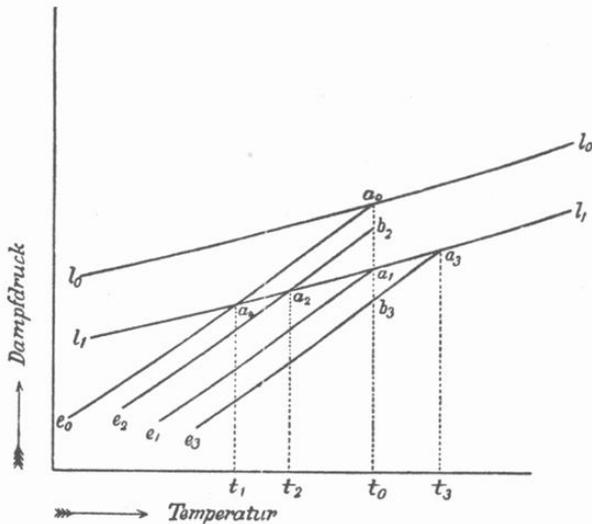


Fig. 64.

Gefrierpunktserniedrigung beim Ausfrieren unreinen Eises.

der „kristallisierten Lösung“, und der Schmelzpunkt ist unverändert derjenige des reinen Lösungsmittels. Geht jedoch der gelöste Stoff in geringerem Betrage in das Eis über, so daß letzteres nur die Dampfdruckerniedrigung $a_0 b_2$ erfährt, so liefert seine Dampfdruckkurve $e_2 b_2$ den Schmelzpunkt a_2 und die Schmelztemperatur t_2 . Die Schmelzpunkterniedrigung $t_0 - t_2$ ist demnach kleiner als die Schmelzpunkterniedrigung $t_0 - t_1$ bei Abscheidung reinen Eises. Wird endlich der Dampfdruck des Eises mehr heruntergedrückt als derjenige der Flüssigkeit, z. B. um $a_0 b_3$, so liefert die Dampfdrucklinie des Eises $e_3 a_3$ den Schmelzpunkt a_3 , also eine Gefrierpunktserhöhung von $t_3 - t_0$.

Wie sich nun später zeigen wird, wird der Dampfdruck von Flüssigkeiten und von Kristallen bei Aufnahme fremder Stoffe im idealen Grenzfall nach demselben Gesetz erniedrigt, indem sowohl im flüssigen wie im kristallisierten System der Dampfdruck jeder Komponente der molekularprozentischen Zusammensetzung proportional ist. Es läßt sich also vorhersagen, daß der Gefrierpunkt einer Flüssigkeit nicht oder doch nicht sehr durch Auflösen eines anderen Stoffes verändert werden wird, wenn dieser andere Stoff in gleichem Betrage in die sich ausscheidenden Kristalle übergeht, in dem er in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Tritt er in geringerem Betrage in die Kristalle ein, so gelangt eine verkleinerte Gefrierpunktserniedrigung zur Beobachtung, geht er aber vorherrschend in die Kristalle, so kann statt der Gefrierpunktserniedrigung eine Gefrierpunktserhöhung zur Beobachtung gelangen.

Aus der hier gemachten (und, wie sich später zeigen wird, auch meist nahe zutreffenden) Annahme, daß der Dampfdruck von Flüssigkeit und Kristall proportional dem molprozentischen, also auch dem prozentischen Zusatz eines anderen Stoffes zurückgeht, läßt sich die Gefrier-

punktserniedrigung berechnen, welche eintritt, wenn von dem zugesetzten Stoff $f\%$ in die Flüssigkeit und $k\%$ in den Kristall gehen.

Es ist dann in der Figur $a_0 a_1$ proportional f und $a_0 b_2$ proportional k . Nun ist weiter

$$t_0 t_2 : t_0 t_1 = a_1 b_2 : a_1 a_0 = (a_1 a_0 - b_2 b_0) : a_1 a_0,$$

also

$$t_0 t_2 = t_0 t_1 \frac{f-k}{f}$$

oder

$$E = E_0 \frac{f-k}{f} = E_0 \left(1 - \frac{k}{f}\right),$$

wenn mit E_0 die „normale“ Erniedrigung $t_0 t$ bezeichnet wird, welche bei Abscheidung reinen Eises eintritt, mit E die Erniedrigung, welche eintritt, wenn die abgeschiedenen Kristalle k , die Flüssigkeit $f\%$ des gelösten Stoffes enthalten. Den Ausdruck $\frac{k}{f}$ werden wir später noch als „Verteilungsverhältnis“ oder „Verteilungskoeffizienten“ kennen lernen.

Das bisherige Versuchsmaterial bestätigt die oben aufgestellte Beziehung zwischen der beobachteten Erniedrigung E , der „normalen“ Erniedrigung E_0 und dem Verteilungsverhältnis $\frac{k}{f}$ recht gut, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Gefrierpunktserniedrigung von Benzol durch Jod²⁵³
(normale Erniedrigung für 1 Mol in 100 g Benzol = 51°):

Jod in 100 g Benzol		$\frac{k}{f}$	E_0	E	E
g	Mole		normal	gef.	ber.
0,914	0,00360	0,34	0,184	0,129	0,121
2,24	0,00882	0,36	0,450	0,313	0,288
4,27	0,0168	0,38	0,857	0,601	0,532
7,665	0,0302	0,38	1,539	1,068	0,954.

Wie man sieht, stimmen die gefundenen Erniedrigungen E mit den für die normale Molekulare erniedrigung von 51° berechneten E_0 gar nicht überein, während die nach der Formel $E = E_0 \left(1 - \frac{k}{f}\right)$ berechneten weit besser stimmen. Daß die Übereinstimmung nicht eine noch bessere ist, kann entweder daran liegen, daß die Werte von $\frac{k}{f}$ nicht ganz richtig ermittelt sind (wird $\frac{k}{f} = 0,33$ gesetzt, so ist die Übereinstimmung eine vollständige), oder auch daran, daß die Dampfdrucke der Flüssigkeit und der Kristalle der molprozentischen Zusammensetzung nicht streng proportional sind. Vermutlich tragen alle diese Faktoren dazu bei, daß die berechneten Werte bis zu 10 % kleiner ausfallen als die gefundenen. Da auch andere Versuchsreihen, wie Thiophen in Benzol²⁵⁴, Piperidin in Benzol²⁵⁵, Jodoform in Bromoform²⁵⁶ ähnliche Resultate gaben, bei welchen die aus der Verteilung $\frac{k}{f}$ berechnete Erniedrigung E teilweise so-

²⁵³ E. BECKMANN, Z. f. physik. Ch. 17, 109 (1895).

²⁵⁴ E. BECKMANN, Z. f. physik. Ch. 22, 612 (1897).

²⁵⁵ G. BRUNI, Gazz. chim. ital. 1898, 1, 259.

²⁵⁶ G. BRUNI, Gazz. chim. ital. 1898, 1, 277.

gar vollständig mit der direkt gemessenen übereinstimmte, so darf als erwiesen angesehen werden, daß der oben abgeleitete Ausdruck die Gefrierpunktserniedrigung bei Abscheidung unreiner Kristalle richtig wiedergibt.

Aus dem konstanten Verteilungsverhältnis der gelösten Stoffe zwischen dem flüssigen Lösungsmittel und dem auskristallisierten Anteil darf man übrigens schließen, wie schon hier bemerkt werden mag, daß die gelösten Stoffe in den Flüssigkeiten und in den Kristallen gleiches Molgewicht besitzen. Jod, Thiophen, Piperidin und Jodoform haben nun in flüssigem Benzol resp. Bromoform die normalen, den Formeln J_2 , C_4H_4S , $C_5H_{11}N$ und CJ_3H entsprechenden Molgewichte. In kristallisiertem Benzol resp. Bromoform bestehen sie demnach aus den nämlichen, einfachen Molekeln, doch ist hiermit noch nichts ausgesagt über die Molekulargewichte der reinen, kristallisierten Stoffe Jod, Thiophen, Piperidin und Jodoform.

187. Anomale Gefrierpunktserniedrigung beim Ausfrieren isomorpher Mischungen. Wie zu erwarten, findet stets das Ausfrieren unreinen Eises statt, wenn Lösungsmittel und Gelöstes isomorph sind, isomorphe Mischkristalle bilden. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen zeigen die Kristalle, welche aus gemischten Schmelzen isomorpher Stoffe beim Abkühlen auskristallisieren, in ihrer Zusammensetzung stets mehr oder weniger große Annäherung an die Zusammensetzung der Schmelze. Die folgenden Zahlen²⁵⁷ seien als Belege mitgeteilt:

Zusammensetzung der Mischung	Schmelz-P.	Schmelze	Kristalle
m-Chlornitrobenzol	29,8 ⁰	53,6 ⁰ / ₀	51,0 ⁰ / ₀
m-Bromnitrobenzol	38,7	46,4	49,0
Trichloracetamid	139,9	47,9	57,6
Tribromacetamid	120,6	52,1	42,4
α -Chlorzimmtaldehyd	31,2	58,8	52,6
α -Bromzimmtaldehyd	69,6	41,2	47,4
Dihydronaphtalin	14,0	36,8	28,1
Naphtalin	79,3	63,2	71,9
Diacetylmonochlorhydrochinon	68,5	53,9	56,3
Diacetylmonobromhydrochinon	70,3	46,1	43,7.

Aus diesen Beispielen ergibt sich die Regel, daß sich in den Kristallen die höher schmelzende Komponente anreichert, doch macht das letzte Paar eine Ausnahme hiervon. Bei dem Hexachlorketo-R-penten und Pentachlormonobromketo-R-penten, welche eine Schmelzpunktdifferenz von 10⁰ aufweisen, scheinen Kristalle und Schmelze fast dieselbe Zusammensetzung zu besitzen, da die Erstarrungstemperatur bei dem immer weiter fortschreitenden Kristallisationsprozeß fast konstant bleibt.

²⁵⁷ F. W. KÜSTER, Z. f. physik. Ch. 8, 586 ff. (1891).

In dem idealen Grenzfall, wo beide Komponenten vollständig isomorph sind, also eine Molekel der einen Komponente eine Molekel der anderen Komponente hinsichtlich des Volums, der Wärmekapazität, der Wärmeausdehnung, der Kompressibilität vollständig vertreten kann, werden auch Schmelze und daraus entstehende Kristalle gleiche Zusammensetzung haben. Da die praktischen Fälle sich aber stets mehr oder weniger vom idealen Grenzfall entfernen, namentlich auch hinsichtlich der Molekularvolumina, so ist es erklärlich, daß auch die Kristalle in ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger von derjenigen der Mutterlauge abweichen.

Es fragt sich nun, welche Schmelzpunkte wir im Falle vollständiger Isomorphie von den Mischkristallen zu erwarten haben, wenn also Schmelze und daraus entstehende Kristalle gleiche Zusammensetzung haben. Der Schmelzpunkt jeder Komponente wird dann durch den Zusatz der anderen Komponente nicht geändert, weil Dampfdruck von Flüssigkeit und Kristall um den gleichen Betrag erniedrigt werden. Für den Fall, daß beide Komponenten den gleichen Schmelzpunkt haben, werden auch alle Mischungen den nämlichen Schmelzpunkt zeigen. Bei ungleichem Schmelzpunkt beider Komponenten aber hat sich ergeben, daß der Schmelzpunkt isomorpher Gemische zu den additiven Eigenschaften der letzteren gehört, derart, daß er nach der Gesellschaftsrechnung berechenbar ist aus der molekularprozentischen Zusammensetzung der Mischungen und den Schmelzpunkten ihrer Komponenten.²⁵⁸

Besteht also die Mischung aus a Molprozenten des Stoffes A und b Molprozenten des Stoffes B, und sind t_a und t_b die Schmelztemperaturen der Komponenten A und B, so sind die Schmelztemperaturen t der Mischungen gegeben durch die Formel

$$t = t_a + \frac{b}{100}(t_b - t_a).$$

Als Beleg seien hier die Schmelztemperaturen der isomorphen Mischungen von Hexachlor- α -keto- γ -R-penten und von Pentachlormonobrom- α -keto- γ -R-penten angeführt:

	Mol.-% C ₅ Cl ₅ BrO	Schmelztemperatur		Differenz
		gefunden	berechnet	
1	0,00	87,50	—	—
2	5,29	87,99	88,04	—0,05
3	8,65	88,30	88,38	—0,08
4	14,29	88,80	88,96	—0,16
5	17,47	89,11	89,28	—0,17
6	25,32	89,85	90,09	—0,24
7	29,95	90,80	90,55	—0,25
8	42,26	91,61	91,81	—0,20
9	58,91	93,27	93,51	—0,24
10	71,33	94,59	94,78	—0,19
11	82,09	95,74	95,88	—0,14
12	90,45	96,67	96,74	—0,07
13	98,00	97,49	97,50	—0,01
14	100,00	97,71	—	—

²⁵⁸ F. W. KÜSTER, Z. f. physik. Ch. 5, 601 (1890); 8, 577 (1891).

Wenn die berechneten Zahlen von den gefundenen auch nur wenig abweichen, so zeigen die Abweichungen doch einen klaren Gang, ein Zeichen, daß es sich nicht etwa nur um Versuchsfehler handelt. Vielmehr ist der Grund das durch den Versuch nachgewiesene, nicht ganz homogene Kristallisieren der Schmelze, das seinerseits wieder eine Folge nicht ganz vollkommener Isomorphie ist. Die Kurve I der untenstehenden Figur 65 gibt die vorstehenden Zahlen wieder, die gefundenen

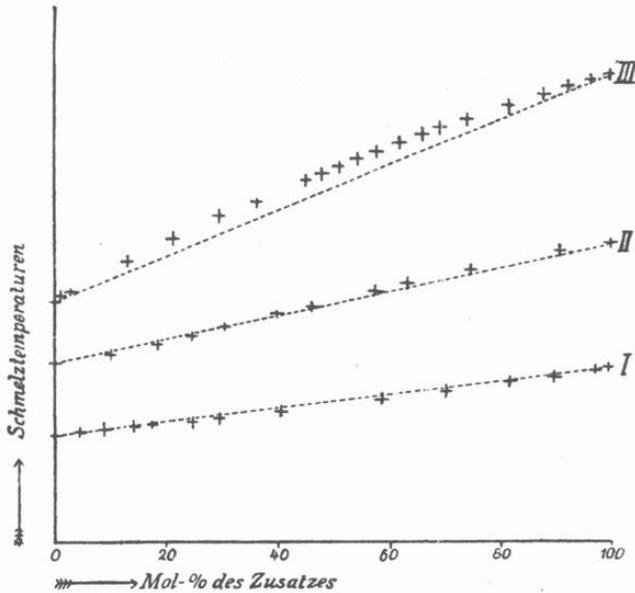


Fig. 65.

Schmelztemperaturen isomorpher Mischungen.

Punkte liegen also alle ein wenig unterhalb der gestrichelten geraden Verbindungslinie der Schmelzpunkte beider Komponenten, doch bilden sie eine Kurve, die von der Geraden kaum merklich abweicht.

Die Kurve II ist die Schmelzpunktkurve isomorpher Mischungen von Tribromacetamid und Trichloracetamid, während Kurve III die Schmelzpunkte der Mischungen von Dihydronaphtalin (links) und Naphtalin (rechts) wiedergibt. Die gefundenen Schmelztemperaturen können demnach höher oder tiefer liegen als die aus der Zusammensetzung der Schmelze berechneten, oder auch teils höher, teils tiefer.

Umgekehrt kann die Zusammensetzung isomorpher Mischungen aus beobachteten Schmelztemperaturen berechnet werden.

188. Osmotischer Druck und Gefrierpunktserniedrigung. Weiter oben hat sich gezeigt, daß der Ausdruck

Dampfdruckverminderung: Gefrierpunktserniedrigung

$\frac{p_0 - p_1}{t_0 - t_1}$, also auch $\frac{t_0 - t_1}{p_0 - p_1}$, konstant ist. Davor hatte sich auch ergeben, daß ebenso der Ausdruck

Osmotischer Druck \times Dichte der Lösung: Dampfdruckverminderung,

$\frac{\text{osm. Druck}}{p_c - p_1} \cdot D$, konstant ist.

Aus den beiden Gleichungen

$$\frac{t_0 - t_1}{p_0 - p_1} = \text{konst.}$$

und

$$\frac{\text{osm. Druck}}{p_0 - p_1} \cdot D = \text{konst.}$$

folgt nun aber auch

$$\frac{\text{osm. Druck}}{t_0 - t_1} \cdot D = \text{konst.,}$$

in Worten:

„Bei verschiedenen konzentrierten Lösungen ist das Verhältnis osmotischer Druck mal Dichte zu Gefrierpunkterniedrigung konstant“.

Als Belegzahlen seien wieder die Messungen von MORSE und FRAZER an Zuckerlösungen angeführt:

Osmotischer Druck und Gefrierpunkterniedrigung von Zuckerlösungen.

Zucker in 1000 g Wasser	Vol.-Gew. D	osm. Dr. P(0°)	G.-P.-E. t ₀ -t ₁	$\frac{P}{t_0 - t_1}$	$\frac{P}{t_0 - t_1} \cdot D$
34,22	1,0129	2,34	0,187	12,49	12,65
68,44	1,0257	4,30	0,373	11,80	12,10
102,67	1,0380	6,71	0,574	11,69	12,13
136,89	1,0497	8,85	0,776	11,40	11,96
171,11	1,0611	11,13	0,970	11,34	12,03
205,33	1,0717	13,20	1,187	11,13	11,93
239,55	1,0825	15,93	1,398	11,38	12,31
273,78	1,0918	18,13	1,612	11,23	12,26
308,00	1,1016	20,27	1,837	11,04	12,16
342,22	1,1110	22,53	2,082	10,93	12,14
433,96	1,1340	28,51	2,660	10,72	12,15
				Mittel:	12,12

Die erste Spalte gibt an, wieviel Gramm Rohrzucker in 1000 g Wasser gelöst wurden, die zweite Spalte gibt die Dichte der Lösungen. In die dritte Spalte sind die osmotischen Drucke P eingetragen, welche zwischen 17° und 23° gemessen worden sind. Um die Drucke vergleichbar zu machen, sind sie auf 0° umgerechnet. Die vierte Spalte führt die direkt gemessenen Gefrierpunkterniedrigungen, t₀-t₁, auf. Das Verhältnis $\frac{P}{t_0 - t_1}$ in der 5. Spalte nimmt mit steigender Konzentration ganz regelmäßig ab, im ganzen um 14,2%. Dieser Gang verschwindet vollständig, wenn der Ausdruck $\frac{P}{t_0 - t_1} \cdot D$ gebildet wird, denn die Differenzen der dann erhaltenen Zahlen gegen den Mittelwert 12,12 sind unregelmäßig bald positiv bald negativ, bald groß bald klein, also auf Versuchsfehler zurückzuführen. (Bei der Bildung des Mittelwertes blieb die erste Zahl, 12,65, als durch einen Messungsfehler sichtlich stark entstellt, außer Betracht.)

Die von dem oben zitierten Satz verlangte Konstanz des Ausdruckes $\frac{P}{t_0 - t_1} \cdot D$ ist also für Zuckerlösungen bis zu sehr großer Konzentration (30% Zucker) durch Messungen bestätigt. —

Auf den vorstehenden Seiten hat sich ergeben, daß das Produkt aus osmotischem Druck und Dichte der Lösung proportional ist der Dampfdruckverminderung, der Siedepunktserhöhung und der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen. Bedeutet

- O den osmotischen Druck der Lösung,
- D ihre Dichte (Volumgewicht),
- V die Verminderung des Dampfdruckes,
- S die Siedepunktserhöhung,
- G die Gefrierpunktserniedrigung,

so ist für alle Lösungen in einem bestimmten Lösungsmittel

$$O \cdot D = k \cdot V = k_1 \cdot S = k_{11} \cdot G$$

worin k , k_1 und k_{11} Konstanten sind, die für das betreffende Lösungsmittel charakteristisch sind.

189. Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen. Wie sich weiter oben (Seite 263) ergeben hat, ist nach dem RAOULT'schen Satze über den Gefrierpunkt von Lösungen die Gefrierpunktserniedrigung, welche gelöste Stoffe in 100 g eines Lösungsmittels hervorrufen, der molekularen Konzentration proportional. Es ist also

$$\Delta = k \cdot n$$

wenn Δ die Gefrierpunktserniedrigung, k die für das Lösungsmittel charakteristische Konstante und n die molekulare Konzentration, die in 100 g Lösungsmittel gelösten Molekeln, bedeutet. Wird eine andere Menge Lösungsmittel angewandt, z. B. G Gramm, so ist

$$\Delta = k \cdot \frac{n}{G} \cdot 100 = K \cdot \frac{n}{G},$$

wenn $K = 100 k$ gewählt wird.

Ist m das Mol des gelösten Stoffes und g sein Gewicht, so ist $n = \frac{g}{m}$. Setzt man dies in vorstehende Gleichung ein, so ist

$$\Delta = K \cdot \frac{g}{m} \cdot \frac{1}{G}$$

oder

$$m = K \cdot \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{g}{G}.$$

Die Konstante K ist aus der latenten Schmelzwärme des Lösungsmittels und der Schmelztemperatur berechenbar, sie ist aber, wie sich oben gezeigt hat, für jedes Lösungsmittel empirisch bestimmbar, indem man ermittelt, wie groß die Gefrierpunktserniedrigung Δ ausfällt, wenn man in G Gramm des fraglichen Lösungsmittels g Gramm eines Stoffes vom bekannten Molgewicht m auflöst. Es ist dann

$$K = \Delta \cdot m \cdot \frac{G}{g}.$$

Ist K so ermittelt, so läßt sich umgekehrt m bestimmen, wenn man g Gramm eines Stoffes von unbekanntem Mol in G Gramm desselben Lösungsmittels auflöst und die dadurch hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung mißt. Man ist dadurch in den Besitz einer neuen, sehr bequemen Methode gelangt, das Mol von Stoffen zu bestimmen, die in Lösungsmitteln von geeignetem Schmelzpunkt löslich sind.

E Hier mag zunächst der Wert der Konstante K für einige der gebräuchlichsten Lösungsmittel angeführt werden; zur Bequemlichkeit bei der Benutzung ist ihnen ihr Logarithmus und die Schmelztemperatur des Lösungsmittels beigelegt²⁵⁹:

Konstante K für die gebräuchlichsten Lösungsmittel zur Mol-Bestimmung nach dem Gefrierverfahren.

Lösungsmittel	Gefrier-P.	K	log K
Äthylenbromid	+ 10,2	11800	07188
Ameisensäure	+ 8,5	2770	44248
Benzol	+ 5,5	5100	70757
Bromoform	+ 8	14400	15836
Eisessig	+ 17,7	3900	59106
Naphtalin	+ 80	6900	83885
Nitrobenzol	+ 5,3	7070	84942
Phenanthren	+ 97	12000	07918
Phenol	+ 39	7200	85733
Phosphoroxchlorid	- 1,8	6900	83885
Wasser	- 0,0	1850	26717
Zinnbromid	+ 30	28000	44716

Es ist dann

$$m = K \cdot \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{g}{G}$$

worin bedeutet

m das gesuchte Molekulargewicht der gelösten Substanz,
 K die Konstante der vorstehenden Tabelle,
 g die Gramme gelöster Substanz,
 Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung,
 G die Gramme Lösungsmittel.

Als Beispiel für die empirische Ermittlung einer Konstanten K für ein Lösungsmittel mag folgender Versuch gelten:

0,9778 g Rohrzucker erniedrigten den Gefrierpunkt von 28,572 g Wasser um 0,187°. Das Mol des Rohrzuckers ist 342,2. In der Gleichung

$$K = \Delta \cdot m \cdot \frac{G}{g}$$

ist demnach zu setzen: $\Delta = 0,187$, $m = 342,2$, $G = 28,572$ und $g = 0,9778$, so daß wird

$$K = 0,187 \cdot 342,2 \cdot \frac{28,572}{0,9778} = 1869.$$

Diese Zahl weicht von dem in der Tabelle angeführten Mittel vieler Versuche, 1850, nur um 1% ab, was für den vorliegenden Zweck vollständig genügt, da Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode erfahrungsgemäß um einige Prozente unsicher sind.

190. Ausführung der Molbestimmung nach der Gefriermethode.

Wie aus vorstehendem zu entnehmen ist, ist die Grundlage der Molbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung eine sehr genaue Tempe-

²⁵⁹ Vgl. F. W. KÜSTER, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, S. 43. (6. Aufl. 1906.)

raturbestimmung. Da die zu messenden Temperaturdifferenzen meist nur Bruchteile eines Grades betragen, so ist es erforderlich, noch Bruchteile eines Zentigrades zu berücksichtigen. Man benutzt deshalb zu den Messungen dasselbe BECKMANN-Thermometer, das für die Bestimmung von Siedepunkterhöhungen diente (Seite 258 und Figur 60).

Es kommt jedoch nicht nur darauf an, die Temperatur der gefrierenden Lösung richtig zu bestimmen, es ist ebenso wichtig, daß die richtig bestimmte Temperatur auch die wirkliche Gefriertemperatur sei. Es ist nicht leicht, letztere Bedingung genügend genau zu erfüllen. Um dies zu verstehen, soll der Vorgang des Gefrierens einer Lösung etwas näher ins Auge gefaßt werden.

Um eine Lösung zum Gefrieren zu bringen, entzieht man ihr dauernd Wärme, z. B. dadurch, daß man das sie enthaltende Gefäß in eine kältere Flüssigkeit (Kältemischung) einstellt. Nach einiger Zeit beobachtet man dann das Auftreten von Eis (in dem oben benutzten weiteren Sinne, Kristalle des Lösungsmittels), das sich allmählich vermehrt. Beobachtet man gleichzeitig das eingetauchte Thermometer, so erhält man einen Gang desselben, der etwa durch die Figur 66 dargestellt wird. Die Temperatur fällt also zu Anfang der Beobachtung ziemlich gleichmäßig von t_1 bis t_2 . Hier beginnt das Thermometer plötzlich zu steigen, im selben Moment, wo die Eisausscheidung beginnt, erreicht ein Maximum bei t_3 und fällt dann langsam unter ständiger Vermehrung des Eises.

Dieser Gang des Thermometers ist augenscheinlich dadurch zu erklären, daß die Lösung nicht kristallisiert, sobald der Gefrierpunkt erreicht

wird, vielmehr tritt Unterkühlung ein. Die Temperatur steigt aber wieder, sobald die einsetzende Kristallisation Wärme erzeugt. Bei einer reinen Flüssigkeit würde dann die Kristallisation bei konstanter Temperatur verlaufen, hier aber wird durch die dauernde Eisausscheidung die Lösung dauernd konzentrierter, deshalb sinkt die Gefriertemperatur ständig, nachdem ein Maximum bei t_3 erreicht war. Aber gerade so wenig wie die Temperatur t_2 die Gefriertemperatur der ursprünglichen Lösung war, kann es die Temperatur t_3 des Maximums sein. Denn dies ist nicht die Temperatur, bei der die ursprüngliche Lösung neben Eis besteht; die Lösung ist hier schon konzentrierter, da sich infolge der Unterkühlung nicht unbedeutend Eis abgeschieden hat. Deshalb ist auch das Maximum abhängig vom Grade der Unterkühlung; denn geht in einem anderen Falle die

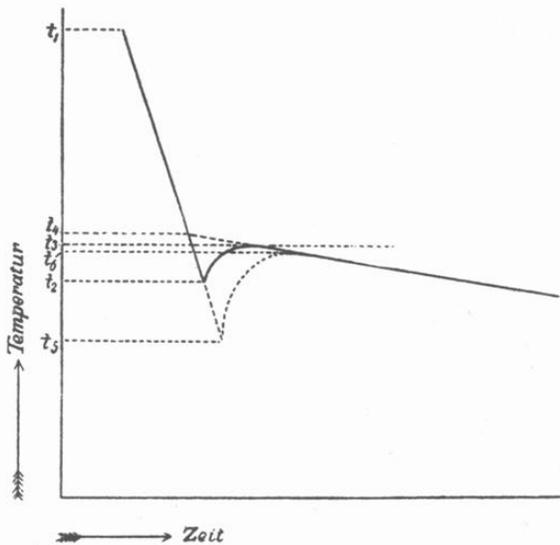


Fig. 66.
Gefrierpunkt und Unterkühlung.

Unterkühlung z. B. bis t_5^0 , so wird nur das Maximum t_6 erreicht. Man wird demnach dem wahren Gefrierpunkte der Lösung um so näher kommen, je kleiner die Unterkühlung wird.

Es ist jedoch niemals möglich, die wirkliche Gefriertemperatur, das heißt die Temperatur, bei welcher Eis und Lösung im Gleichgewicht sind, ganz exakt zu erreichen. Denn bei noch so langsamer Wärmeentziehung findet doch ein, wenn auch noch so langsames, Gefrieren statt, so daß die Durchschnittstemperatur des Systemes immer niedriger sein muß als die Gleichgewichtstemperatur. Diese Abweichungen sind jedoch bei rationellem Arbeiten sehr klein, so daß sie nur bei äußerst verdünnten Lösungen berücksichtigt werden müssen. Wie das zu geschehen hat, ist von NERNST und ABEGG²⁶⁰ entwickelt worden.

Bei der Ausführung der Gefriermethode sind nun folgende Punkte besonders zu beachten:

1. Die Unterkühlung vor Beginn der Kristallisation darf nicht zu groß sein, weil sonst durch zu reiche Eisbildung die Konzentration in beträchtlichem Grade verändert wird. Neigt die Flüssigkeit sehr zu starker Unterkühlung, so erzwingt man die Kristallisation nach geeigneter Unterkühlung durch Impfen mit einer Spur Eis.

2. Wenn die Kristallisation einsetzt, muß ein möglichst rascher Temperaturanstieg bis zum Maximum erfolgen, die Kristallisation muß also in der unterkühlten Flüssigkeit an möglichst vielen Punkten zugleich einsetzen.

3. Es müssen deshalb möglichst viele, kleinste Kristallfitter in der Lösung verteilt herumschwimmen. Diese bilden sich aber nicht, wenn die Flüssigkeit nur minimal unterkühlt ist. Man unterkühlt deshalb die nur schwach gerührte Lösung zweckentsprechend — wieviel, hängt von der Natur des Lösungsmittels ab, meist sind es einige Decigrade — und rührt dann plötzlich heftig, nötigenfalls unter gleichzeitigem Impfen. Die Flüssigkeit durchsetzt sich dann momentan mit unzähligen Kristallfitterchen.

4. Damit die nun auftretende Kristallisationswärme die Temperatur der wahren Schmelztemperatur möglichst nahe bringen kann, muß der Wärmeabfluß nach außen ein möglichst geringer, aber doch gleichmäßiger sein. Man verwendet deshalb eine Kühlflüssigkeit, deren Temperatur nur wenig niedriger ist als die zu erwartende Gefriertemperatur. Außerdem verlangsamt man den Wärmeaustausch dadurch, daß man zwischen die gefrierende Lösung und die Kühlflüssigkeit eine Luftschicht schaltet.

Es sind sehr viele Apparate konstruiert worden, welche allen Anforderungen der Gefriermethode mehr oder weniger weitgehend entsprechen. Bezüglich derselben sowie der für exakte Bestimmungen anzuwendenden Kunstgriffe muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden.²⁶¹ Für die gewöhnliche Laboratoriumspraxis genügt vollständig der alte, einfache, in Figur 67 abgebildete Apparat.

²⁶⁰ Z. f. physik. Chemie 15, 681 (1894.)

²⁶¹ OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen (2), 288 ff. BECKMANN, Z. f. physik. Ch. 2, 638; 7, 323; 15, 656; 21, 239.

Das Gefriergefäß A trägt mit Hülfe des durchbohrten Korkes das BECKMANN-Thermometer, dessen Stiel — der Teil zwischen Quecksilberkugel und Skala — so lang sein muß, daß die ganze Skala über dem Kork ist. Es ist fehlerhaft, wenn dies, wie oft, nicht der Fall ist, da sonst die Bestimmungen häufig mißglücken, wenn das Ende des Quecksilberfadens in den Kork kommt. Durch einen Kanal des Korkes geht außerdem mit ganz schwacher Reibung ein Rührer, am besten aus hartem, 1 mm starken Platiniridiumdraht. An der Seite trägt das Gefriergefäß einen Einfüllstutzen. Arbeitet man mit hygroskopischen Lösungsmitteln, wie Essigsäure, so leitet man durch den Kork des Seitenstutzens einen langsamen Strom getrockneter Luft ein, wodurch verhindert wird, daß beim Rühren durch den Rührer feuchte Luft eingepumpt wird.

Das Gefriergefäß A steckt mit Hülfe eines Korkes oder kurzen, weiten Kautschukschlauches in dem Luftmantel B. Dieser hängt im Deckel des Batterieglases C, das die Kühlflüssigkeit oder Kältemischung enthält. Auch die Kühlflüssigkeit muß von Zeit zu Zeit umgerührt werden.

Um zu impfen, hält man sich in einem Gefäß, das stark unter den Gefrierpunkt des Eises abgekühlt ist, etwas Eis, in dem ein Glasstab, der „Impfstift“, steckt. Ist genügende Unterkühlung vorhanden, so hebt man den Rührer so hoch, daß sein unterer Teil dem Einfüllstutzen gegenübersteht, berührt durch letzteren hindurch den Rührer mit dem soeben aus dem Eise genommenen „Impfstift“, an dem immer genügend Eis sitzt, und stößt den Rührer sofort wieder hinunter. Bei recht raschem und geschicktem Arbeiten genügt dieses Verfahren fast immer, um die Kristallisation einzuleiten.

Die Menge des Lösungsmittels wird durch Einwiegen oder Einpipetieren bestimmt. Da man meist etwa 25 bis 30 ccm verwendet, genügt es, das Gewicht auf 1 Dezigramm genau zu bestimmen. Den zu lösenden Stoff füllt man aus einem Wägeröhrchen oder aus einer Pipette ein, welche die in Figur 68 dargestellte Form hat. Das Gewicht bestimmt man durch Zurückwägen.

Man ermittelt zunächst den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels, dann die Erstarrungspunkte mehrerer Lösungen steigender Konzentration, die man dadurch erhält, daß man mehrere Portionen des zu lösenden Stoffes nacheinander einwägt. Es genügt, diese Wägungen auf etwa $\frac{1}{2}$ % genau auszuführen. Größere Genauigkeit hat keinen Zweck, da die Methode auch bei größter Sorgfalt im

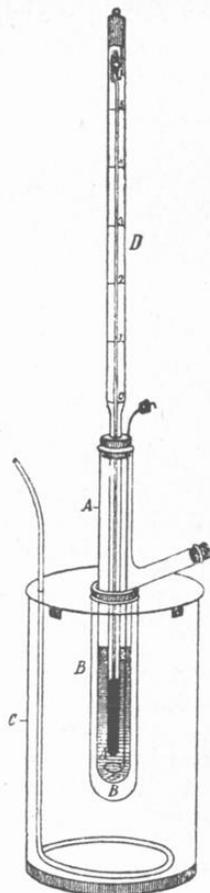


Fig. 67.
Apparat zur Bestimmung
des Molekulargewichtes
nach dem Gefrierverfahren.

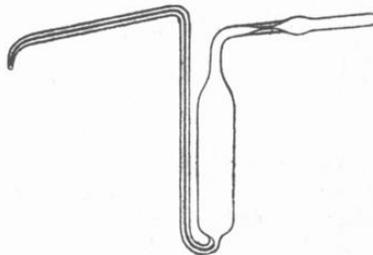


Fig. 68.
Einfüllpipette für Flüssigkeiten.

hat keinen Zweck, da die Methode auch bei größter Sorgfalt im

Arbeiten Werte gibt, die um einige Prozente von den richtigen abweichen. Es kommt dies z. B. daher, daß die Werte der Konstanten für die einzelnen Lösungsmittel bis zu einem gewissen Grade abhängig sind von der Natur der gelösten Stoffe. Art und Betrag dieser Abhängigkeit ist aber einstweilen noch gänzlich unbekannt. —

Anstatt zu bestimmen, welche Gefrierpunkttemperatur zu einer bestimmten Konzentration einer Lösung gehört, kann man umgekehrt auch ermitteln, welche Konzentration der Lösung zu einer bestimmten Temperatur gehört.²⁶²

191. Gefrierpunkte metallischer Lösungen. Besonderes Interesse als Lösungsmittel verdienen auch hier wieder die Metalle, weil sie als Lösungsmittel für andere Metalle dienen können und so ermöglichen, über der letzteren Molgewicht in der Lösung Aufschluß zu erhalten.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung, welche Kalium, Natrium, Thallium und Zink in Quecksilber hervorriefen, ergab sich²⁶³, daß sich diese Metalle mit einatomigen Molekeln lösen. Auch Zinn hat als Lösungsmittel gedient.²⁶⁴ Es kristallisiert in reinem Zustande aus, wenn in ihm gelöst sind Natrium, Zink, Kupfer, Silber, Gold, Kadmium, Indium, Aluminium, Thallium, Wismut, Blei und Quecksilber. Diese Metalle rufen gleiche Gefrierpunktserniedrigungen hervor, wenn sie in Mengen gelöst werden, die den Atomgewichten äquivalent sind. Da nun das Quecksilber einatomige Molekeln hat, so haben alle diese Metalle in Zinn gelöst einatomige Molekeln. Durch Antimon wird aber der Schmelzpunkt des Zinnes erhöht. Es kommt dies daher, daß sich beim Kristallisieren der Lösung von Antimon in Zinn eine isomorphe Mischung von Antimon und Zinn abscheidet, so daß die beobachteten Gefrierpunkte der Lösungen die Erstarrungspunkte der betreffenden isomorphen Mischungen sind.²⁶⁵ Wie aus der Ableitung hervorgeht, ist aber Voraussetzung für die Molbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung, daß bei der Gefrierpunkttemperatur reines kristallisiertes Lösungsmittel mit der Lösung im Gleichgewicht ist (siehe Seite 268 ff.).

Auch noch viele andere Metalle wurden als Lösungsmittel für Metalle verwendet, immer ergab sich als Resultat gemessener Gefrierpunktserniedrigungen, daß sich Metalle in anderen Metallen einatomig lösen. Man darf deshalb unter Hinzuziehung früherer und späterer Resultate schließen, daß einatomige Molekeln zu den Eigentümlichkeiten des metallischen Zustandes gehören.

192. Scheinbare Ausnahmen von den Lösungsgesetzen: Jonebspaltung, Polymerisation, kolloïdale oder Pseudo-Lösungen. In früheren Kapiteln haben wir gesehen, daß von den bekannten Gasen keines den Gesetzen streng folgt, welchen ein ideales Gas unterworfen sein sollte. Aber es zeigte sich, daß wohl begründete Annahmen über besondere Eigenschaften der Gase (Eigenvolum der Molekeln und Anziehung von Molekel zu Molekel) diese Abweichungen als gesetzmäßige erscheinen ließen, nicht als Ausnahmen von den Grundregeln.

²⁶² NERNST und ROLOFF, Z. f. physik. Ch. 18, 572 (1895).

²⁶³ G. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 3, 441 (1889).

²⁶⁴ HEYCOCK und NEVILLE, Journ. chem. Soc. 1889, 666; 1890, 376 u. s. w.

²⁶⁵ F. W. KÜSTER, Z. f. phys. Ch. 12, 508 (1893).

Bei einzelnen Gasen jedoch sind auch Abweichungen beobachtet worden, die sowohl ihrem Betrage wie ihrer Abhängigkeit von äußeren Bedingungen nach als wirkliche Ausnahmen erschienen. Hierher gehört z. B. die ganz anormal starke Veränderlichkeiten der Gasdichten von Jod, Stickstoffdioxyd, Essigsäure, Salmiak u. s. w. mit der Temperatur und dem Druck. Jedoch auch diese Ausnahmen sind nur als scheinbare erkannt worden, worauf an späterer Stelle näher einzugehen ist.

Ganz Ähnliches, wie an den Gasen, ist nun auch an den Lösungen beobachtet worden: wohl keine der wirklichen Lösungen folgt in aller Strenge den so einfachen Gesetzen, die wir in den letzten Kapiteln über den osmotischen Druck, die Dampfdruckverminderung, die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung kennen gelernt haben.

Ebenso wie bei den Gasen werden auch bei den Lösungen die Abweichungen mit zunehmender Konzentration größer. Bei sehr verdünnten Lösungen bleiben die Abweichungen innerhalb der Versuchsfehler, so daß manche Gesetze scheinbar streng befolgt werden. Bei konzentrierteren Lösungen werden die Abweichungen merklicher und oft recht beträchtlich, ohne daß es gelungen wäre, das Gesetzmäßige dieser Abweichungen, wie bei den konzentrierteren Gasen, umfassend, exakt und einfach zu erklären. Es ist dies nicht verwunderlich in Hinblick darauf, daß einerseits die Lösungen im Vergleich zu den Gasen an sich kompliziertere Gebilde sind, andererseits auch individuelle Wechselbeziehungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel zu erwarten sind. Aber auch bei den Lösungen kommen, gerade so, wie bei den Gasen, Abweichungen vor, die sowohl durch ihren Betrag wie ihre ungewöhnlich starke Veränderlichkeit mit der Konzentration sich von den gewöhnlichen, durch sekundäre Einflüsse erklärbaren Abweichungen unterscheiden. Die molekularen Konzentrationen ergeben sich bei der Messung teils viel größer, teils viel kleiner, als es die sonstige chemische Natur der Stoffe erwarten ließ.

Eine ganze Gruppe dieser Ausnahmen bilden die Salze in wässriger Lösung. Die große Mehrzahl derselben, neben ihnen die starken Basen und Säuren, zeigen zu große molekulare Konzentration. Wir erklärten diese Erscheinung zugleich mit vielen anderen durch die Annahme, daß diese Stoffe, deren wässrige Lösungen die guten Leiter 2. Ordnung bilden, beim Lösungsvorgang in zwei oder mehr Ionen gespalten werden, die ihrerseits die Rolle selbständiger Molekeln übernehmen. Nur wenige Salze, z. B. die Quecksilberhalogenverbindungen, ferner die schwachen Basen und Säuren zeigen in wässriger Lösung normale molekulare Konzentration diese Lösungen sind dann aber auch verhältnismäßig sehr schlechte Leiter der Elektrizität, sie enthalten nur wenig Ionen, vielmehr vorherrschend normale Molekeln. Auf die quantitative Seite dieser Verhältnisse wird erst später eingegangen werden.

Noch eine zweite, kleinere Gruppe von Stoffen zeigt in Lösung zu große molekulare Konzentration, ohne daß Ionenbildung der Anlaß wäre. Hierher gehören z. B. die Salze aus schwachen Säuren und schwachen Basen, wie essigsäures Anilin, die in wässriger Lösung durch Hydrolyse unter Vermehrung der Molekelzahl in freie Säure und freie Base gespalten werden. Auch auf diese Fälle kann erst weiterhin eingegangen werden.

Größer ist wieder eine Gruppe von Stoffen, welche in Lösung zu kleine molekulare Konzentration ergeben. Hierher gehören namentlich

Hydroxylverbindungen in Benzol gelöst. Die zu geringe molekulare Konzentration wird hier durch die Annahme erklärt, daß diese Stoffe leicht zu komplizierteren Molekeln zusammentreten. In Übereinstimmung mit dieser Annahme ist die Tatsache, daß manche dieser Verbindungen auch im Gaszustande zu kleine molekulare Konzentration zeigen. Im Gaszustande steigt bei ihnen die relative molekulare Konzentration mit der Verdünnung, dasselbe ist in ihren Lösungen der Fall. Ebenso wie Verdünnung wirkt im Gaszustande Steigerung der Temperatur, in Lösung häufig Änderung des Lösungsmittels. Da diese Verhältnisse, die später noch in anderem Zusammenhange eingehend zu behandeln sind, für die Praxis der Molbestimmung von Wichtigkeit sind, sollen sie hier an zwei Beispielen gezeigt werden.

Nachstehend sind die Gefrierpunktserniedrigungen verzeichnet, welche durch drei Hydroxylverbindungen, Äthylalkohol, Phenol und Essigsäure in Benzol-, Wasser- und Essigsäurelösung hervorgebracht werden. Daneben sind die aus den Erniedrigungen berechneten Molekulargewichte verzeichnet.²⁶⁶

A. Lösungsmittel: Benzol.

1. Äthylalkohol, $C_2H_5OH = 46$.

% Gehalt	Erniedrig.	Mol ber.
0,164	0,175	46
0,494	0,480	50
1,088	0,875	61
2,290	1,360	83
3,483	1,705	100
5,811	2,220	128
8,843	2,725	159
14,63	3,445	208
22,58	4,180	265
32,45	5,000	318.

2. Phenol, $C_6H_5OH = 94$.

0,337	0,115	144
1,199	0,385	153
2,481	0,755	161
3,970	1,155	168
7,980	2,080	188
17,29	3,795	223
26,77	5,205	252.

3. Essigsäure, $CH_3COOH = 60$.

0,465	0,208	110
1,195	0,510	115
2,321	0,970	117
4,470	1,790	122
8,159	3,105	129
15,18	5,290	141
22,80	7,300	153.

²⁶⁶ E. BECKMANN, Z. f. physik. Chem. 2, 728 ff. (1888); S. ARRHENIUS, ebenda 2, 494 f. (1888); Physikalisch-chemische Tabellen.

B. Lösungsmittel: Essigsäure.

1. Äthylalkohol, $C_2H_5OH = 46$.

% Gehalt	Erniedrig.	Mol ber.
0,254	0,210	47
1,075	0,835	50
2,808	2,110	52
6,194	4,490	54
9,687	6,770	56
14,20	9,550	58.

2. Phenol, $C_6H_5OH = 94$.

0,992	0,385	100
2,956	1,142	101
7,893	2,945	105
15,41	5,575	107.

C. Lösungsmittel: Wasser.

1. Äthylalkohol, $C_2H_5OH = 46$.

0,572	0,229	46,5
1,420	0,591	46,5
2,773	1,183	46,5
5,393	2,456	46,7
7,50	3,215	46,5
15,23	7,49	44,3
26,71	16,00	38,3.

2. Phenol, $C_6H_5OH = 94$.

0,944	0,183	99,8
1,989	0,392	99,8
3,272	0,639	100,0
4,982	0,967	101,0.

3. Essigsäure, $CH_3COOH = 60$.

0,57	0,181	58,4
1,63	0,514	59,7
2,74	0,938	60,8
6,50	2,088	61,6
11,85	3,910	63,5
20,28	6,92	68,1
30,12	10,87	73,5.

Das vorstehende Zahlenmaterial wird übersichtlicher durch die graphische Darstellung in den Figuren 69 bis 71. In diesen Figuren sind die Prozentgehalte der Lösungen an gelöstem Stoff als Abszissen, die aus den Gefrierpunkten berechneten Mole als Ordinaten dargestellt.

Die Figur 69 stellt die für Alkohol gefundenen Molekulargewichte dar. In der Benzollösung erweist sich das Mol als in höchstem Grade abhängig von der Konzentration. Nur in den verdünntesten Lösungen, die nur wenige Zehntelprocente Alkohol enthalten, findet man das richtige Molegewicht 46, in 2½prozentiger Lösung erscheint es schon verdoppelt, in 6½prozentiger verdreifacht, in 11prozentiger vervierfacht

u. s. w. Es ist dies ein Hinweis, wie notwendig es ist, bei neuen Stoffen mehrere Lösungen von verschiedenen Konzentrationen zu untersuchen. Denn hätte man z. B. bei dem Alkohol nur den Gefrierpunkt der 2½prozentigen Lösung bestimmt, so würde man geschlossen haben, daß der Alkohol die Formel $C_4H_{12}O_2 = 92$ besitzt.

Auch in Essigsäure gelöst zeigt der Alkohol mit der Konzentration steigendes Molgewicht, doch nur in geringem Grade, während in wässriger Lösung die verdünnten Lösungen das normale, die konzentrierteren sogar ein etwas zu kleines Mol ergeben.

Alle drei Kurven der Figur 69 treffen aber bei der Verlängerung bis zur Konzentration Null die Ordinate im selben Punkt $M \times$, welcher dem wirklichen Mol des Alkohols, 46, entspricht.

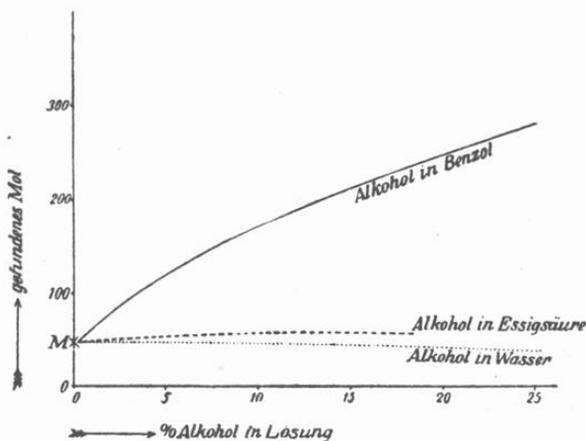


Fig. 69.
Mol des Alkohols in verschiedenen Lösungsmitteln nach dem Gefrierverfahren.

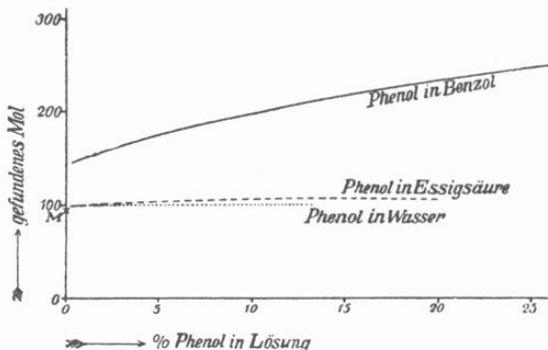


Fig. 70.
Mol des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln nach dem Gefrierverfahren.

Wasser ergeben nur wenig mit der Konzentration ansteigende, für die verdünntesten Lösungen noch etwas zu große Werte, denn die Kurven treffen die Ordinatenachse etwas oberhalb des Punktes $M \times$, der dem Mol $C_6H_5OH = 94$ entspricht.

Ähnlich wie sich Phenol in Benzol und Wasser verhält, verhält sich Essigsäure in Benzol und Wasser, was in Figur 71 dargestellt ist.

Bei dem Vergleich der drei Figuren 69 bis 71 fällt auf, daß die ausgezogene Kurve, welche dem Benzol als Lösungsmittel entspricht, immer zuoberst liegt, stärker gekrümmt ist und ansteigt. Die für Essigsäure als Lösungsmittel geltenden, gestrichelten Kurven liegen viel tiefer, steigen nur schwach an und sind nur sehr schwach gekrümmt.

In der Figur 70 sind die für Phenol gefundenen Molekulargewichte dargestellt. Auch hier zeigen sie sich in Benzollösung wieder stark mit der Konzentration zunehmend, aber selbst in den verdünntesten Lösungen werden noch viel zu große Werte gefunden, 144 statt 94. Der Grund hierfür ist der, daß das ausfrierende Benzol Phenol enthält (vgl. Seite 268). Die Lösungen in Essigsäure und

Die Fälle, in denen das Lösungsmittel Wasser war, sind durch punktierte Kurven dargestellt. Diese Kurven liegen direkt unter den Essigsäurekurven, sind fast geradlinig und fast horizontal.

Aus diesen Tatsachen läßt sich schließen, daß von diesen Lösungsmitteln dem Wasser am meisten die Fähigkeit zukommt, die gelösten Stoffe in einzelne, den chemischen Formeln entsprechende Molekeln zu spalten, die Essigsäure kommt ihm in dieser Fähigkeit fast gleich, im Benzol aber können die komplexen Molekeln am vollständigsten bestehen. Diese Verhältnisse geben wichtige Fingerzeige für die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.

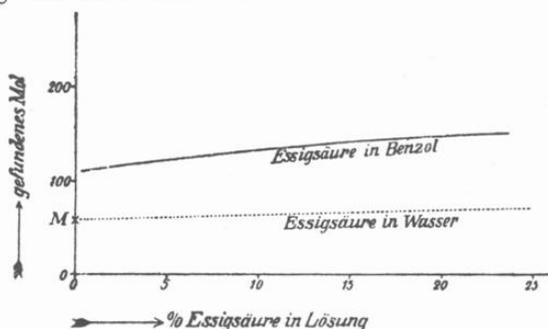


Fig. 71.
Mol der Essigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln nach dem Gefrierverfahren.

193. Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode bei Abscheidung unreinen Eises. Wie sich weiter oben zeigte, fällt die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung zu klein aus, wenn sich nicht reines „Eis“ ausscheidet, sondern eine kristallisierte Lösung des gelösten Stoffes im Eis. Deshalb muß auch das nach der Formel (Seite 275)

$$m = K \cdot \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{g}{G}$$

berechnete Molgewicht des gelösten Stoffes entsprechend zu groß erhalten werden. So ergaben (s. Seite 270) 4,27 g Jod in 100 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,601°, woraus sich m als Molgewicht des Jodes berechnet (K für Benzol ist 5100)

$$m = 5100 \cdot \frac{1}{0,601} \cdot \frac{4,27}{100} = 362$$

statt 253,94, also viel zu groß.

Nun bestand, wie vorher abgeleitet wurde, zwischen der beobachteten Erniedrigung E und der normalen Erniedrigung E_0 die Beziehung (Seite 270)

$$E = E_0 \left(1 - \frac{k}{f}\right),$$

wenn k die Konzentration des gelösten Stoffes in den Kristallen, f diejenige in der Flüssigkeit, mithin $\frac{k}{f}$ das Verteilungsverhältnis Kristall zu Flüssigkeit ist. Es ist also auch

$$E_0 = E \cdot \frac{1}{1 - \frac{k}{f}}.$$

Hat man $\frac{k}{f}$ bestimmt, so wird man auch bei Anwendung unreinen Eises das richtige Molgewicht erhalten, wenn man für die beobachtete

Erniedrigung E die auf Abscheidung reinen Eises korrigierte Erniedrigung $E \cdot \frac{1}{1 - \frac{k}{f}}$ einsetzt. Da in vorliegendem Falle für $\frac{k}{f}$ die Zahl 0,38 gefunden worden war, so ist

$$m = K \frac{1}{E \frac{1}{1 - \frac{k}{f}}} \cdot \frac{g}{G} = K \cdot \frac{1 - \frac{k}{f}}{E} \cdot \frac{g}{G},$$

$$m = 5100 \cdot \frac{0,62}{0,601} \cdot \frac{4,27}{100} = 225,$$

was mit der richtigen Zahl genügend übereinstimmt.

Analog wurde z. B. aus der Gefrierpunktserniedrigung von Benzol durch Thiophen das Molgewicht 133,3 statt 83,8 gefunden, als die Berechnung ohne Berücksichtigung des Thiophengehaltes der Kristalle durchgeführt wurde.²⁶⁷ Trägt man aber bei der Berechnung dem Umstande Rechnung, daß im Mittel von acht Versuchen $\frac{k}{f} = 0,414$ gefunden wurde, so erhält man normale Molgewichte von rund 80.

Das bei der Anwendung der Gefriermethode sich abscheidende Eis enthält wohl viel häufiger etwas von dem gelösten Stoffe, als man annimmt. Der Umstand entzieht sich jedoch sehr leicht der Wahrnehmung und bleibt deshalb bei der Berechnung des Resultates unbeachtet. Hierauf dürfte es zurückzuführen sein, daß in manchen Fällen die Gefriermethode zu hohe, mit der Konzentration kaum veränderliche Molgewichte ergeben hat. Tritt letzterer Fall ein, so wird man das auskristallisierende Eis stets auf Reinheit zu prüfen haben.

E 194. Gefrierpunkte kolloidaler Lösungen. Es gibt nun weiterhin eine große Anzahl von Stoffen, teils künstlich dargestellten, teils sehr verbreitet in der Natur vorkommenden, die in Lösung ganz enorm hohe Molekulargewichte zu besitzen scheinen, Molekulargewichte von ganz anderer Größenordnung, als sie nach den sonstigen chemischen Eigenschaften zu erwarten sind. Es handelt sich hier übrigens fast ausnahmslos nur um Lösungen in Wasser, also gerade in dem Agens, das sonst eine ganz hervorragende Fähigkeit besitzt, komplexe Molekeln zu spalten.

Das Eigentümliche der Stoffe, von denen hier die Rede ist, hat schon GRAHAM²⁶⁸ beobachtet, als er die Diffusion in wässriger Lösung untersuchte. Er fand, daß eine Gruppe von Stoffen verhältnismäßig schnell diffundierte, eine andere sehr langsam; und zwar wurde die erste Gruppe von den kristallisierenden Stoffen gebildet, die zweite von den nicht kristallisierenden. GRAHAM nannte deshalb die erste Gruppe „Kristalloïde“, die zweite „Kolloïde“ nach einem ihrer wichtigsten Vertreter, dem Leim. Diese Einteilung ist keineswegs eine exakte, denn man kennt viele Stoffe, die sich in Lösung als Kristalloïde verhalten, aber noch nie kristallisiert beobachtet sind, andererseits sind Kolloïde im kristallisierten

²⁶⁷ E. BECKMANN, Z. f. physik. Ch. 22, 614 (1897).

²⁶⁸ Lieb. Ann. 121, 1 (1862).

Zustande bekannt (Eiweiß). Es mag deshalb gleich hier betont werden, daß der scharfe Gegensatz zwischen Kolloïden und Kristalloïden, den GRAHAM annahm — er sprach von „zwei verschiedenen Welten der Materie“ —, überhaupt nicht existiert, indem ganz kontinuierliche Übergänge zwischen den Extremen zahlreich beobachtet sind.

Eine wesentliche Eigentümlichkeit der Kolloïde, durch welche GRAHAM auf diese Stoffe aufmerksam wurde, ist ihre sehr beschränkte Fähigkeit, zu diffundieren. Für gleiche Diffusion bedürfen die hier genannten Stoffe folgender Zeiten:

Kristalloïde:	Kolloïde:
Chlorwasserstoff 1	Eiweiß 49
Rohrzucker 7	Karamel 98.

Unterhalb -113° bildet Chlorwasserstoff schöne Kristalle.

Karamel wird aus Zucker durch Erhitzen auf 200° erhalten. Hierdurch geht also das Kristalloïd in ein Kolloïd über, das nun nur noch einen kleinen Bruchteil der früheren Diffusionsgeschwindigkeit zeigt.

195. Die chemische Natur der Kolloïde. Die Zahl der bisher bekannt gewordenen Kolloïde ist sehr groß, namentlich gehören die Stoffe, aus denen sich die Organismen aufbauen, fast alle zu dieser Gruppe. Die Fähigkeit, als Kolloïd aufzutreten, scheint nicht an besondere chemische Eigenschaften gebunden zu sein. E

In neuester Zeit ist es gelungen, zahlreiche Elemente als Kolloïde in kolloïder Lösung zu erhalten. Ein vielfach mit Erfolg angewendetes Verfahren besteht darin, die Elemente im elektrischen Lichtbogen unter Wasser zu verdampfen. Das Wasser nimmt dann einen Teil des Dampfes auf unter Bildung einer kolloïdalen Lösung. Es ist zu beachten, daß bei dieser gewaltsamen Operation der Wasserdampf und seine Zerfallprodukte vielfach auf die verdampften Elemente chemisch einwirken, wodurch die Kolloïde verunreinigt werden.

Ferner sind viele relativ einfach zusammengesetzte Stoffe der anorganischen Chemie in kolloïdaler Lösung erhalten worden, wie Kieselsäure, Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd und viele andere Hydroxyde, Arsensulfid, Antimonsulfid, Nickelsulfid und viele andere Sulfide, ferner Jodsilber und überhaupt viele Salze, namentlich schwer lösliche, komplizierter zusammengesetzte, wie Kupferferrocyanid, Berliner Blau u. s. w. Diese kolloïdalen Lösungen enthalten notwendig von ihrer Herstellung her zunächst auch noch Kristalloïde. So bereitet man kolloïdale Kieselsäure durch Mischen von Natriumwasserglas mit überschüssiger Salzsäure. Um letztere und das entstandene Chlornatrium zu entfernen, füllt man die Masse in einen Beutel von Pergamentpapier, den „Dialysator“ nach GRAHAM, den man in strömendes Wasser hängt. Salzsäure und Chlornatrium diffundieren leicht durch das Pergament und werden von dem strömenden Wasser fortgeführt, die nicht dialysierende Kieselsäure aber bleibt zurück. Es gelingt aber niemals, letztere ganz frei von Natrium und Chlor zu erhalten, gerade so wenig, wie es jemals gelingt, aus Eisenchlorid gewonnenes kolloïdales Eisenhydroxyd chlorfrei zu bekommen. Es ist nämlich eine ganz allgemeine Eigenschaft der Kolloïde, sehr hartnäckig andere Stoffe zurückzuhalten, wohl infolge einer Oberflächenanziehung, durch „Adsorption“. Dieser

Umstand ist bisher bei der Untersuchung der Eigenschaften der Kolloide viel zu wenig berücksichtigt worden. Es ist überhaupt kaum möglich, jemals eine Sicherheit zu erlangen, ob ein Kolloid rein, einheitlich ist, da das zuverlässigste Mittel der Reinigung und Erkennungsmittel der Reinheit, die Kristallisation, hier ausgeschlossen ist.

Sehr groß ist nun die Zahl der Kolloide in der Natur. Überall, wo tierisches oder pflanzliches Leben gedeiht, spielen die Kolloide eine wichtige Rolle. Die Humusbestandteile des Erdbodens sind Kolloide. Ihre enorme Aufnahmefähigkeit für die als Pflanzennahrung dienenden gelösten Salze verleiht ihnen ihre große Bedeutung. Sie halten dadurch diese Nährstoffe in der Bodenschicht fest, in welcher die Pflanze vegetiert, und geben sie an letztere sehr allmählich, dem Bedürfnis entsprechend, wieder ab, zugleich Speicher und Regulatoren. Ohne die speichernde Wirkung würden die Nährsalze in das Grundwasser versinken, und ohne die regulierende Wirkung würden die Pflanzen zeitweise an Überfluß, zeitweise an Mangel zugrunde gehen.

Die Pflanzen selbst aber und die Tiere bauen sich, wie schon erwähnt, fast nur aus Kolloiden und Lösungen von Kolloiden auf. Das die Zelle erfüllende Protoplasma, der Inhalt der Blutkörperchen sind kolloidale Lösungen. Die Protoplasmahaut, die Zellwandungen, die Interzellularsubstanz, die Umhüllung der Blutkörperchen, die Muskelscheiden und Sehnen sind Kolloidkörper, deren bedeutungsvolle Funktion als „halbdurchlässige Wände“ wir früher schon kennen lernten (bei der „Plasmolyse“, Seite 239). Leim, arabisches Gummi, Dextrin, Konglutin, verschiedene Eiweißarten, Tannin, Glykogen, Maltodextrin, Stärke, Inulin und viele andere sind aus Organismen gewonnene Kolloide, die vielen Forschern als Versuchsobjekte gedient haben. Es kann nicht genug betont werden, daß all diese „Stoffe“ vom chemischen Standpunkte aus sehr zweifelhaften Charakters sind, wohl meist Gemische von mehreren oder auch vielen chemischen Individuen. Verschiedene Präparate zeigen denn auch selbst hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung oft recht beträchtliche Verschiedenheiten, was nicht eben verwunderlich ist, wenn man den Ursprung dieser Körper bedenkt und berücksichtigt, daß die bei ihrer Darstellung angewandten Reinigungsmethoden durchaus nicht geeignet sind, ähnliche Körper von so wenig charakteristischen Eigenschaften zu trennen. Die hier zu bewältigenden Aufgaben sind noch ungleich schwieriger wie die bei der Trennung der „seltenen Erden“ zu lösenden, es fehlt vor allem auch so ziemlich jeder Anhalt dafür, ob und wie weit die Trennung gelungen ist. Untersuchungen an derartigen, der Natur entnommenen Kolloidkörpern haben denn auch unstreitig nur einen sehr bedingten Wert.

Es ist deshalb doppelt wertvoll, daß es in einzelnen Fällen gelungen ist, die Kolloidnatur von Stoffen mit ihrer chemischen Natur in Zusammenhang zu bringen. Eine in dieser Hinsicht sehr wertvolle Reihe sind die Natriumsalze der Fettsäuren, $\text{NaC}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2$, von welchen die niederen Glieder sich in jeder Hinsicht als Kristalloide verhalten, während die höheren Glieder, bei welchen $n = 16$ oder größer ist, durchaus Kolloidcharakter zeigen.²⁶⁹ Die Salze mittleren Kohlenstoffgehaltes aber ($n = 9$ bis 12) zeigen in Lösung von der Konzentration abhängige Übergangseigenschaften. Es ist hier wohl nicht die Größe der Molekel,

²⁶⁹ Vgl. F. KRAFFT, Ber. 28, 2573 (1895) und 29, 1328 (1896).

welche von ausschlaggebendem Einfluß ist, sondern die Änderung in der chemischen Natur der Molekel. Solange in den Salzen $R \cdot CO_2Na$ das Alkyl R noch kleiner ist, überwiegt der durch die Gruppe CO_2Na bedingte salzartige Charakter der Verbindung, es gibt normale Lösungen in Wasser. Wird aber das Alkyl R sehr groß, so überwiegt sein Einfluß, die kohlenwasserstoffartige Verbindung gibt mit Wasser keine eigentliche Lösung mehr, sondern eine Art von Emulsion, worauf später noch zurückzukommen ist.

196. Die osmotischen Eigenschaften der Lösungen von Kolloiden. Direkte Messungen des osmotischen Druckes von Kolloidlösungen sind nur wenige ausgeführt worden. An Lösungen von „arabischem Gummi“ in Wasser maß PFEFFER folgende Drucke mit Hülfe einer Kupferferrocyanatzelle: E

% Gummi	Druck	Mol
1	6,9 cm Hg	2570
6	25,9	4110
14	70,0	3540
18	119,2	2680.

Die aus den Drucken berechneten Molgewichte sind sehr schwankend. Sie haben auch nur bedingten Wert als untere Grenzen, denn „arabisches Gummi“ ist als eingetrockneter Pflanzensaft natürlich ein Gemisch vieler Stoffe, wenn es auch der Hauptsache nach aus arabin-saurem Kalium und Calcium besteht. Weitere Molgewichte, die aus osmotischen Drucken berechnet wurden, sind:

Dextrin 1080; Leim 4900 und 5200; Konglutin (Knochenleim) 9500; Wolframsäure 1700 und 1720.

Entsprechend den relativ kleinen osmotischen Drucken weisen die Kolloidlösungen auch nur sehr kleine Gefrierpunktserniedrigungen auf, wie die folgenden Zahlen²⁷⁰ zeigen, die sich auf Lösungen von Eiereiweiß in Wasser beziehen:

Eiweiß in 100 g H ₂ O	Gefr.-P.-Ern.	Mol.
14,5	0,020°	14000
23,2	0,028°	15000
21,1	0,037°	13000
30,4	0,041°	14000
44,5	0,060°	14000.

Zur Beleuchtung der chemischen Einheitlichkeit des durch Dialyse sorgfältig gereinigten Eiweißes genügt die Angabe, daß der Aschegehalt der einzelnen Präparate von 0,30 bis 0,66 % schwankte. Wenn bei den Versuchen auch nur ein kleiner Teil des Aschegehaltes in Gestalt von Salzen in Lösung geht, so genügt das, um die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung hervorzurufen.

Von der großen Zahl der Molgewichtsbestimmungen, die von verschiedenen Forschern an vielen natürlich vorkommenden und künstlich

²⁷⁰ SABANEJEW und ALEXANDROW, Z. f. physik. Ch. 9, 88 (1892).

dargestellten Kolloiden nach der Gefriermethode ausgeführt wurden, seien hier einige Resultate angeführt:

Gummi arabikum 4625, 3700, 2200;
 Gerbsäure 3700, 2600, 2050, 1100;
 Gallussäure 18500;
 Stärke 25000;
 Eisenhydroxyd 6000;
 Wolframsäure 800;
 Kieselsäure > 50000.

Bezüglich der nicht wässerigen Lösungen sei erwähnt, daß z. B. „Kautschuk“, ein eingetrockneter Pflanzensaft sehr wechselnder Herkunft und Zusammensetzung, in Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung gab, die zum Mol 6500 führt, ebenso zeigt Gerbsäure in Eisessig 1100.

Wie zu erwarten, ist auch die Siedepunkterhöhung der Kolloidlösungen minimal. Auch hier haben verschiedene Forscher für eine Anzahl von Kolloiden sehr wechselnde Molgewichte gefunden. Verfasser konnte z. B. an einer Stärkelösung von 20% überhaupt noch keine Siedepunkterhöhung erkennen. Wäre die Erhöhung auch nur 0,001° gewesen, so würde dies einem Mol von 130000 entsprechen. Die Stärke war auf das umständlichste und sorgfältigste von dem Botaniker ARTHUR MEYER in Marburg a. L. gereinigt worden.

Sehr interessant sind nun die Siedepunkterhöhungen, die von den Natriumsalzen der Fettsäuren in Wasser erzeugt werden²⁷¹ und hier im Auszuge mitgeteilt werden sollen:

g in 100 g H ₂ O.	Erhöh.	Mol
Natriumsalze		
Acetat		
NaC ₂ H ₃ O ₂ = 82		
0,903	0,093	50
3,074	0,320	50
9,057	1,024	46
25,17	3,248	40
34,46	4,805	37
Propionat		
NaC ₃ H ₅ O ₂ = 96		
3,787	0,380	52
11,477	1,200	50
19,776	2,226	46
Capronat		
NaC ₆ H ₁₁ O ₂ = 138		
1,844	0,137	70
6,714	0,474	74
14,962	1,022	76
26,323	1,684	81
39,711	2,322	89
47,928	2,733	91
67,715	3,819	92
95,915	5,062	99

²⁷¹ F. KRAFFT, Ber. 28, 2573 (1895) und 29, 1328 (1896).

g in 100 g H₂O. Erhöh. Mol

Nonylat



3,436	0,124	144
6,049	0,190	166
9,598	0,240	208
13,734	0,292	245
20,375	0,371	286
27,706	0,455	317
39,009	0,648	313

Laurinat



0,694	0,020	180
3,281	0,036	474
5,380	0,062	451
11,341	0,113	521
21,894	0,254	448
41,767	0,505	430

Palmitat



1,007	0,030	174
3,139	0,035	466
7,663	0,045	855
16,35	0,080	1060
25,72	0,000	∞

Stearat



1,992	0,012	870
4,968	0,018	1500
12,80	0,048	1400
19,05	erst 0,066	1500
	dann 0,040	2500
27,21	erst 0,015	9000
	dann 0,000	∞

Oleat



0,917	0,013	360
16,87	0,000	∞
26,5	0,000	∞

Erucate



10,0	0,001	52000
------	-------	-------

Die vorstehenden Zahlenreihen sind sehr wichtig für die Auffassung kolloidaler Lösungen überhaupt. Natriumacetat und Propionat geben, wie in Hinblick auf die Ionenspaltung zu erwarten, etwa halbe Molge-

wichte. Daß die Zahlen bei sehr großen Konzentrationen noch abnehmen, ist eine Folge der unkorrigierten Berechnungsweise (vgl. den osmotischen Druck der konzentrierten Zuckerlösungen). Das Capronat schließt sich in verdünnteren Lösungen ganz den vorhergehenden an, bei den letzten, allerdings sehr konzentrierten Lösungen macht sich schon Komplexbildung deutlich bemerkbar. Bei dem Nonylat ist dies von vornherein der Fall, die konzentrierteren Lösungen scheinen hier vornehmlich Doppelmolekeln zu enthalten, doch kommt deren Mol infolge teilweiser Ionenspaltung und Hydrolyse nicht ganz zum Vorschein. Das Laurinat zeigt die Bildung der Doppelmolekeln weit ungetrübt, über ein großes Konzentrationsintervall und schon in recht verdünnter Lösung (0,15 normal). Bei dem jetzt folgenden Palmitat erscheint das Mol schon in der 0,1 normalen Lösung verdoppelt, in der 0,2 n verdreifacht und in der 0,6 n vervierfacht. Es dürfte das nicht so zu verstehen sein, daß in den einzelnen Lösungen, wenn auch nur ganz vorherrschend, die Molekeln $(\text{NaC}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_3$ oder $(\text{NaC}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_4$ vorhanden wären, sondern daß die Zahl der ionisierten und der einfacheren Molekeln verhältnismäßig immer kleiner, die der zu kolloidalen Komplexen vereinigten immer größer wird. Bei der konzentriertesten, doch erst 1,0 normalen Lösung wird eine Siedepunkterhöhung nicht mehr wahrgenommen, so daß im gewöhnlichen Sinne gelöste Molekeln nicht mehr vorhanden sind, alles Salz ist als Kolloid vorhanden.

Ganz besonders lehrreich ist nun aber das Verhalten des Stearates. Schon die erste, nur 0,06 normale Lösung ergibt ein dreifaches Mol, das bei der 0,15 n Lösung schon fünffach geworden ist. Die 0,6fach normale Lösung gibt bald nach der Herstellung eine Siedepunkterhöhung von 0,066°, woraus sich das Mol zu 1500 berechnet. Bei andauerndem Sieden aber fällt die Erhöhung auf 0,040°, was dem Mol 2500 entspricht. Dieses Verhalten dürfte folgendermaßen zu deuten sein. Die ersten Anteile des Salzes, die in Lösung gehen, verhalten sich normal, da ja anfangs die Lösung sehr verdünnt ist; je mehr Salz sich löst, desto komplexere Molekeln entstehen, schließlich entstehen kolloidale Komplexe, welche noch einen Teil der gelösten Molekeln auf sich niederschlagen, so daß die Siedepunkterhöhung sogar zurückgeht. Dieser Vorgang erfordert Zeit und scheint durch das Kochen begünstigt zu werden, erst nach längerem Kochen erreicht er ein Gleichgewicht. — Bei der konzentriertesten Lösung schließlich, die allerdings auch nur 0,9 normal ist, ist die schließliche Kolloidbildung so vollständig, daß die anfangs unbedeutende Siedepunkterhöhung wieder ganz verschwindet. Das Stearat hat hier scheinbar das Molgewicht ∞ .

Ganz Ähnliches wird beim Oleat und Erucat beobachtet.

Die hier mitgeteilte Auffassung, daß der kolloidale Zustand dieser Salze erst im Verlaufe längeren Kochens der Lösungen vollständig wird, findet eine Stütze in der Tatsache, daß nicht gekochte und weniger konzentrierte Lösungen durch ihre Leitfähigkeit weitgehende Ionenspaltung anzeigen.²⁷² Im übrigen verhalten sich die kochenden konzentrierten Seifenlösungen, welche selbst keine Siedepunkterhöhung besitzen, anderen gelösten Stoffen gegenüber ganz normal; denn Salze, die man in ihnen löst, z. B. Chlornatrium, rufen die normale Siedepunkterhöhung hervor.

²⁷² L. KAHLBERG und O. SCHREINER, Z. f. physik. Ch. 27, 552 (1898).

Wichtig ist ferner die Tatsache, daß die Salze, welche in kochendem Wasser mehr oder weniger vollständig kolloidal werden, sich in kochendem Alkohol bei ähnlicher Konzentration ganz normal verhalten, die normale Siedepunkterhöhung, also auch das normale Molekulargewicht ergeben, wie die folgenden Zahlen zeigen²⁷³:

Kaliumacetat $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 98$; gefunden 93 bis 98.

Kaliumheptylat $\text{KC}_7\text{H}_{13}\text{O}_2 = 168$; gefunden 154 bis 157.

Natriumlaurinat $\text{NaC}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2 = 222$; gefunden 237.

Natriummyristat $\text{NaC}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2 = 250$; gefunden 253.

Natriumpalmitat $\text{NaC}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2 = 278$; gefunden 283.

Natriumoleat $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2 = 304$; gefunden 301 bis 360.

Die Molgewichte steigen jedoch, sowie dem Alkohol auch nur sehr wenig Wasser zugesetzt wird. 2,37 g Kaliumoleat in 22,15 g Alkohol gaben eine Erhöhung von $0,355^\circ$, entsprechend dem Mol 347 statt 320. Durch Zusatz von nur 1,5 g Wasser fiel die Erhöhung sofort auf $0,265^\circ$, entsprechend einem Mol von 469 statt 320.

197. Sonstige Eigenschaften der Kolloide. Überläßt man Lösungen kolloidaler Stoffe sich selbst, so gehen sehr häufig gewisse Veränderungen mit ihnen vor. In manchen Fällen gesteht die ganze Lösung nach einiger Zeit zu einer homogen erscheinenden Gallerte, wie das z. B. bei Kieselsäure, Eiweißstoffen, Gelatine, Agar-Agar u. s. w. oft eintritt. In anderen Fällen wird die Lösung allmählich inhomogen, sie beginnt zunächst zu opalisieren, wird trübe, es sind flockige Ausscheidungen wahrnehmbar, schließlich ist ein flockiges, schleimiges oder sonstwie beschaffenes Sediment entstanden. E

Die Lösung verhält sich demnach, als ob sie für das Kolloid übersättigt gewesen wäre, doch ist die Gelatinierung oder Abscheidung eines Sedimentes nicht mit der Abscheidung eines Kristalloides, mit der Kristallisation, übereinstimmend, indem das Abgeschiedene nicht eine Phase bestimmter Zusammensetzung darstellt. Entzieht man z. B. einem gelatinisierten Stärkekleister, Leim oder dergl. fortgesetzt Wasser durch Trocknung, so sieht man, wie sich die Eigenschaften der Masse gar allmählich ändern in dem Maße, wie das Wasser mit kontinuierlich immer kleiner werdender Dampfspannung fortgeht. Dabei erleidet das Kolloid eine Volumverringerng, durch die ganz erstaunlich große Zugwirkungen hervorgerufen werden können. Als Verfasser dieses in gläsernen Gefäßen Stärkelösungen eintrocknen und dann bei etwa 100° trocknen ließ, riß die sich zusammenziehende Stärke nicht vom Glase los, sondern sie riß unzählige Glasschuppen mit muschligem Bruch aus dem Boden der Bechergläser, eine Tatsache, aus der hervorgeht, daß der Zusammenhang der Molekeln in der kolloidalen Stärke ganz ungewöhnlich groß ist.

Das letzte Wasser halten die eintrocknenden Kolloide ganz außerordentlich fest, so daß es ihnen häufig überhaupt nicht ohne tiefer greifende Zersetzungen entzogen werden kann. Die Kolloide verhalten sich demnach dem Wasser gegenüber wie ein Lösungsmittel, mit der Verdünnung des Wassers fällt sein Dampfdruck. An der Luft sind deshalb die Kolloide mehr oder weniger stark hygroskopisch.

²⁷³ F. KRAFFT, Ber. 32, 1584 (1899).

Durch Austrocknen erfahren Kolloide oft tiefgreifende Veränderung. Während manche von ihnen nachher wieder leicht von Wasser aufgenommen werden, ist dies bei anderen nur teilweise oder gar nicht mehr der Fall.

Auch in anderer Hinsicht verhalten sich die verschiedenen Kolloide sehr verschieden. Gefrierenlassen der Lösung wirkt ähnlich wie Verdampfenlassen. Die Kolloide werden abgeschieden, beim Wiederauftauen gehen sie ganz, teilweise oder nicht wieder in Lösung. Manche von ihnen werden durch andere lösliche Stoffe, namentlich Salze und Säuren, niedergeschlagen. Die Niederschläge werden dann von reinem Wasser ganz, teilweise oder nicht wieder gelöst. Andere Kolloide gelatinieren durch Erhitzen der Lösung, wieder andere sind in der Hitze leichtflüssig und gelatinieren beim Abkühlen. Aus diesen wenigen Angaben ist schon zu ersehen, daß die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen ganz außerordentlich groß ist, so daß sich ganz allgemeine Gesetzmäßigkeiten noch nicht aufstellen lassen.

Auch die gelatinierten Kolloidlösungen sind interessante Gebilde. Eine ihrer wichtigsten Eigenschaften haben wir schon kennen gelernt, nämlich die, als halbdurchlässige Wände zu fungieren. Die Niederschläge, welche, wie das Kupferferrocyanat, zur Messung osmotischer Drucke gedient haben, gehören ihrer mechanischen Beschaffenheit nach zu den gelatinierten Kolloiden. Diese haben nun die Eigentümlichkeit, daß viele Kristalloide sich in ihnen mit derselben Leichtigkeit bewegen, wie in reinem Wasser. Deshalb setzen sie der Diffusion und elektrischen Leitung dieser kein nennenswertes Hindernis entgegen. Manche anderen Kristalloide jedoch und alle Kolloide sind in ihnen in der Diffusion vollkommen behindert. Deshalb vermag kein Kolloid in eine durch ein anderes Kolloid gelatinierte Lösung einzudringen, während sich die Mehrzahl der Kristalloide frei zu bewegen vermag. Es ist dies eine Tatsache, die von größter biologischer Bedeutung ist.

E 198. Vorstellungen über das Wesen der kolloidalen Lösungen.

Die oben ausführlich besprochenen Versuche mit Lösungen von fettsauren Salzen haben gezeigt, daß die kolloidalen Lösungen einerseits durch allmählichen Übergang mit den normalen Lösungen verbunden sind. Beobachtungen über die zeitlichen Veränderungen solcher Lösungen und Sedimentationen aus ihnen lassen vermuten, daß auch andererseits ein ganz allmählicher Übergang zu den größeren Suspensionen besteht. Sie würden demnach die einphasigen, homogenen, echten Lösungen verbinden mit den zweiphasigen, heterogenen Suspensionen, und es wird mehr als schwierig sein, eine natürliche Grenze anzugeben. Praktisch wird man als echte Lösungen diejenigen ansehen, in welchen osmotische Kräfte normaler Größe auftreten, als unechte oder Pseudolösungen aber diejenigen, in welchen osmotische Kräfte nicht oder kaum nachweisbar sind. Schwierigkeiten bereiten der Systematik nur diejenigen Lösungen, in welchen zwar noch sehr deutliche, aber doch immerhin abnorm kleine osmotische Kräfte wirken, die also bei gewöhnlicher Berechnung zu abnorm hohen Molgewichten führen würden, zum hundert- oder tausendfachen von dem, was man nach der chemischen Formel erwarten sollte.

Hier sind augenscheinlich zwei Deutungen möglich: entweder der osmotische Druck kommt tatsächlich von gleichartigen Molekeln der berechneten Größe oder er rührt von viel kleineren, chemisch vielleicht normalen Molekeln her, die dem Gewicht nach nur einen kleinen Bruchteil des gelösten Stoffes ausmachen, während seine Hauptmenge, der wirklich kolloidale Anteil, zu großen Molekelkomplexen vereinigt ist, deren osmotische Wirkung verschwindend klein ist. Es deutet in der Tat sehr vieles darauf hin, daß ein Stoff in kolloidaler Lösung sich in verschiedenen Anteilen verschieden verhält. So fällt oft ein Teil des Gelösten sehr bald als Sediment zu Boden, während ein anderer, oft sehr kleiner Teil hartnäckig in Lösung bleibt. Gewisse Wirkungen (z. B. katalytische) kolloidaler Lösungen werden oft durch andere Stoffe zerstört, deren Menge unbegreiflich klein ist im Vergleich zur Menge des gelösten Kolloids („Vergiftung“ des Platinkolloids nach BREDIG). Auch hier genügt die Annahme zur Erklärung, daß nur ein kleiner Teil des Stoffes, der allein wirksam war, durch das Reagens verändert wurde, während die Hauptmenge des Stoffes von vornherein nur wirkungsloser Ballast war.

Von größter Bedeutung wäre deshalb die Feststellung der Dimensionen der Komplexe, welche die verschiedenen Stoffe in kolloidaler Lösung bilden. Wir haben oben gesehen, daß sich aus Siedepunktserhöhungen ihrer wässrigen Lösungen das Mol des erucasäuren Natriums zu etwa 50 000, und das der ganz reinen Stärke wohl zu reichlich 100 000 ergibt. Es wäre zu überlegen, ob derartige Riesenmolekeln nicht in das Bereich der Sichtbarkeit kommen müßten. In einem früheren Kapitel (Seite 180) hatte sich ergeben, daß das Gewicht einer Molekel vom Molgewicht M etwa $M \cdot 1,8 \cdot 10^{-26}$ g betragen dürfte. Wären nun in der kolloidalen Lösung von erucasäurem Natrium wirklich lauter Molekeln vom Molgewicht 50 000, so würden diese Molekeln $50000 \cdot 1,8 \cdot 10^{-26} = 9 \cdot 10^{-22}$ g wiegen. Nimmt man an, was der Wahrheit genügend nahe kommen wird, diese Molekeln seien Kugeln vom Volumgewicht 1 und dem Radius r , so wäre

$$\frac{4}{3} r^3 \pi = 9 \cdot 10^{-22}$$

oder

$$r = 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Die Molekeln der kolloidalen Erucasäure hätten demnach einen Durchmesser von etwa $1,2 \cdot 10^{-7}$ cm, die der kolloidalen Stärke von $1,5 \cdot 10^{-7}$ cm. Das ist aber mehr als die Dicke von Goldhäutchen, die FARADAY herstellte und die höchstens $5 \cdot 10^{-8}$ cm dick waren. Auch bildet Öl auf Wasser Schichten, die nur etwa $5 \cdot 10^{-8}$ cm dick sind.²⁷⁴ Existieren deshalb in den kolloidalen Lösungen tatsächlich Molekeln solcher Größenordnung, so müssen sie in das Bereich der mikroskopischen Sichtbarkeit kommen. Der Versuch hat diese Annahme denn auch bestätigt.

Betrachtet man kolloidale Lösungen mit Hilfe des „Ultramikrosopes“²⁷⁵, das heißt durch ein Mikroskop bei intensivster seitlicher Beleuchtung, so sieht man in vielen von ihnen feinste Teilchen bis zu

²⁷⁴ Nach RÖNTGEN, Wied. Ann. 41, 321 (1890).

²⁷⁵ SIEDENTOPF und ZSIGMONDY, Ann. d. Phys. (4) 10, 1.

10^{-7} cm in ihrer Eigenfarbe auf dunklem Grunde leuchten. Über die Größe der Teilchen gibt folgende Rechnung Aufschluß.²⁷⁶ Eine 0,005-prozentige Goldlösung zeigte einen Abstand der Goldteilchen von $1,1 \cdot 10^{-4}$ cm, so daß auf 1 cm Länge $0,91 \cdot 10^4$ Teilchen oder auf 1 cbcm $0,75 \cdot 10^{12}$ Teilchen entfallen. Diese wiegen $5 \cdot 10^{-5}$ g. Wiegt 1 Teilchen x Gramm, so ist demnach

$$0,75 \cdot 10^{12} x = 5 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

$$x = 6,7 \cdot 10^{-17} \text{ g}$$

Nimmt man die Teilchen kugelig vom Radius r und vom Volumgewicht des Goldes an, so ist

$$\frac{4}{3} r^3 \pi \cdot 19,3 = 6,7 \cdot 10^{-17}$$

$$2r = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm.}$$

Die kolloidalen Goldteilchen haben demnach einen Durchmesser von wenigstens $1,9 \cdot 10^{-6}$ cm.

Die einprozentige Lösung von Hühnereiweiß²⁷⁷ gestattet unter dem Ultramikroskop noch keine Auflösung in unterscheidbare Körperchen, in 0,0001prozentiger Lösung aber sieht man sehr verschieden große Körperchen, die großen $0,5$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ cm, die kleinsten aber nur als dimensionslose Lichtpunkte. Es ist hierdurch die oben ausgesprochene Ansicht als zutreffend erwiesen, daß es sich in den kolloidalen Lösungen nicht um komplexe Molekeln bestimmter Größe handelt, sondern daß Gebilde allerverschiedenster Größe nebeneinander bestehen. Daß also die Hauptmasse des Kolloides viel größere Komplexe bildet, als es die Molekulargewichtsbestimmungen aus den osmotischen Größen ergeben. Wie Hühnereiweiß verhielt sich auch Blutserumeiweiß. Dagegen konnten in Peptonlösungen einzelne Teile nicht unterschieden werden, so daß der Durchmesser derselben unter $1 \cdot 10^{-7}$ liegen muß. Glycogenlösung von 1:300000 wies Teilchen von $6 \cdot 10^{-6}$ cm auf.

Interessant ist, daß die in dem Wasser schwebenden Kolloidteilchen sich sämtlich in rascher, vibrierender Bewegung befinden, die kleineren energischer als die größeren. Trotz der lebhaften Bewegung bewahren sie ihre gegenseitigen Abstände, was auf abstoßende Kräfte schließen läßt: eine treffliche Illustration zur kinetischen Theorie der Gase, Flüssigkeiten und Lösungen. Wird aber zu der Glycogenlösung eine Diastase gegeben, so entstehen aus den vielen kleinen Teilchen eine kleinere Zahl großer Teilchen: während sich die gleichnamigen Kolloidteilchen abstoßen, bewirkt das fremde Kolloid Vereinigung der Teilchen.

Nach diesen Beobachtungen darf es als sicher erscheinen, daß wenigstens sehr viele kolloidale Lösungen, namentlich auch die in den Organismen eine Rolle spielenden heterogenen Gebilde, mehrphasige Pseudolösungen sind. Darauf deuten auch die an solchen Lösungen zu beobachtenden Verteilungserscheinungen gelöster Kristalloide hin. So nimmt Stärke²⁷⁸, gleichgültig, ob nur suspendiert oder kolloidal gelöst, aus Wasser Jod auf, unter Bildung der sogenannten blauen Jodstärke, so daß das Verhältnis (Jod in Stärke)ⁿ: (Jod in Wasser) gleich einer Konstanten ist.

²⁷⁶ KIRCHNER u. ZSIGMONDY, Ann. d. Phys. (4) 15, 588.

²⁷⁷ E. RAEHLMANN, Chem. Centralbl. 1904, I, 321.

²⁷⁸ F. W. KÜSTER, Ann. d. Chem. 283, 360 (1894).

199. Reaktionen der Kolloide in Lösung. Die Kolloidlösungen sind sehr leicht veränderliche Gebilde, sie reagieren sehr leicht auf chemische und sonstige Einflüsse. E

Wird durch eine Kolloidlösung ein elektrischer Strom geschickt, so bewegt sich das Kolloid mit dem Strome meist so, als ob es negative Ladungen enthielte. Dies ist sehr verständlich, weil allgemein suspendierte Stoffe gegen das sie umgebende Medium Potenzialdifferenzen annehmen, und zwar derartig, daß die Stoffe höherer Dielektrizitätskonstante (hier das Wasser) positiv werden.²⁷⁹ Diese elektrostatischen Ladungen bewirken nicht nur die Fortführung der Teilchen mit dem Strome, sie rufen auch die gegenseitigen Abstoßungskräfte hervor, die, wie oben angegeben, den Abstand der Teilchen voneinander aufrechtzuerhalten suchen, und so Zusammenballen und Sedimentation erschweren.

Aber nicht alle Kolloide erweisen sich als negativ geladen, denn bei manchen findet die Fortführung oder Konvektion auch in umgekehrtem Sinne, zur Kathode, statt. Positiv sind z. B. die Hydroxyde, was mit der Tatsache in Übereinstimmung ist, daß Hydroxyde negative Hydroxylionen OH' in die Lösung entsenden, so daß der Rest mit positiver Ladung zurückbleibt. Diese Kolloidteilchen würden hiernach als massige, komplexe Kationen erscheinen. Andere Kolloide sind positiv oder negativ, je nach der Natur der „Lösungsgenossen“, der mitgelösten Stoffe. Hühnerweiß z. B. wandert zur Anode, wenn die Lösung eine Spur Alkali enthält, eine Spur Säure aber ruft kathodische Konvektion hervor.²⁸⁰

Da die elektrischen Ladungen, wie oben schon erwähnt, von sichtlicher Bedeutung für Entstehung und Beständigkeit kolloidaler Lösungen sind, so lassen sich die Kolloide durch Entziehung dieser Ladungen gerade so fällen, wie z. B. Silber dadurch ausgefällt wird, daß man seinem Jon Ag⁺ die elektrische Ladung entzieht. Gelangt das Kolloidteilchen infolge der Konvektion an die entgegengesetzt geladene Elektrode, so findet Neutralisation der Ladungen statt, die Kolloidteilchen stoßen sich nicht mehr ab, vereinigen sich deshalb, so daß sich das Kolloid niederschlägt, sedimentiert. Dieses Verhalten der Kolloide hat schon technische Verwertung zum Entwässern des Torfes und anderer Kolloide gefunden.²⁸¹

Man kann aber auch die Kolloidteilchen in der Lösung selbst elektrisch neutralisieren, wodurch sie ebenfalls ihre Beständigkeit einbüßen. Vermischt man die Lösungen zweier verschiedener Kolloide gleicher Ladung, so tritt keine Fällung ein, während sich ungleich geladene Kolloide gegenseitig ausfällen.²⁸² Dieser Vorgang entspricht ganz der Neutralisation von Säure und Base. Vollständigste Fällung wird erreicht, wenn das positive und negative Kolloid in ganz bestimmten, elektrisch äquivalenten Mengenverhältnissen angewandt werden. Die gegenseitige Fällung von Kolloiden ist von großer, praktischer Bedeutung, sowohl für die Technik (Färbeprozesse, Klärung von Abwässern) als auch für den Haushalt der Natur (Sedimentation in Gewässern, Entstehung unlöslicher Stoffe in den Organismen).

Von großer Wichtigkeit und viel studiert ist ferner die Fällung von

²⁷⁹ A. COEHN, Ann. Phys. (3) 64, 217 (1898).

²⁸⁰ HARDY, Zeitschr. f. physik. Ch. 33, 385 (1900).

²⁸¹ Siehe z. B. GRAF VON SCHWERIN, Z. f. Elektrochem. 9, 739 (1903).

²⁸² W. BILTZ, Berl. Ber. 1904, 1110.

Kolloidlösungen durch Elektrolyte, wofür das Gerinnen von Eiweißlösungen (Milch, Hühnereiweiß) durch Säuren, das Aussalzen von Farbstoffen allgemein bekannte Beispiele sind. Das Fällungsvermögen verschiedener Elektrolyte verschiedenen Kolloiden gegenüber verändert sich hierbei innerhalb außerordentlich weiter Grenzen. So waren z. B. zur Fällung einer kolloidalen Arsensulfidlösung²⁸³ die folgenden, in Molen ausgedrückten Salzmengen erforderlich:

Kaliumchlorid	1600
Bariumchlorid	14,1
Eisenchlorid	2,2
Aluminiumchlorid	1,0

1,0 Mol Aluminiumchlorid wirkt demnach ebenso stark, wie 1600 Mole Kaliumchlorid. Das durch analoge Versuche vielfach bestätigte Resultat ist wohl so zu deuten, daß die Chloride der dreiwertigen Metalle in der stark verdünnten Lösung beträchtlich hydrolysiert sind, die kolloidal gelösten, positiv geladenen Hydroxydteilchen neutralisieren die negativ geladenen Kolloidteilchen des Arsensulfides, so daß gegenseitige Fällung erfolgt.

Trotz zahlreicher Einzelbeobachtungen über die Fällung von Kolloiden läßt sich allgemein Gesetzmäßiges noch nicht sagen. Während Eiweiß schon durch schwache Salzsäure gefällt wird, ist Kieselsäure in kolloidaler Lösung in starker Salzsäure gerade beständig. Viele Stoffe lösen sich überhaupt nur dann kolloidal, wenn starke Elektrolyte zugegen sind, andere sind nur in möglichst reinem Wasser beständig. —

Eine sehr hervorstechende Eigenschaft der Kolloide ist ferner ihr oft erstaunlich großes Adsorptionsvermögen anderen Stoffen gegenüber. Hierher gehört das jedem Analytiker bekannte hartnäckige Festhalten von Salzen durch kolloidale Niederschläge, was das analysenreine Auswaschen der letzteren so sehr erschwert, ja oft geradezu unmöglich macht. Es ist sehr schwer, wenn nicht unmöglich, hier eine Grenze zu ziehen zwischen chemischer Bindung, Lösung und Adsorption, welche letztere lediglich Festhalten an der Oberfläche sein soll. Wichtig ist, daß die Bindekraft der Kolloide verschiedenen Salzen gegenüber oft eine recht verschiedene ist, selbst wenn die Salze chemisch sehr ähnlich sind. So werden Kaliumsalze durch die Kolloide des Ackerbodens außerordentlich energisch zurückgehalten, Natriumsalze aber so gut wie gar nicht. Gießt man durch eine mäßig dicke Schicht von humusreicher Blumenerde eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrat, so ist das unten ablaufende Wasser fast kaliumfrei. Natriumsalze werden aber nicht nur nicht zurückgehalten, sie wirken sogar direkt auslaugend auf Stoffe, die sonst vom Ackerboden festgehalten werden.

Diese Tatsachen sind für das Pflanzenleben von größter Bedeutung, indem dadurch die als Pflanzennahrung unentbehrlichen Kaliumsalze vor dem Fortgewaschenwerden aus dem Vegetationsbereich bewahrt bleiben, während die der Vegetation nachteiligen Natriumsalze ungehindert durch den ewigen Kreislauf des Wassers dem Meere zugeführt werden. Durch diese Verhältnisse findet auch der Widerspruch in der Verteilung von Kalium und Natrium auf der Erde seine Lösung. Die ganze Erde enthält dem Gewicht nach 3,2% Kalium und 2,3% Natrium. Durch Verwittern der Gesteine geht deshalb mehr Kalium in lösliche Form über

²⁸³ LINDER u. PICTON, Journ. of the Chem. Soc. 67, 63 (1885).

als Natrium. Man sollte deshalb erwarten, daß im Meere, in welchem sich die löslich gewordenen Verwitterungsprodukte seit Jahrtausenden angehäuft haben, mehr Kalium- als Natriumsalze angetroffen werden. Tatsächlich aber ist der Kaliumgehalt des Meerwassers sehr klein im Vergleich zum Natriumgehalt. Und dieses Verhältnis findet sich auch im Wasser der Flüsse, obwohl diese mit Grundwasser gespeist werden, das von Boden stammt, der weit mehr Kalium- als Natriumsalze enthält.

200. Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten. Werden Gase mit Flüssigkeiten in Berührung gebracht, so nimmt die Flüssigkeit ganz allgemein etwas von dem Gase auf, doch ändert sich das Verhältnis der Gasmenge, welche von einer gegebenen Flüssigkeitsmenge aufgenommen werden kann, ganz außerordentlich mit der chemischen Natur der Flüssigkeit und des Gases sowie mit den äußeren Bedingungen. So löst z. B. 1 g Wasser bei 0° 9 g Jodwasserstoffgas, während andererseits z. B. Sauerstoff und Stickstoff von Quecksilber überhaupt nicht nachweisbar gelöst werden, wie daraus hervorgeht, daß Quecksilberbarometer viele Jahre lang brauchbar bleiben, also ihre „TORRICELLI'sche Leere“ bewahren, was nicht möglich wäre, wenn das Quecksilber atmosphärische Luft auflöste.

Ehe die Gesetze über die Löslichkeiten von Gasen in Flüssigkeiten erörtert werden, ist festzusetzen, was hier unter „Löslichkeit“ verstanden werden soll.

Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit kann z. B. definiert werden durch die Angabe

1. wieviel g des Gases sind in 100 g des Lösungsmittels gelöst;
2. wieviel g des Gases sind in 100 g der entstandenen Lösung vorhanden (Angabe nach Gewichtsprozenten);
3. wieviel Mole des Gases sind in 1000 ccm der Lösung vorhanden (Angabe nach Mol-Normalität);
4. wieviel Volume des Gases, reduziert auf Normalverhältnisse (0° und 76 cm Druck), werden von einem Volum der Flüssigkeit gelöst, wenn der Partialdruck des Gases 76,0 cm beträgt („Absorptionskoeffizient“ von BUNSEN, 1885);
5. wieviel Volume des Gases (unkorrigiert!) sind in einem Volum der Flüssigkeit gelöst („Löslichkeit“ oder „Löslichkeitskoeffizient“ nach OSTWALD).

Demnach ist

$$\text{„Löslichkeit“} = \text{„Absorptionskoeffizient“} \cdot \frac{T}{273}.$$

Die erste Art, die Löslichkeit eines Gases anzugeben, ist bequem, wenn die Löslichkeit groß ist und bequem durch Wägung bestimmt werden kann, wie es z. B. bei der Aufnahme von Chlorwasserstoff durch Wasser der Fall ist.

Die Angabe nach 2. ist die in der Technik und im Laboratorium gebräuchlichste, während die Angabe nach 3. für titrimetrische Arbeiten besonders geeignet ist.

Der nach 4. bestimmte „Absorptionskoeffizient“ bietet bei theoretischen Arbeiten mancherlei Vorzüge, doch ist, wie sich noch zeigen wird,

die einfache „Löslichkeit“ in mancherlei Hinsicht eine noch vorzuziehende Ausdrucksweise.

Man findet in der Literatur Löslichkeiten auch noch anders ausgedrückt, z. B. durch Angabe des Molverhältnisses von gelöstem Stoff und Lösungsmittel. Zur Übersicht mag aus einem Versuch über die Löslichkeit von Chlorwasserstoff in Wasser hier berechnet werden, wie die „Löslichkeit“ dieses Gases in Wasser nach obigen fünf Definitionen anzugeben wäre. Dieser Versuch hatte ergeben, daß 100 g Wasser bei 18° und 76 cm Druck 73,1 g Chlorwasserstoffgas absorbiert hatten; das Volumgewicht der entstandenen Salzsäure war 1,2075.

Es ist demnach die „Löslichkeit“ des Chlorwasserstoffes in Wasser bei 18°, definiert nach

1. 73,1 g.
2. 42,24 %.
3. $\frac{73,1}{36,40} \cdot \frac{1,2075}{173,1} \cdot 1000 = 13,98$ Mole.
4. $\frac{73,1}{0,1634} = 450,2$ Volume (reduziert).
5. $\frac{73,1}{0,1634} \cdot \frac{291}{273} = 479,8$ Volume (nicht reduziert).

In Hinblick auf die verschiedenen Gebräuche ist es demnach durchaus notwendig, bei Angaben über die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten genau anzugeben, was in dem vorliegenden Falle unter „Löslichkeit“ zu verstehen ist.

Bezüglich der oft ziemlich schwierigen Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten sei auf das Handbuch von OSTWALD-LUTHER verwiesen.

E 201. Das Henry'sche Gesetz. Als HENRY²⁸⁴ vor 100 Jahren die Löslichkeit einiger Gase in Wasser studierte, fand er ein sehr einfaches Gesetz, das allerdings nur für die Gase gilt, die sich in beschränktem Maße lösen. Dieses Gesetz lautet:

„Die von einer gegebenen Flüssigkeitsmenge absorbierte Gasmenge ist dem Druck des Gases proportional“.

Als Belegzahlen für diesen Satz von grundlegender Wichtigkeit sei eine Versuchsreihe von KHANIKOW und LUGININ²⁸⁵ mitgeteilt, die sich auf die Löslichkeit von Kohlendioxyd in Wasser bezieht. Unter p ist der Gasdruck verzeichnet, unter A der „Absorptionskoeffizient“ nach BUNSEN und unter A:p das Verhältnis beider, das nach dem HENRY'schen Satz konstant sein soll:

p	A	A : p
69,8	0,9441	0,01352
80,9	1,1619	0,01436
128,9	1,8647	0,01447
147,0	2,1623	0,01471
200,2	2,9076	0,01451
218,9	3,1764	0,01452

²⁸⁴ Phil. Trans. 1803.

²⁸⁵ Ann. chim. phys. (4) 11, 412 (1867).

p	A	A : p
236,9	3,4857	0,01472
255,4	3,7152	0,01455
273,8	4,0031	0,01463
311,0	4,5006	0,01447

Sieht man von dem ersten Werte von A : p ab, der eine stärkere, unerklärte Abweichung aufweist, so ist die verlangte Konstanz in der Tat vorhanden, indem die einzelnen Werte ohne Gang in unregelmäßiger Weise um einen Mittelwert schwanken.

Das HENRY'sche Gesetz kann noch in anderen, für manche Betrachtungsweisen geeigneteren Formen ausgesprochen werden. Ebenso wie die in der Flüssigkeit gelösten Gasmengen sind auch die in der Volumeneinheit vorhandenen Gasmengen dem Drucke proportional, deshalb kann man dem HENRY'schen Satze auch die folgende Form geben:

„Das Verhältnis der Konzentrationen des Gases im Gasraum und in der flüssigen Lösung ist konstant“, $C_g : C_l = k$, natürlich konstante Temperatur vorausgesetzt; oder:

„Das von der Flüssigkeit absorbierte Gasvolum ist unabhängig vom Druck“.

202. Ausnahmen vom Henry'schen Gesetz. Das HENRY'sche Gesetz kann naturgemäß nur ein Näherungsgesetz sein, da ja auch die Gasgesetze nur Näherungsgesetze sind. Es ist deshalb zu erwarten, daß Abweichungen vom HENRY'schen Gesetz sich zum wenigsten da bemerkbar machen, wo die in Rede stehenden Gase Abweichungen von den Gasgesetzen erkennen lassen. Die folgenden Zahlen²⁸⁶ zeigen, daß z. B. das Kohlendioxyd in der Tat bei höheren Drucken starke Abweichungen vom HENRY'schen Satze zeigt. Unter p sind die Drucke in Atmosphären eingetragen, unter C_g die Konzentrationen des Dioxydes in der Gasphase, wobei diejenige bei 1 Atmosphäre als 1 gesetzt wurde, C_l die Konzentrationen des Gases in der Lösung, und zwar gelten die Zahlen für 12,43°:

p	C_g	C_l	$C_l : C_g$	$C_l : p$
1,000	1,000	1,086	1,086	1,086
4,894	5,000	5,046	1,009	1,030
9,476	10,00	9,213	0,9213	0,9723
15,12	16,67	14,047	0,8428	0,9287
21,25	25,00	17,94	0,7176	0,8445
27,04	33,33	21,50	0,6448	0,7950
30,99	40,00	23,65	0,5912	0,7630

Wie die Zahlen zeigen, ist weder das Verhältnis $C_l : C_g$ noch das Verhältnis $C_l : p$ vom Drucke unabhängig, wie es der HENRY'sche Satz verlangt. Daß beide Reihen nicht identisch sind, liegt daran, daß die Konzentration des gasförmigen Kohlendioxydes schneller zunimmt, als der Druck. Das Gas löst sich demnach bei höherem Drucke verhältnismäßig weit weniger, als bei niederem Druck. Das Verhalten des Gases

²⁸⁶ WROBLEWSKI, Wied. Ann. 18, 290

läßt sich übrigens einigermaßen deuten durch die Annahme, daß sich bei stärkeren Drucken Molekeln $(\text{CO}_2)_2$ bilden, die sich in Wasser verhältnismäßig weniger lösen als die einfachen Molekeln CO_2 .²⁸⁷ Doch ist die Zulässigkeit dieser Annahme nicht sehr wahrscheinlich.

Noch weit größer sind die Abweichungen, welche sehr leicht lösliche Gase von dem HENRY'schen Gesetz zeigen. Bedenkt man die außerordentliche Verdichtung des Gases, welche z. B. eintritt, wenn 1 Volumen Wasser bei 0° 1146 Volume Ammoniak verschluckt, so wird man diese Abweichungen begreiflich finden. Die Verhältnisse, welche gerade bei dem System Wasser \rightleftharpoons Ammoniak bei verschiedener Temperatur

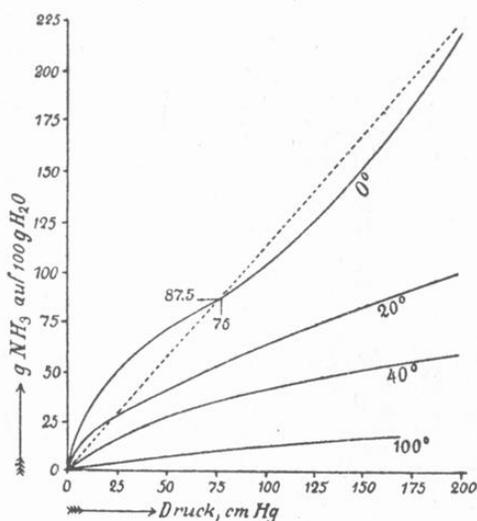


Fig. 72.
Ammoniaklösungen verschiedener Temperatur
und der HENRY'sche Satz.

etwa 16 cm Druck ist es noch etwa um das Doppelte zu löslich, und oberhalb 76 cm ist es weniger löslich, als es dem Drucke entspricht. Der Verlauf der Kurve läßt erwarten, daß beträchtlich oberhalb 3 Atmosphären die Löslichkeit wieder derjenigen bei einer Atmosphäre und dem Drucke entsprechend werden würde, wie sich denn das Gas überhaupt bei höheren Drucken dem HENRY'schen Satze viel besser unterordnet als bei niederen Drucken.

Die für 20° geltende Kurve zeigt keinen Wendepunkt und bei mehr als Atmosphärendruck fast geradlinigen Verlauf, bei kleinen Drucken aber ist das Gas noch unverhältnismäßig zu löslich. Bei 40° ist auch diese Unregelmäßigkeit weit kleiner geworden, und bei 100° schließt sich das Gas dem HENRY'schen Satze sehr gut an.

Ähnliche Erscheinungen, wie beim Ammoniak, sind beim Schwefeldioxyd beobachtet worden, bei welchem aber die Abweichungen schon bei etwa 40° verschwinden. Noch viel größer sind die Abweichungen bei den Halogenwasserstoffsäuren, bei welchen die Kurven vom Null-

²⁸⁷ A. A. JAKOWKIN, Z. f. physik. Ch. 18, 593 (1895).

²⁸⁸ Nach Versuchen von ROSCOE und DITTMAR, Lieb. Ann. 112, 349 (1859), und SIMS, ebenda 118, 345 (1861).

Platz greifen, sind in beistehender Figur 72 dargestellt, und zwar sind die Drucke, unter welchen das Ammoniakgas steht, in cm Quecksilber als Abszissen, die von 100 g Wasser aufgenommenen g Ammoniak als Ordinaten aufgetragen.²⁸⁸

Die punktierte Linie gibt an, wieviel Ammoniak bei 0° und wechselnden Drucken aufgenommen werden müßte, wenn das Gas dem HENRY'schen Satze folgte, wobei davon ausgegangen ist, daß 100 g Wasser bei 0° und 76 cm Druck 87,5 g (114600 ccm) Ammoniak aufnehmen.

Der wirkliche Verlauf der Isotherme von 0° zeigt nun, daß bei sehr kleinen Drucken das Gas ganz außerordentlich viel löslicher ist, als es sein sollte; bei

punkt an so steil emporsteigen, daß es den Anschein gewinnt, als ob für den Druck Null die Abszisse schon einen beträchtlichen Wert hätte.

203. Theorie der Abweichungen vom Henry'schen Gesetz. Die Abweichungen, welche das Kohlendioxyd bei höheren Drucken von den Forderungen des HENRY'schen Gesetzes zeigt, fanden ihre befriedigende Erklärung aus dem Umstande, daß dieses Gas bei diesen Drucken ja den Gasgesetzen nicht folgt, welche ihrerseits doch die Grundlage des HENRY'schen Gesetzes sind. Für die Abweichungen aber, welche Ammoniak, Schwefeldioxyd und die Halogenwasserstoffsäuren schon bei sehr kleinen Drucken zeigen, kann diese Erklärung nicht herangezogen werden, denn unter den herrschenden Bedingungen unterwerfen sich diese Stoffe den Gasgesetzen.

Die Erklärung liegt hier vielmehr auf einem ganz anderen Gebiete, nämlich auf dem der chemischen Einwirkung des lösenden Wassers auf jene Gase. Beim Ammoniak bildet sich bekanntlich das Ammoniumhydroxyd, NH_4OH , das wiederum zum Teil in die Ionen NH_4^+ und OH^- zerfällt, die in der Lösung durch ihre spezifischen Reaktionen und durch die elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen werden können. An dem Gleichgewicht der Gase im Gasraum und in der Lösung, über das allein das HENRY'sche Gesetz etwas aussagt, können aber natürlich nur die unveränderten Molekeln NH_3 beteiligt sein. Man müßte also die in der Lösung veränderten Anteile des Ammoniaks in Abzug bringen, um das HENRY'sche Gesetz bestätigt zu finden. Analog ist nur ein Teil des Schwefeldioxydes in einer wässrigen Lösung des Gases unverändert vorhanden, während ein anderer Teil in schwefelige Säure, H_2SO_3 , und deren Ionen, H^+ , HSO_3^- und SO_3^{2-} übergeht und somit für das Gasgleichgewicht ausscheidet. Ammoniumhydroxyd und schwefelige Säure zerfallen fortschreitend mit steigender Temperatur, deshalb zeigen die Gase bei höheren Temperaturen geringere Abweichungen vom HENRY'schen Gesetz.

Die Halogenwasserstoffsäuren endlich sind in verdünnteren Lösungen fast vollständig in ihre Ionen zerfallen, weshalb solche Lösungen an den Gasraum nur äußerst wenig von den Halogenwasserstoffsäuren abgeben können. Dies zeigt sich an den folgenden Zahlen, welche den Druck des Chlorwasserstoffgases über Salzsäuren verschiedener Normalität bei 30° angeben ²⁸⁹:

Normalität der Salzsäure	HCl-Druck cm Quecks.	Druck Normalität
5,00	0,0245	0,0049
6,00	0,052	0,0087
7,00	0,096	0,0137
8,00	0,410	0,0513
9,00	1,120	0,124
10,00	3,15	0,315
11,00	11,2	1,02
12,00	27,7	2,31
12,25	33,7	2,75

²⁸⁹ F. DOLEZALEK, Z. f. physik. Ch. 26, 334 (1898).

Erst bei der fünffach normalen Lösung, die schon etwa 17% Chlorwasserstoff enthält, wird das Gas über der Lösung mit $\frac{1}{40}$ cm Druck bemerkbar, um dann bis zur neun- oder zehnfach normalen Lösung einen sehr langsam, von da an aber sehr schnell steigenden Dampfdruck auszuüben, wie das die beistehende Figur 73 deutlich zeigt.

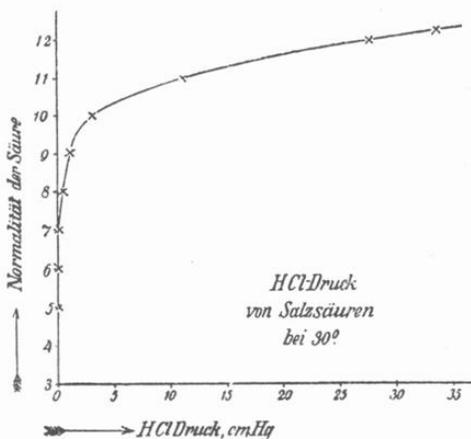


Fig. 73.
Chlorwasserstoffdruck von Salzsäuren.

es nun durch Reaktion mit dem Lösungsmittel, durch Polymerisation oder Ionenbildung, kann man von der scheinbaren Löslichkeit die eigentliche oder wahre Löslichkeit unterscheiden. In die scheinbare Löslichkeit wird nicht nur das unverändert gelöste Gas, sondern auch seine Umsetzungsprodukte in der Lösung einbegriffen sein, während der wahren Löslichkeit nur die Konzentration der unveränderten Molekeln in der Lösung entspricht. Nur auf die wahre Löslichkeit kann sich der HENRY'sche Satz naturgemäß erstrecken.

So ist in einer Lösung von Schwefeldioxyd vorhanden

1. unveränderte Molekeln SO_2 ;
2. schwefelige Säure H_2SO_3 ;
3. deren Ionen HSO_3' ;
4. und SO_3'' .

Die wahre Löslichkeit ist die Konzentration des unveränderten SO_2 , die scheinbare Löslichkeit ist die Summe der Konzentrationen SO_2 , H_2SO_3 , HSO_3' und SO_3'' .

204. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit der Gase. Aus den für das Ammoniak mitgeteilten Kurven (Figur 72 auf Seite 302) geht hervor, daß die Temperatur einen sehr großen Einfluß auf die Löslichkeitsverhältnisse dieses Gases ausübt. Ähnliche Einflüsse, wenn auch meist weniger stark, machen sich auch bei den Gasen bemerkbar, bei welchen chemische Reaktionen bei dem Auflösen des Gases in Wasser nicht anzunehmen sind. Als Beispiel für solchen Temperatureinfluß seien hier einige der wichtigsten Zahlenreihen mitgeteilt²⁹⁰:

²⁹⁰ Nach den „Physikalisch-Chemischen Tabellen“.

Absorptionskoeffizienten einiger Gase:

Temp.	O ₂	N ₂	O ₂ :N ₂	HCl
0°	0,0489	0,0235	2,081	506,5
10°	0,0380	0,0186	2,043	473,9
20°	0,0310	0,0154	2,013	442,0
30°	0,0261	0,0134	1,947	411,5
40°	0,0231	0,0118	1,957	385,7
50°	0,0209	0,0109	1,917	361,6
60°	0,0195	0,0102	1,912	338,7
70°	0,0183	0,00976	1,875	
80°	0,0176	0,00957	1,840	
90°	0,0172	0,00952	1,807	
100°	0,0170	0,00947	1,795	

Betrachtet man die einzelnen Zahlenreihen, so sieht man, daß der Einfluß der ersten Temperatursteigerungen um 10° ein viel größerer ist, als derjenige der späteren gleich großen Steigerungen. Bei den indifferenten Gasen Sauerstoff und Stickstoff ist dieser Unterschied viel größer, als bei dem in Lösung größtenteils veränderten Chlorwasserstoff. Bei Sauerstoff und Stickstoff läuft der Temperatureinfluß merklich parallel, aber doch nicht vollständig, wie die zwar langsame, aber ganz gesetzmäßige Änderung des Verhältnisses O₂:N₂ zeigt. Bei dem Chlorwasserstoff ist der Temperatureinfluß überhaupt viel geringer, als bei den beiden anderen Gasen. Während die Temperatursteigerung von 0 auf 40° den Absorptionskoeffizienten des Stickstoffes auf den Betrag von 50% verkleinert hat, ist er beim Chlorwasserstoff nur auf 76% zurückgegangen.

Schließlich mag bemerkt werden, daß Temperaturänderung die Löslichkeit von Gasen in allen bisher untersuchten Fällen in gleichem Sinne beeinflusste: mit steigender Temperatur wurde die Löslichkeit stets kleiner, ein Verhalten, das bei den Flüssigkeiten und festen Stoffen zu den Ausnahmen gehört. Es ist aber zu erwarten, daß auch Gase mit der Temperatur steigende Löslichkeit zeigen werden, wenn man zu Temperaturen gelangt, die der kritischen Temperatur des Lösungsmittels nahe liegen. Man denke sich eine Flüssigkeit in ein Glasrohr eingeschlossen, über der Flüssigkeit außer ihrem Dampf ein in ihr wenig lösliches Gas, dessen Löslichkeit zunächst, der Regel entsprechend, mit steigender Temperatur zurückgeht. Der Partialdruck dieses Gases werde konstant erhalten. Bei der kritischen Temperatur der Flüssigkeit, die durch die Gegenwart des Gases ein wenig verschoben werden mag, geht nun aber die Flüssigkeit in ihrer Zusammensetzung stetig in den oben lagernden Dampf über, folglich muß dicht davor das Gas in der Flüssigkeit dieselbe Konzentration gehabt haben wie im Dampfraum, folglich muß des Gases Löslichkeit in der Flüssigkeit vorher mit der Temperatur gestiegen sein.

205. Die Löslichkeit von Gasen in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Wie zu erwarten, hat sich das HENRY'sche Gesetz auch an zahlreichen anderen bisher untersuchten Lösungsmitteln bestätigt gefunden. Vergleicht man die Löslichkeiten verschiedener Gase in verschiedenen Lösungsmitteln, so ergibt sich keine Proportionalität, vielmehr machen sich augenscheinlich individuelle Wechselwirkungen

zwischen Lösungsmittel und Gas geltend. Als Beleg mögen die folgenden, von BUNSEN herrührenden Zahlen dienen:

Absorptionskoeffizienten bei 0°:

	N ₂ O	CO ₂	H ₂ S	Verhältniszahlen
in Wasser	1,305	1,797	4,371	1 : 1,377 : 3,351
in Alkohol	4,178	4,330	17,89	1 : 1,036 : 4,283.

Absorptionskoeffizienten bei 20°:

	N ₂ O	CO ₂	H ₂ S	Verhältniszahlen
in Wasser	0,670	0,9014	2,905	1 : 1,345 : 4,335
in Alkohol	3,025	2,947	7,42	1 : 0,974 : 2,453.

Die Verhältniszahlen für eine Reihe von Gasen ändern sich also nicht nur von einem Lösungsmittel zum andern, sie ändern sich auch beträchtlich bei der nur unbedeutenden Temperatursteigerung von 0° auf 20°. Man wird hieraus schließen dürfen, daß bei dem Lösungsvorgang nicht nur individuelle, bisher ganz unbekannt Beziehungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem überhaupt eine wichtige Rolle spielen, sondern daß diese Beziehungen schon durch geringfügige Temperaturänderungen eine beträchtliche Beeinflussung erfahren. Es ist dies der Einfluß des „Mediums“ und des letzteren Veränderlichkeit mit den äußeren Bedingungen — wofür sich noch zahlreiche Beispiele ergeben werden.

206. Die Löslichkeit von Gasen in Salzlösungen. Die Löslichkeitsverhältnisse der Gase in Salzlösungen sind ganz außerordentlich verwickelte. Handelt es sich um Gase und Salze, die in der Lösung nicht miteinander reagieren, so findet sich die Löslichkeit des Gases fast stets verringert, um so mehr, je konzentrierter die Lösung ist. Einfache, durchgreifende Gesetzmäßigkeiten sind nicht bekannt geworden, doch wirken äquivalente Mengen ähnlicher Salze auf die Löslichkeit eines Gases in der Regel gleich stark ein.

Machen sich ungewöhnlich starke, vor allem löslichkeitsvermehrnde Einflüsse geltend, so ist wohl immer auf chemische Einwirkung zu schließen, wenn die Natur des chemischen Vorganges auch nicht immer klar zutage liegt. Interessante derartige Einflüsse sind besonders am Ammoniak²⁹¹ und am Kohlendioxyd²⁹² aufgefunden worden. Die Löslichkeit von Ammoniak in Kalilauge ergibt sich aus folgenden Zahlen:

Temper.	0,00 % KOH		13,4 % KOH		30,1 % KOH	
					gef.	ber.
0°	90,0		72,0		49,5	49,7
8°	72,8		57,0		37,5	37,5
16°	59,8		46,0		28,5	29,0
24°	49,5		37,3		21,8	22,1.

Das Ammoniak ist hiernach in Kalilauge viel weniger löslich als in Wasser, und zwar nimmt die Löslichkeit mit dem Gehalt an Kalium-

²⁹¹ RAULT, Ann. chim. phys. (5) 1, 262 (1874); R. ABEKG und H. RIESENFELD, Z. f. physik. Ch. 40, 84 (1902); GAUS, Z. f. anorgan. Ch. 25, 236 (1900).

²⁹² SETSCHENOW, Z. f. physik. Ch. 4, 117 (1889); A. CHRISTOFF, Z. f. physik. Ch. 53, 321 (1905).

hydroxyd ab. Die letzte Spalte enthält unter ber. die Ammoniakmenge, welche sich für die Lösung mit 30,1% KOH berechnet aus den Mengen, die von der Lösung von 13,4% aufgenommen werden, unter der Voraussetzung, daß die Löslichkeit dem Gehalt an KOH proportional abnimmt. Da die beiden Spalten unter gef. und ber. innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen, so ist die Lösefähigkeit der Kalilauge für Ammoniak im Vergleich zu der des Wassers für das Gas in der Tat dem Gehalt an Kaliumhydroxyd proportional vermindert. Für noch konzentrierte Lösungen aber fällt die gefundene Löslichkeit höher aus als die berechnete.

Sehr merkwürdig ist, daß sehr konzentrierte Lösungen von Ammoniumnitrat und Natriumnitrat gerade soviel Ammoniak aufnehmen als das gleiche Volum Wasser, während Calciumnitratlösungen ein größeres Lösungsvermögen besitzen:

Bei 13° und 76 cm Druck absorbieren

100 ccm Wasser	64,50 g NH ₃ ,
100 ccm Ammoniumnitrat von 71,1 %	63,75 g NH ₃ ,
100 ccm Natriumnitrat von 52,4 %	64,25 g NH ₃ .

Bei 16° und 76 cm Druck absorbieren

100 ccm Wasser	59,5 g NH ₃ ,
100 ccm Ca(NO ₃) ₂ von 28,38 %	65,0 g NH ₃ ,
100 ccm Ca(NO ₃) ₂ von 59,03 %	70,5 g NH ₃ .

Die Löslichkeitsvermehrung durch Calciumnitrat erweist sich wieder proportional dem Salzgehalt.

Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, ein wie kompliziertes Phänomen die Löslichkeit von Gasen in Salzlösungen ist.

Von der Tatsache, daß Gase in den Lösungen anderer Stoffe oft beträchtlich weniger löslich sind, als in dem reinen Lösungsmittel, macht man in der Praxis vielfach Gebrauch. So fängt man Chlor nicht über Wasser auf, sondern über gesättigter Kochsalzlösung, welche von dem Gase viel weniger aufnimmt als Wasser. Die Wirkung beruht hier wohl lediglich auf der „Änderung des Mediums“. Chlorwasserstoffgas entwickelt man mit Vorteil dadurch, daß man konzentrierte Salzsäure mit konzentrierter Schwefelsäure mischt. Die Wirkung dürfte hier auf einem komplizierteren Vorgange beruhen als in dem vorigen Falle. Wie wir oben (Seite 304) sahen, verhält sich das Chlorwasserstoffgas dem Wasser gegenüber so, daß nur ein kleiner Bruchteil dem HENRY'schen Gesetz unterworfen erscheint, während die Hauptmenge aus dem Lösungsgleichgewicht ausscheidet infolge einer chemischen Reaktion, die in der Bildung der Ionen H' und Cl' besteht:



Bringt man nun konzentrierte Schwefelsäure in die Lösung, so bildet auch diese massenhaft Wasserstoffionen H', hierdurch wird aber, wie an späterer Stelle dargetan werden wird, die Ionenspaltung des Chlorwasserstoffes notwendig sehr weitgehend rückgängig gemacht, so daß nun eine weit größere Menge von ungespaltenem Chlorwasserstoff in der Lösung vorhanden ist, der sich an dem Lösungsgleichgewicht beteiligt. Deshalb muß auch die Konzentration des Gases über der Lösung entsprechend zunehmen, das heißt, es muß Chlorwasserstoff aus der Lösung entweichen. Diese chemische Wirkung der Schwefelsäure wird sehr wahrschein-

lich noch dadurch unterstützt, daß das neue Medium, die verdünnte Schwefelsäure, das Chlorwasserstoffgas weniger gut löst als reines Wasser.

207. Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeitsgemengen. Auch hier liegen komplizierte Verhältnisse vor. Obwohl z. B. Kohlendioxyd in Alkohol mehr als doppelt so löslich ist, als in Wasser, wird doch seine Löslichkeit in letzterem erniedrigt durch Zusatz von Alkohol. Eine Mischung von etwa 28 % Alkohol besitzt ein minimales Lösungsvermögen für Kohlendioxyd.²⁹³ Ebenso weist die Löslichkeit von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd ein Minimum in Alkohol-Wassermischungen auf, wenn letztere 28 bis 29 % Alkohol enthalten.²⁹⁴ Hieraus erklärt sich die bekannte Erscheinung, daß kleine Gasbläschen entweichen, wenn absoluter Alkohol und Wasser, die luftgesättigt sind, miteinander vermischt werden. Mischungen von Schwefelsäure und Wasser zeigen ein Minimum der Löslichkeit für Kohlendioxyd bei einem Mischungsverhältnis, das etwa der Formel $H_2SO_4 + H_2O$ entspricht. Es ist nicht gerechtfertigt, aus derartigen Tatsachen zu schließen, daß die gemischten Lösungsmittel zu Verbindungen, „Hydraten“, zusammengetreten seien, wie es öfters geschehen ist. Denn analoge Erscheinungen treten auch bei Gemischen ein, deren Komponenten ohne Zweifel keine Verbindungen bilden. Einstweilen wird man sich begnügen müssen mit der Erklärung, daß die durch die Mischung hervorgerufene Änderung des „Mediums“ die Änderung des Lösungsvermögens hervorruft.

208. Löslichkeit von Gasgemengen. Wie DALTON (1807) zeigte, lösen sich Gasgemenge in Flüssigkeiten so, als ob jedes Gas für sich allein vorhanden wäre unter einem Druck, der seinem Teildruck in dem Gemenge entspricht. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da sich die Gase im Gasraum gegenseitig nicht beeinflussen und auch das lösende Medium nicht geändert wird, solange es sich um nur wenig lösliche Gase handelt. Man kann demnach, wenn man die Zusammensetzung eines Gasgemisches und die Absorptionskoeffizienten seiner Komponenten kennt, berechnen, wieviel jedes Gases eine Flüssigkeit bei Berührung mit dem Gemisch löst. Umgekehrt läßt sich aus dem Gelösten und den Absorptionskoeffizienten die Zusammensetzung des Gemisches berechnen. So berechnete BUNSEN aus der Menge Kohlendioxyd und Wasserstoff, welche Wasser aus einem Gemisch beider Gase aufgenommen hatte, daß das Gas aus 73,33 Volumen Wasserstoff und 26,67 Volumen Kohlendioxyd zusammengesetzt sein müsse, während die direkte Analyse 73,19 Volumen Wasserstoff und 26,81 Volumen Kohlendioxyd ergab.

Der DALTON'sche Satz ist noch mehrfach geprüft und bestätigt gefunden; so namentlich auch sehr genau für atmosphärische Luft.²⁹⁵ Interessant und wichtig ist die Löslichkeit der Luft in Wasser, worüber hier einige Zahlen mitgeteilt seien:

²⁹³ O. MÜLLER, Wied. Ann 37, 24 (1889).

²⁹⁴ O. LUBARSCHE, Wied. Ann. 37, 524 (1889); vgl. A. CHRISTOFF, Z. f. physik. Ch. 53, 321 (1905).

²⁹⁵ L. W. WINKLER, Ber. 34, 1408 (1901).

Temp.	Luft ccm	wovon O ₂	und N ₂	% O ₂
0°	29,18	10,19	18,99	34,91
5°	25,68	8,91	16,77	34,69
10°	22,84	7,87	14,97	34,47
15°	20,55	7,04	13,51	34,25
20°	18,68	6,36	12,32	34,03
25°	17,08	5,78	11,30	33,82
30°	15,64	5,26	10,38	33,60

Wie die letzte Spalte zeigt, bleibt die Zusammensetzung der absorbierten Luft nicht konstant, was auch nicht zu erwarten ist, da ja die Absorptionskoeffizienten beider Gase, wie sich weiter oben zeigte, (Seite 305), mit der Temperatur in verschiedenem Grade veränderlich sind. Die in vorstehender Tabelle angegebenen ccm sind übrigens auf 0° und 76 cm Druck reduziert.

Nach dem HENRY'schen und DALTON'schen Satz bleibt also das Verhältnis der Konzentrationen eines Gases in einem Gasraum und in einem mit diesem im Gleichgewicht stehenden flüssigen Lösungsmittel konstant, solange die Temperatur konstant ist, auch wenn andere Gase zugegen sind. Man kann deshalb dem Satze auch die folgende Fassung geben:

„Für jede Molekelgattung besteht bei gegebener Temperatur ein bestimmtes Verteilungsverhältnis zwischen dem Gasraum und einem Lösungsmittel, unabhängig von der Gegenwart anderer Molekelgattungen, und gleichgültig, ob sie sich mit jener im Umsatz befinden oder nicht“.

Dieses als „Verteilungssatz“ bezeichnete Gesetz ist ein äußerst fruchtbares und vielfacher Anwendung fähiges.²⁹⁶ Es kann natürlich nur gelten, solange das Lösungsmittel nicht etwa durch reichliche Aufnahme der anderen Molekelgattungen wesentliche Veränderungen seiner Eigenschaften erfahren hat.

209. Übersättigungserscheinungen bei Gaslösungen. Gerade so wie Flüssigkeiten sehr leicht für ihren eigenen Dampf übersättigt, das heißt überhitzt erhalten werden können, gelingt es auch, sie für fremde Gase oder Dämpfe zu übersättigen, ohne daß ein plötzliches Aufhören dieses Zustandes einträte.

Auch hier kann der Übersättigungszustand auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden. Entweder man sättigt die Flüssigkeit bei konstanter Temperatur mit dem Gase von gegebenem Druck und bringt die entstandene Lösung dann unter kleineren Druck, oder man sättigt bei konstantem Druck und bringt dann auf höhere Temperatur. Auf keinem der beiden Wege läßt sich die Übersättigung beliebig weit treiben, gerade so wenig, wie eine beliebige Überhitzung von Flüssigkeiten zu erreichen war. Öffnet man z. B. eine Flasche mit „kohlen-saurem Wasser“, in welcher Wasser mit Kohlendioxyd von 3 bis 4 Atmosphären gesättigt vorhanden ist, so sinkt im Moment des Öffnens der Partialdruck des Kohlendioxydes auf eine Atmosphäre herab, infolgedessen entweicht ein Teil des im Wasser gelösten Gases unter plötzlichem Aufbrausen des Flaschen-

²⁹⁶ Vgl. besonders W. NERNST, Z. f. physik. Ch. 8, 110 (1891).

inhalte. Eine so starke Übersättigung kann sich eben auch nicht vorübergehend erhalten.

Nach kurzer Zeit aber ist dies Aufbrausen vorüber. Wenn die Flüssigkeit klar und die Flaschenwandung sauber und glatt ist, entweichen auch bald einzelne Blasen nicht mehr. Es macht den Eindruck, als ob die Übersättigung durch Entweichen alles überschüssigen Gases verschwunden wäre. Wendet man nun aber dieselben Mittel an, welche die Dampfbildung aus schwach überhitzten Flüssigkeiten veranlassen, so sieht man, daß das Kohlensäurewasser trotz seines ruhigen Verhaltens doch noch stark übersättigt ist. Stößt man z. B. die Flasche mit dem Boden einmal kräftig auf den Tisch, so antwortet die Flüssigkeit mit einem einmaligen, schnell vorübergehenden Aufperlen. Kräftige Erschütterung wirkt hier ebenso auslösend wie bei der überhitzten oder unterkühlten Flüssigkeit. Bringt man einen Gaskeim in die Lösung, etwa durch Eintauchen einer oben zugeschmolzenen, unten offenen Glaskapillare, so steigt von dieser kleinen Gasfläche aus eine Perlenschnur von Gasbläschen durch die Flüssigkeit empor, die im Aufsteigen immer größer werden, ein sicheres Zeichen der Übersättigung. Erst wenn man den Gaskeim mit der Kapillare aus der Flüssigkeit hebt, hört die Blasenbildung in dem Wasser wieder auf. Die Übersättigung verschwindet dann weiterhin nur sehr allmählich durch Abdunsten des Gases von der Wasseroberfläche, was natürlich sehr lange Zeit bis zur Erreichung des Gleichgewichtes erfordert. Schüttet man aber z. B. eine Portion Korkstaub auf das Wasser und schüttelt dann plötzlich kräftig um, so braust das Wasser infolge der plötzlichen Einverleibung einer ungeheuer großen Zahl von Gaskeimen so stark auf, daß meist ein Teil desselben aus der Flasche geschleudert wird.

In übersättigte Gaslösungen eingetauchte feste Körper wirken nun keineswegs immer die Übersättigung aufhebend, sondern nur in dem Maße, als sie Luft an ihrer Oberfläche festhalten. Ein erhitzt gewesener und dann sauber (in verschlossener Flasche) aufbewahrter Glasstab ist unwirksam, er wirkt aber sofort, wenn er durch kurzes Liegen an der Luft und Anfassen mit den Fingern staubig und fettig wurde. Auch wird der an sich unwirksame Glasstab dadurch wirksam, daß man mit ihm die Wandung des Gefäßes, in welchem sich die übersättigte Gaslösung befindet, kräftig reibt. Reiben scharfkantiger, harter und die Wärme schlecht leitender Körper ist hier wirkungsvoller als dieselbe Operation mit weichen, gut leitenden Stoffen, was die Vermutung nahe legt, daß hier die Reibungswärme eine Rolle spielt. Die lokale Erhitzung genügt, an der ganzen geriebenen Linie eine Blasenketten hervorzuzaubern, wobei noch in Betracht kommt, daß der reibende Glasstab Keime der erstentstandenen Blase mitführt und verteilt.²⁹⁷

Im Anschluß an solche Versuche ist die Tatsache leicht verständlich, daß das Kohlendioxyd aus lang gelagerten, kohlensauern Getränken, z. B. Champagner und alten Mineralwassern, sehr viel langsamer entweicht, wie aus ziemlich frisch bereiteten „kohlensauern Wassern“. Die lang gelagerten Getränke sind eben durch Absetzen „optisch leer“ geworden, während in jungen Flüssigkeiten vorhandene suspendierte Teilchen nach der ersten stürmischen Gasentwicklung als Gaskeime dauernd weiter

²⁹⁷ Siehe H. SCHRÖDER, Pogg. Annal. 137, 76 (1869) und Ergänzungsband 5, 87 (1871); W. OSTWALD, Lehrbuch II, 2, 575.

wirken. Diese Sachlage wird deshalb hier ausdrücklich betont, weil das tatsächlich langsamere Entweichen des Kohlendioxydes aus alten Getränken mehrfach falsch gedeutet worden ist. Es ist nämlich angenommen worden, daß sich aus Kohlendioxyd und Wasser im Laufe der Jahre Kohlensäure gebildet habe, welche durch langsamen Zerfall zu der langsamen Gasabgabe Anlaß gebe. Daß diese Deutung unzutreffend ist, erhellt schon aus der Tatsache, daß auch aus alten kohlensauren Getränken das überschüssig vorhandene Gas ganz plötzlich entweicht, wenn man für reichliche Einführung von Gaskeimen sorgt.

210. Theorie der Auflösung von Gasen durch Flüssigkeiten.

Schon vor 100 Jahren haben die Chemiker Vorstellungen zu entwickeln versucht über den Mechanismus der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Man nahm schon damals an, daß auch die Molekeln der Flüssigkeiten leere Räume zwischen sich lassen, gerade so wie die Molekeln der Gase. Die Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten sollte dann einfach dadurch zustande kommen, daß die Gasmolekeln in die intramolekularen Zwischenräume der Flüssigkeiten eindringen.

Es ist ferner auch vielfach über die Frage debattiert worden, in welchem Aggregatzustande sich das gelöste Gas befinde — eine Frage, die an sich nur bedingten Sinn hat. Es ist hier namentlich im Auge zu behalten, daß es für den Zustand des gelösten Stoffes ganz gleichgültig ist, ob er vor dem Übergang in die Lösung ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein Kristall war. Denn gleich konzentrierte Lösungen von Eis, flüssigem Wasser oder Wasserdampf in Alkohol sind (unter sonst gleichen Bedingungen) identisch. Will man obige Frage aber überhaupt beantworten, so wird man in Hinblick auf die Eigenschaften der Lösungen, namentlich auf das Vorhandensein des osmotischen Druckes und seinen Betrag, am treffendsten den gelösten Stoff als ein Gas ansehen, für das als Raum nur das Volum der Lösung und des etwa angrenzenden Lösungsmittels in Betracht kommt. Die Molekeln des gelösten Stoffes sind ebenso wie die Molekeln des gleich konzentrierten Gases voneinander so weit entfernt, daß ihre wechselweise Anziehung kaum zur Geltung kommt. Werden aber die Lösungen immer konzentrierter, bis schließlich der gelöste Stoff den lösenden an Menge übertrifft, so geht der gleichsam gasförmige gelöste Stoff, analog dem bei entsprechender Temperatur gehaltenen Gase, kontinuierlich in den flüssigen Zustand über. Dem diskontinuierlichen Übergang von Gas zu Flüssigkeit würde es entsprechen, wenn Gelöstes und Lösungsmittel nicht in jedem Verhältnis mischbar sind, so daß sich das Gelöste abscheidet, wenn eine bestimmte Konzentration der Lösung überschritten wird.

Aus dem Umstande, daß das absorbierte Gas in der Lösung und in dem darüber befindlichen Gasraume im allgemeinen verschiedene Konzentration hat, daß sich das Gas zwischen beiden Phasen im allgemeinen verschieden verteilt, ist zu schließen, daß das Lösungsmittel auf die Gasmolekeln spezifische Kräfte ausübt. Man kann sich vorstellen, daß die auftreffenden Gasmolekeln zum Teil durch anziehende Kräfte von der Flüssigkeit festgehalten werden, von der Oberfläche gelangen sie dann durch Diffusion in das Flüssigkeitsinnere. Von den auftreffenden Gasmolekeln werden hauptsächlich diejenigen mit kleiner Bewegungsgröße dem Flüssigkeitsverbande einverleibt werden. Umgekehrt werden die-

jenigen gelösten Molekeln, welche infolge der Diffusionsbewegung die Flüssigkeitsoberfläche von innen mit relativ großer Geschwindigkeit treffen, in den Gasraum zurückkehren. Gleichgewicht, das heißt Sättigung der Flüssigkeit mit dem Gase, ist vorhanden, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Gasmolekeln die Flüssigkeit verlassen, als von außen in dieselbe eindringen. Aus dieser kinetischen Vorstellung ergibt sich ohne weiteres der HENRY'sche Satz, denn die Zahl der durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit in die Flüssigkeit eindringenden und sie verlassenden Gasmolekeln ist der Konzentration der Molekeln proportional, also muß das Konzentrationsverhältnis der flüssigen Phase und der Gasphase konstant sein.

Da verschiedene Gase zwischen einer Flüssigkeit und dem Gasraum sich verschieden verteilen, oder anders ausgedrückt, verschieden löslich sind, so ist zu schließen, daß die anziehenden Kräfte, welche die Flüssigkeit auf die Gasmolekeln ausübt, individueller Natur sind. Der chemische Charakter der Stoffe spielt hier eine wichtige Rolle, indem sich Gase und Dämpfe im allgemeinen in den Flüssigkeiten am leichtesten lösen, die ihnen chemisch am nächsten stehen. Das Verhalten ist hier ganz ebenso wie bei den Lösungen von Flüssigkeiten und kristallisierten Stoffen in Flüssigkeiten, auf welche deshalb verwiesen sein mag.

Zur theoretischen Deutung der Tatsache, daß die Absorptionskoeffizienten aller Gase in allen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur rasch kleiner werden, ist daran zu erinnern, daß die durchschnittliche Geschwindigkeit der die Flüssigkeit treffenden Molekeln mit der Temperatur größer wird, daß also einerseits die Zahl der Molekeln kleiner wird, welche die Flüssigkeit festzuhalten vermag, während andererseits die Zahl der Gasmolekeln wächst, welche aus dem Flüssigkeitsverbande ausbrechen. Es muß sich deshalb mit steigender Temperatur der gelöste Stoff mehr im Gasraum ansammeln, gerade so, wie sich der Dampf des Lösungsmittels selbst mit steigender Temperatur im Gasraum konzentriert. Um einen Vergleich zu ermöglichen bezüglich der Zunahme des Dampfdruckes einer Flüssigkeit und der Zunahme des Entwicklungsdrukkes eines in ihr gelösten Gases sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt die relativen Drucke von Wasserdampf und Sauerstoff, wie sie sich bei steigender Temperatur über Wasser entwickeln, das bei 0° und 76 cm Druck mit Sauerstoff gesättigt wurde.

Partialdruck von Wasserdampf und Sauerstoff
über Wasser, das bei 0° mit Sauerstoff gesättigt wurde.

Temp.	p_{H_2O}	p_{O_2}	$p_{H_2O} : p_{O_2}$	$\frac{\text{Verhältn. } t^0 + 10^0}{\text{Verhältn. } t^0}$
0°	1,000	1,000	1,000	
10°	2,004	1,333	1,503	1,503
20°	3,801	1,690	2,247	1,495
30°	6,892	2,081	3,312	1,474
40°	12,00	2,431	4,939	1,491
50°	20,13	2,768	7,271	1,472
60°	32,58	3,065	10,63	1,462
70°	51,06	3,352	15,24	1,433
80°	77,62	3,591	21,62	1,419
90°	114,9	3,775	30,44	1,408
100°	166,0	3,930	42,23	1,388.

Die Spannung des Wasserdampfes und die des Sauerstoffes bei 0° ist in beiden Reihen gleich 1 gesetzt. Die Spannung des Wasserdampfes nimmt mit steigender Temperatur viel schneller zu, als die des Sauerstoffes, wie das in Spalte 4 eingetragene Verhältnis $p_{\text{H}_2\text{O}} : p_{\text{O}_2}$ zeigt. Die Zunahme der Verhältniszahlen ist aber eine ganz gesetzmäßige, wie die letzte Spalte beweist. Anfangs ist jede folgende Verhältniszahl das 1½-fache der vorhergehenden, diese Zunahme wird aber ganz langsam und regelmäßig kleiner. Man darf deshalb schließen, daß auf die Molekeln des gelösten Gases ganz die nämlichen Kräfte einwirken, wie auf die Molekeln des Lösungsmittels selbst, die gelösten Molekeln des Gases spielen in der Lösung eine ganz ähnliche Rolle, wie die Molekeln des Lösungsmittels selbst, nur mehr oder weniger modifiziert durch die spezifischen Eigenschaften der Molekel.

Da das Lösungsmittel mit der Temperatur seine Eigenschaften ändert, ebenso wie der gelöste Stoff, so ist es erklärlich, daß auch diese Änderung der Eigenschaften die Beziehungen beider Stoffe zueinander, also auch die Löslichkeit, verändert. Es läßt sich aber nicht ohne weiteres vorhersagen, in welchem Sinne die Veränderung sich bezüglich der Löslichkeit bemerkbar machen wird.

Aber das lösende Medium wird nicht nur durch die Temperatur verändert, sondern auch durch das gelöste Gas selbst in allen den Fällen, wo es sich um sehr konzentrierte Lösungen handelt. Wenn Wasser bei sehr kleinen Partialdrucken des Ammoniaks nur 1% Ammoniak aufnimmt, so ist das lösende Medium fast reines Wasser, wenn aber bei steigendem Ammoniakdruck das 30. Prozent des Gases aufgenommen wird, so ist das lösende Medium 29prozentige Ammoniaklösung. Man darf aber nicht erwarten, daß sich die beiden so verschiedenen Medien bezüglich ihrer lösenden Eigenschaften gleich verhalten sollen, gerade so wenig, wie man erwartet, daß Wasser mit 29% Alkohol dieselben Eigenschaften als Lösungsmittel besitzt, wie reines Wasser. Deshalb ist es erklärlich, wenn bei verdünnten Ammoniaklösungen die Verteilung des Gases zwischen Gasraum und Flüssigkeit eine ganz andere ist, als bei konzentrierten Lösungen.

211. Ausdehnung des Henry'schen Gesetzes auf die Dämpfe von Flüssigkeiten und Kristallen. Es ist weiter oben schon betont worden, daß gleich konzentrierte Lösungen einer Molekelart in einem Lösungsmittel unter gleichen Bedingungen identisch sind, gleichgültig, ob die gelösten Molekeln vor dem Übergang in die Lösung ein Gas, eine Flüssigkeit oder einen Kristall bildeten. Da Analoges, wie für die Lösungen, auch für die Gase und Dämpfe gilt, so ergibt sich ohne weiteres, daß das HENRY'sche Gesetz auch für Dämpfe gilt, die sich aus Flüssigkeiten und Kristallen entwickeln.

Es bleibt natürlich auch hier zu beachten, daß scheinbare Ausnahmen vom HENRY'schen Gesetz immer dann zustande kommen, wenn die sich lösende Molekelart entweder im Gasraum oder in der Lösung, oder auch in beiden Phasen teilweise Veränderung erleidet, z. B. durch teilweise Polymerisation, Jonenspaltung, Vereinigung mit dem Lösungsmittel oder dergleichen. Diese Fälle können jedoch erst in einem späteren Kapitel besprochen werden.

212. Die Löslichkeit von Gasen in festen Stoffen. Adsorption von Gasen und Dämpfen. Ebenso wie Gase von Flüssigkeiten aufgenommen werden, geschieht dies auch durch feste Körper. Es hat sich herausgestellt, daß vornehmlich fein verteilte oder poröse feste Körper, das heißt solche mit verhältnismäßig stark entwickelter Oberfläche, Gase besonders reichlich aufnehmen. Deshalb liegt es nahe, sich vorzustellen, daß die Aufnahme der Gase durch feste Körper, wenn auch vielleicht nicht ausschließlich, so doch meist und vorherrschend in einer Verdichtung des Gases an der Oberfläche besteht. Man bezeichnet deshalb die Aufnahme von Gasen durch poröse oder fein verteilte feste Körper als „Adsorption“, während die Aufnahme der Gase in das Innere der Flüssigkeiten „Absorption“ genannt wird. Doch kommt auch bei festen, kristallisierten Stoffen typische Absorption vor, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die Adsorption immer mehr oder weniger von Absorption, das heißt vom Eindringen des zunächst adsorbierten Gases in das Innere des festen Körpers, begleitet ist.

Die Erscheinungen der Adsorption der Gase durch poröse Körper, namentlich durch Kohle, sind schon seit etwa 100 Jahren bekannt. So stellte schon SAUSSURE²⁹⁸ fest, daß eine bestimmte Sorte Buchsbaumkohle folgende Volume der aufgeführten Gase, deren Siedepunkte hier beigefügt sind, bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur verschluckte:

Gas:	adsorb. Vol.:	Siedetemp.:
Ammoniak	90	— 38,5°
Chlorwasserstoff	85	— 83°
Schwefeldioxyd	65	— 10,1°
Schwefelwasserstoff	55	— 61,6°
Stickstoffoxydul	40	— 89,8°
Kohlendioxyd	35	— 79°
Äthylen	35	— 105,4°
Kohlenoxyd	9,4	— 190°
Sauerstoff	9,3	— 182,8°
Stickstoff	7,5	— 195,7°
Wasserstoff	1,75	— 252,6°.

Wie ersichtlich, sind die Unterschiede bei den verschiedenen Gasen sehr groß. Die Gase sind nach fallender Adsorbierbarkeit durch die Kohle geordnet. Wie die letzte Spalte zeigt, sind sie dann im großen und ganzen auch nach den Siedepunkten geordnet, doch zeigen die Abweichungen, zu denen vornehmlich das Schwefeldioxyd gehört, daß auch individuelle Einflüsse eine Rolle spielen. Letztere machen sich auch insofern geltend, als die Adsorbierbarkeit der Gase nicht proportional bleibt, wenn andere Adsorptionsmittel — Meerschaum, Holzasbest, Bergkork, Klebschiefer — Verwendung finden; doch bleibt die Reihenfolge der Gase meist gewahrt.

Die Adsorption der Gase ist von entsprechender Wärmeentwicklung begleitet, was der starken Verdichtung der Gase entspricht. Der Vorgang verläuft keineswegs momentan, anfangs jedoch sehr rasch, dann immer langsamer. Die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts hängt natürlich stark von äußeren Bedingungen ab, bei SAUSSURE'S Versuchen war die Adsorption nach 36 Stunden stets zu Ende.

²⁹⁸ Gilb. 47, 113 (1814).

Wird die mit Gas beladene Kohle mit Wasser durchtränkt, so läßt sie das Gas zum größten Teil entweichen (natürlich nur, wenn es nicht im Wasser löslich ist). Die Tatsache ist wohl so zu erklären, daß das Wasser die Kohle benetzt und so die adsorbierende Oberfläche für sich in Anspruch nimmt. Dementsprechend verdrängt auch ein Gas das andere bis zu einem bestimmten Gleichgewicht.

Druck und Temperatur wirken auf die Adsorbierbarkeit verschiedener Gase in sehr verschiedener Weise ein. Nach Versuchen von CHAPPUIS²⁹⁹ adsorbierte eine bestimmte Kohlenmenge bei 74,2 cm und wechselnder Temperatur folgende Mengen von Kohlendioxyd:

0°	1157 CO ₂	44,4°	575 CO ₂
15°	940 "	54,6°	477 "
25°	801 "	62,6°	412 "
36°	665 "	70,9°	348 "

Bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck nimmt die von Kohle aufgenommene Stickstoffmenge dem Druck etwa proportional zu³⁰⁰, wie die folgenden Zahlen zeigen (Versuchstemperatur 0°):

Druck	absorb. N ₂	Verhältnis
12,5 cm	5,29	0,424
24,65 "	14,48	0,587
48,65 "	28,36	0,583
75,0 "	46,98	0,626
178,5 "	103,29	0,578.

Andere schwer kondensierbare Gase verhielten sich ganz analog, bei dem leicht kondensierbaren Kohlendioxyd aber stieg bei kleinen Drucken die adsorbierte Menge viel schneller als der Druck, bei größeren Drucken etwa letzterem proportional. Je höher die Temperatur wird, desto mehr nähert sich aber auch das Kohlendioxyd in seinem Verhalten den schwer kondensierbaren Gasen — was leicht verständlich ist.

Die Adsorption gemengter Gase führt nur sehr langsam zu einem Gleichgewicht, ebenso die Verdrängung eines Gases durch ein anderes. Daß es sich hier aber tatsächlich um Gleichgewichte handelt, geht daraus hervor, daß die Reihenfolge, in welcher die Gase zur Adsorption gelangen, für den schließlichen Stand ohne Belang ist. —

Die Tatsache, daß die Adsorptionsfähigkeit eines Stoffes für ein Gas dadurch verringert wird, daß schon von einem anderen Gase etwas adsorbiert wurde, daß ferner die adsorbierten Gase bei hoher Temperatur entlassen werden, findet in dem praktischen Verfahren ihren Ausdruck, daß man Adsorptionsmittel, z. B. Kohle, direkt vor der Benutzung frisch ausglüht, wodurch erfahrungsgemäß die adsorbierende Kraft sehr gesteigert wird. So benutzt man z. B. frisch ausgeglühte Holzkohle zur Fortnahme übelriechender Gase.

213. Schichtdicke adsorbierter Gase. Auch über die Dicke der Schicht, bis zu welcher Gase an Oberflächen adsorbiert werden, lassen sich Vorstellungen gewinnen. Werden feine Glasfäden mit den ange-

²⁹⁹ Wied. Ann. 12, 161 (1861).

³⁰⁰ JOULIN, A. ch. ph. (5) 12, 398 (1881).

führten Gasen bei 0° gesättigt und dann auf 180° erhitzt, so entwickeln sie pro qcm Oberfläche folgende Gasvolumen³⁰¹

Gas:	entwickeltes Gas:			
	cbcm	g	V.-G.	h
Ammoniak	$83 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	0,61	$10,3 \cdot 10^{-8}$ cm
Schwefeldioxyd	$59 \cdot 10^{-6}$	$16,8 \cdot 10^{-8}$	1,39	$12,1 \cdot 10^{-8}$ „

Aus dem entwickelten Gasvolumen und dem bekannten Litergewicht der Gase (0° 76 cm) berechnet sich, daß 1 qcm Gasoberfläche $6,3 \cdot 10^{-8}$ g Ammoniak und $16,8 \cdot 10^{-8}$ g Schwefeldioxyd abgibt. Nimmt man weiter an, daß das bei 0° adsorbierte Gas die Dichte des verflüssigten Gases von 0° besitzt (Volumengewichte 0,61 für NH₃ und 1,39 für SO₂), so berechnet sich die Dicke h der adsorbierten Gasschichten zu $10,3 \cdot 10^{-8}$ cm für Ammoniak und $12,1 \cdot 10^{-8}$ cm für Schwefeldioxyd. Nach O. E. MEYER³⁰² ist der Durchmesser der Ammoniakmolekel $16 \cdot 10^{-9}$ cm, derjenige der Schwefeldioxydmolekel $17 \cdot 10^{-9}$ cm, es würde also beim Ammoniak eine 6,5fache, beim Schwefeldioxyd eine 7,1fache Schicht von Molekeln durch die Adsorption übereinandergelagert werden. Die gute Übereinstimmung beider Resultate und ihre innere Wahrscheinlichkeit, trotz der Unsicherheit der Grundlagen, ist sehr bemerkenswert.

214. Praktische Bedeutung der Adsorption von Gasen. Die Adsorption der Gase verlangt bei den praktischen Arbeiten des Chemikers und Physikers beständige Berücksichtigung, sie spielt aber auch im Haushalt der Natur eine wichtige Rolle.

Zunächst ist bei der Wägung von Gefäßen, Tiegeln und Gläsern zu berücksichtigen, daß sie kurz nach dem Erhitzen, wenn auch schon vollständig erkaltet, ein um Milligramme geringeres Gewicht zu haben pflegen, als nach längerer Zeit. Es kommt dies daher, daß die an der Oberfläche adsorbierten Gase, die Bestandteile der Luft, durch das Erhitzen vertrieben wurden, nach dem Erkalten aber sich nur langsam bis zum Gleichgewicht wieder ansammeln. Der Eintritt des Gleichgewichts hängt sichtlich vom adsorbierenden Material ab, denn Platintiegel pflegen z. B. schon $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Glühen praktisch konstantes Gewicht zu zeigen, Porzellantiegel aber erst nach 1 bis 2 Stunden.

Besondere Beachtung erfordern ferner sehr feine Niederschläge. Hygroskopisch, das heißt Wasserdampf aus der Luft verdichtend, sind allgemein nur sehr lösliche Stoffe, wie später ausführlich erörtert werden wird. Im besonderen aber sind auch praktisch ganz unlösliche Stoffe hygroskopisch, wenn sie sehr fein verteilt oder sehr porös sind. So enthält z. B. in Wasser vollständig unlösliche Holzkohle, die lange an mäßig feuchter oder sogar ziemlich trockner Luft gelegen hat, doch beträchtliche Mengen Wasser, wie sich sofort zeigt, wenn man die Kohle im Reagensglas erhitzt. Selbst bei langem Liegen im Exsiccator geht das Wasser nicht ganz fort. Das Wasser wird zunächst als Dampf aus der Luft adsorbiert, es kann aber in den kapillaren Zwischenräumen der Kohle auch in ungesättigter Luft geradezu zu flüssigem Wasser kondensiert und so

³⁰¹ P. CHAPPUIS, Wied. Ann. 8, 1 und 673 (1879).

³⁰² Kinetische Gastheorie.

festgehalten werden, denn wie wir früher gesehen haben (Seite 181), besitzt das Wasser in kapillaren Räumen infolge der stark konkaven Oberfläche einen bedeutend herabgeminderten Dampfdruck. Wie die poröse Kohle verhalten sich nun aber auch feinste Niederschläge praktisch unlöslicher, hauptsächlich auch kolloïdaler Stoffe. Sie verlieren ihr Wasser nur langsam selbst bei Temperaturen, die oberhalb 100° liegen, und beim Erkalten an freier Luft würden sie alsbald wieder Wasserdampf adsorbieren. Man muß deshalb derartige Niederschläge im Exsiccator, einem künstlich wasserdampffrei gehaltenen Raume, erkalten lassen und sie unter Feuchtigkeitsausschluß, in verdecktem Gefäß, wägen.

Ebenso ist bei Arbeiten im Vakuum, mit der Quecksilberluftpumpe, darauf zu achten, daß das Vakuum lange Zeit immer wieder zerstört werden kann durch Gasmassen, welche an Oberflächen adsorbiert waren, und dann nur sehr langsam an das Vakuum abgegeben werden. Diese Störung tritt besonders auch auf bei der Herstellung der Barometerleere. Sie kann am vollständigsten beseitigt werden durch Erhitzen im Vakuum, wo Druckverminderung und Temperatursteigerung Hand in Hand arbeiten. Hierher gehört das Auskochen der Barometer.

Eine äußerst wichtige Rolle spielen Adsorptionserscheinungen im Vegetationsboden. Die in diesem so verbreiteten Humussubstanzen, Produkte verwesender Organismen, sind ganz ausgezeichnete Adsorptionsmittel. Sie verdichten reichlich Gase, namentlich auch das als Verwesungsprodukt von Stickstoffkörpern auftretende Ammoniak, und verhindern so sein Entweichen in die Luft. Im Boden zurückgehalten, dient es dann teils direkt, teils durch Bakterienwirkung oxydiert, als wichtigstes Pflanzennährmittel. Wo sich Ammoniak massenhaft bildet, wie z. B. in Stallmist und Fäkalien, setzt man Torf als Adsorptionsmittel zu, um das kostbare Ammoniak vor der Verflüchtigung zu bewahren.

Aber auch den Stoffumsatz im Ackerboden beschleunigen Adsorptionsvorgänge. Es ist schon lange — seit SAUSSURE — bekannt, daß die Adsorption von Sauerstoff durch poröse Kohle nie zum Stillstand kommt. Als Grund dafür wurde erkannt, daß der adsorbierte Sauerstoff den Kohlenstoff bei Zimmertemperatur langsam zu Kohlendioxyd verbrennt. Ebendasselbe findet mit den Humussubstanzen des Ackerbodens statt. Schon im Laufe eines Jahres wird der ganze aus einer Vegetationsperiode stammende Humusvorrat des Bodens durch adsorbierten Sauerstoff verbrannt, so daß die in den Humuskörpern gebundenen und von ihnen adsorbierten Nährstoffe für die neue Vegetation frei und verwendbar werden. Deshalb enthält ein sehr stark mit Stallmist gedüngter Ackerboden schon nach wenigen Monaten nicht mehr Humuskörper, als ein nur mit Nährsalzen gedüngter, gleich bestellter Boden.³⁰³

Eine weitere wichtige Rolle im Vegetationsboden und auch sonst an der Erdoberfläche spielt die Adsorption des Kohlendioxydes. Dieses wird, wie wir sahen, wie das Ammoniak sehr leicht adsorbiert, namentlich unter Mitwirkung von Wasserdampf. Kohlendioxyd und Wasserdampf zusammen an Silikaten, die überall im Boden vorkommen, adsorbiert, wirken nun aber auf letztere zersetzend, wenn auch äußerst langsam. Kohlendioxyd und Wasser bilden Kohlensäure, diese zerlegt Spuren des Silikates in Bikarbonat und Kieselsäure, resp. saurere Silikate. Da die löslichen Karbonate fortgeführt, verbraucht, werden, Kieselsäure oder

³⁰³ Nach Versuchen des Rittergutsbesitzers KÜSNER und des Verfassers.

saurere Silikate aber als unlöslich ausscheiden, so kann der Prozeß immer weiter gehen, ohne durch ein Gleichgewicht beendet zu werden.

Schon BUNSEN³⁰⁴ hat diesbezügliche quantitative Versuche angestellt, indem er nicht ganz trocknes Kohlendioxyd auf Glas in Form feiner Fäden einwirken ließ. Auch nach drei Jahren war die Aufnahme des Gases durch das Glas noch nicht beendet, denn es verbrauchte das Gas pro qcm Oberfläche

im 1. Jahre	$3,149 \cdot 10^{-7}$	cbcm	oder	$6,170 \cdot 10^{-10}$	g CO ₂ ;
im 2. Jahre	$1,102 \cdot 10^{-7}$	„	„	$2,158 \cdot 10^{-10}$	„ „ ;
im 3. Jahre	$0,884 \cdot 10^{-7}$	„	„	$1,733 \cdot 10^{-10}$	„ „ .

Der Vorgang würde viel rascher und mit gleichmäßigerer Geschwindigkeit verlaufen sein, wenn das entstandene Bikarbonat immer entfernt worden wäre, wie es im Ackerboden der Fall ist. Bei den Versuchen BUNSEN'S aber verblieben die Reaktionsprodukte auf der Glasoberfläche.

Tritt Adsorption von Sauerstoff an oxydierbaren Stoffen sehr plötzlich ein, so kann infolge der durch die Verdichtung des Gases entstandenen Temperatursteigerung die Oxydation des adsorbierenden Körpers eine sehr lebhaft, ja explosionsartige werden. So entzündeten sich viele sehr fein verteilte Körper, die Pyrophore, sowie sie an die sauerstoffhaltige Luft kommen. Solche Pyrophore sind manche bei sehr niedriger Temperatur mit Wasserstoff reduzierte Metalle und Metallverbindungen, wie Eisen, Nickel, Kobalt, Manganoxydul, Schwefelkalium. War die Reduktionstemperatur zu hoch, so haben die Stoffe infolge von Sinterung eine zu wenig feine Verteilung, so daß sie dann nicht mehr pyrophorisch sind. Auch fein verteilte kohlehaltige Substanzen, wie sie bei einer durch Organismen unterstützten, gärungsartigen Zersetzung des Heues entstehen, sind hierher zu zählende, sehr gefährliche Pyrophore, die schon häufig Feuersbrünste veranlaßt haben.

215. Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Allgemeines.

Während sich Gase in allen Verhältnissen miteinander mischen, ist dies, wie schon erwähnt, bei Flüssigkeiten nicht immer der Fall. Wir finden hier vielmehr alle Übergänge von vollständiger Mischbarkeit in allen Verhältnissen (Beispiel: Wasser und Äthylalkohol) über gegenseitige beschränkte Löslichkeit (Beispiel: Wasser und Äthyläther) zur praktisch vollständigen Unlöslichkeit (Beispiel: Wasser und Quecksilber).

Wenn wir auch viele Flüssigkeitspaare aufzählen können, die sich gegenseitig scheinbar gar nicht lösen, so ist es doch gut, vor Augen zu behalten, daß es sich hier nur deshalb um ein Nichtlösen handelt, weil unsere gewöhnlichen analytischen Hilfsmittel nicht hinreichen, in einem großen Überschuß eines Stoffes vorhandene Spuren eines anderen Stoffes nachzuweisen; denn unsere Reaktionen auf einen Stoff sind meist an eine bestimmte minimale Konzentration des nachzuweisenden Stoffes gebunden, während die vorhandene absolute Menge weniger in Betracht kommt.

So wird es z. B. schwer sein, beim Schütteln von Benzol mit Wasser direkt zu erkennen, daß die eine Flüssigkeit von der anderen etwas aufnimmt. Nimmt man aber etwas von der oberen Benzolschicht und bringt

³⁰⁴ Wied. Ann. 20, 545 (1883).

ein Stückchen blankes Natrium hinein, so bedeckt es sich bald mit Wasserstoffbläschen, ein sicheres Zeichen, daß es eine, wenn auch noch so geringe Spur von Wasser enthält. Nimmt man aber etwas von der unteren wässerigen Schicht, so zeigt uns anderseits ihr deutlicher Geruch nach Benzol, daß das Wasser etwas von diesem Stoffe aufgenommen hat. Folglich sind Wasser und Benzol wechselweise, wenn auch kaum merklich, löslich.

Aber selbst in Fällen, wo sich wechselweise Löslichkeit gar nicht nachweisen läßt, wie bei Wasser und Quecksilber, muß man in Hinblick auf die Verdampfbarkeit beider Stoffe eine spurenweise wechselseitige Auflösung annehmen. Denn da doch die Auflösbarkeit von Gasen durch Flüssigkeiten eine ganz allgemeine, wenn auch oft sehr wenig entwickelte Eigenschaft ist, so wäre es nicht zu verstehen, warum Wasser gerade den Dampf des Quecksilbers nicht aufnehmen sollte — und umgekehrt.

Es liegt nahe, nach Beziehungen zu suchen, von welchen die wechselseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten abhängig ist. Zunächst erweist sich die Löslichkeit einer Flüssigkeit als keine absolute Eigenschaft, denn sie kann in einer anderen Flüssigkeit A sehr groß, in einer dritten Flüssigkeit B aber verschwindend klein sein. Schon eine ganz oberflächliche Betrachtung des Tatsachenmaterials, das jeder Chemiker im Gedächtnis hat, zeigt nun, daß augenscheinlich chemische Beziehungen und Verwandtschaften in erster Linie in Betracht kommen für die Frage, ob und wie weit sich zwei Stoffe gegenseitig lösen. Flüssige Kohlenwasserstoffe lösen sich gegenseitig meist sehr gut oder gar in allen Verhältnissen, um so besser, je näher verwandt sie sind. Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe und die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe lösen sich innerhalb ihrer Gruppen leichter, als die Glieder der einen Gruppe die der anderen lösen. Ferner lösen sich die Glieder der Kohlenwasserstoffe wechselweise reichlicher, als sie Glieder der Hydroxylverbindungen lösen — und umgekehrt. Das Wasser löst als Sauerstoff- und Hydroxylverbindung Kohlenwasserstoffe nicht so gut, als deren Sauerstoff- und Hydroxylverbindungen. Wenn Sauerstoff und Hydroxyl in den Molekeln zurücktreten, dadurch, daß in den Formeln R_2O und ROH die Radikale R immer größer werden, wird auch die Löslichkeit in Wasser und in den niederen Alkoholen (Methylalkohol, Äthylalkohol) geringer. Wächst aber der Einfluß des Sauerstoffes in der Molekel dadurch, daß mehrere Sauerstoffatome oder Hydroxylgruppen eintreten, $R(OH)_2$, $R(OH)_3$ u. s. w., so steigt auch die Löslichkeit in Wasser.

Flüssige Metalle lösen sich merklich nur in anderen flüssigen Metallen, für kein Metall ist ein nicht metallisches Lösungsmittel bekannt. Die besten Lösungsmittel für Schwefel sind die Schwefelverbindungen Schwefelkohlenstoff CS_2 und Schwefelchlorür S_2Cl_2 , sehr gute Lösungsmittel für den Phosphor sind die Phosphorhalogenverbindungen.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu illustrieren, daß sichtliche Beziehungen zwischen der wechselseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung, einschließlich der Konstitution, bestehen. Man hat auch vielfach versucht, speziellere Regeln für die Löslichkeit von Stoffgruppen aufzustellen — z. B. für Stellungsisomere der Benzolreihe³⁰⁵ —, doch hat sich bei weiterer Prüfung meist ergeben, daß die fraglichen Regeln für weitere Beispiele nicht mehr zutreffen.³⁰⁶

³⁰⁵ z. B. CARNELLEY und THOMSON, Journ. chem. Soc. London 53, 782 (1888).

³⁰⁶ z. B. J. WALKER und J. K. WOOD, Journ. chem. Soc. London 73, 618 (1898).

216. Löslichkeit von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten; Einfluß der Temperatur. Schon oberflächliche Prüfung zeigt, daß die wechselseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten in hohem Grade von der Temperatur abhängig sein kann. Besonders auffällig verhalten sich in dieser Hinsicht einige stickstoffhaltige organische, flüssige Basen, die sich im Reagenrohr mit eiskaltem Wasser in jedem Verhältnis mischen lassen, aber schon bei der Umschließung des Reagensglases mit der Hand tritt sehr weitgehende Entmischung ein, eine Folge der doch nur geringen Erwärmung. Der hier vorliegende Fall, daß die wechselseitige Löslichkeit mit steigender Temperatur geringer wird, ist immerhin seltener, aber auch der merkwürdige Fall kommt vor, daß die Löslichkeit einer Flüssigkeit A in einer Flüssigkeit B mit steigender Temperatur größer wird, während die Löslichkeit der Flüssigkeit B in der Flüssigkeit A mit steigender Temperatur fällt. Dies ist z. B. bei dem System Wasser-Äthyläther der Fall. Schüttelt man Wasser und Äther bei niedriger Zimmertemperatur, läßt absetzen und trennt die beiden Schichten, so scheidet der Äther beim Abkühlen Wassertröpfchen aus, umgekehrt aber erscheinen im Wasser beim Erwärmen Äthertröpfchen. Also steigt die Löslichkeit des Wassers im Äther beim Erwärmen, während die Löslichkeit des Äthers im Wasser beim Erwärmen fällt, beim Abkühlen also zunimmt. Die folgenden Zahlen³⁰⁷ zeigen diese Verhältnisse:

Temperatur	g Äther in 100 g der wässrig. Lösg.	g Wasser in 100 g der ätherisch. Lösg.
— 4°	12,63	0,92
0°	12,17	1,00
+ 10°	9,02	1,09
+ 20°	6,48	1,22
+ 30°	5,04	1,35.

Der bei weitem häufigere Fall aber ist der, daß die wechselweise Löslichkeit eines Flüssigkeitspaares mit der Temperatur ansteigt. Wenn die Löslichkeit von A in B und von B in A mit der Temperatur immer weiter steigt, so muß es eine Temperatur geben, bei welcher die beiden Lösungen gleich werden, oder mit anderen Worten, es muß eine Temperatur geben, bei welcher sich die beiden Flüssigkeiten A und B in jedem Verhältnis miteinander mischen. Dieses Verhältnis der beiden Lösungen zueinander erinnert unwillkürlich an das Verhältnis einer Flüssigkeit zu ihrem Dampf: für den gelösten Stoff repräsentiert die Lösung den Dampfraum (vgl. oben Seite 245). Wie bei der kritischen Temperatur die Flüssigkeit und ihr Dampf identisch werden, so wird bei einer bestimmten Temperatur die Lösung von A in B identisch mit der Lösung von B in A. Man kann diese Temperatur als die kritische Lösungstemperatur bezeichnen. Während ein Stoff A seinem eigenen Dampf gegenüber eine einzige kritische Temperatur, kritische Verdampfungstemperatur hat, hat er im allgemeinen jedem Lösungsmittel gegenüber eine besondere kritische Lösungstemperatur. Dies ist schon dadurch bedingt, daß der Stoff A dadurch eine Veränderung erleidet, daß er seinerseits auch von dem Lösungsmittel B aufnimmt, zwischen beiden Stoffen aber werden sich individuelle Einwirkungen bemerkbar machen.

³⁰⁷ KLOBBIE, Z. f. phys. Ch. 24, 615 (1897).

Die kritische Lösungstemperatur ist nun aus technischen Gründen keineswegs für alle Flüssigkeitspaare erreichbar, für viele Paare jedoch ist sie experimentell bestimmt worden. Die kritische Lösungstemperatur jedes Paares muß zum wenigsten etwa mit der oberen der kritischen Temperaturen der Komponenten erreicht werden, weil sich die dann auftretenden Gase in allen Verhältnissen mischen werden. Meist wird aber die kritische Lösungstemperatur weit niedriger liegen, als die kritischen Verdampfungstemperaturen der Komponenten.

An dem Paare Wasser-Anilin³⁰⁸ mag gezeigt werden, wie sich die wechselseitige Löslichkeit in den meisten Fällen etwa mit der Temperatur verschiebt:

Temperatur	Gramme Anilin in 100 g wässrig. Lösg.	Gramme Wasser in 100 g Anilin-Lösg.
20°	3,1	5,0
40°	3,3	5,3
60°	3,8	5,8
80°	5,5	6,5
100°	7,2	8,4
120°	9,1	11,9
140°	13,5	16,9
160°	24,9	28,8
167° (K.-L.-T.)	48,6	51,4.

Mit 167° ist die „Kritische Lösungs-Temperatur“ (K.-L.-T.) erreicht, denn hier enthält jede der beiden Lösungen 48,6% Anilin und 51,4% Wasser, die Mischung ist demnach homogen. In beistehender Figur 74

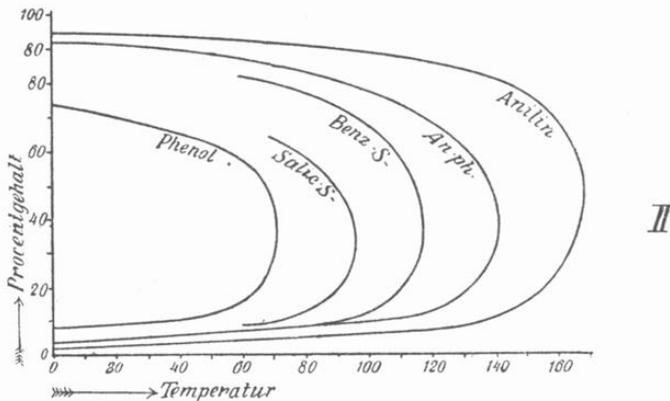


Fig. 74.
Wechselseitige Löslichkeit von Wasser und anderen Stoffen.

sind diese Löslichkeitsverhältnisse des Paares Anilin-Wasser graphisch dargestellt, indem die Temperaturen als Abszissen, die Anilingehalte der Lösungen in Prozenten als Ordinaten eingezeichnet sind. So entsteht die oberste Kurve der Figur. Die folgenden Kurven stellen der Reihe nach die analogen Beziehungen dar für die Paare: Anilinphenolat-Wasser; Benzoösäure-Wasser; Salizylsäure-Wasser; Phenol-Wasser. Wenn auch

³⁰⁸ W. ALEXEJEV, Wied. Ann. 28, 305 (1886).

Benzoësäure, Salizylsäure und Phenol für sich bei den angegebenen Temperaturen zum Teil keine Flüssigkeiten, sondern kristallisierte Stoffe sind, so verflüssigen sie sich doch durch Aufnahme von Wasser der angegebenen Temperatur.

Die kritischen Lösungstemperaturen dieser Stoffpaare sind demnach der Reihe nach

Wasser-Anilin	167°
Wasser-Anilinphenolat	140°
Wasser-Benzoësäure	115,5°
Wasser-Salizylsäure	95°
Wasser-Phenol	68,8°.

Mithin ist die kritische Lösungstemperatur des Wassers verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber recht verschieden, immer aber viel niedriger als seine kritische Verdampfungstemperatur, die bei 365° liegt.

217. Der Temperatureinfluß auf die Löslichkeit von Flüssigkeiten und von Gasen in Flüssigkeiten. Wenn sich ergeben hat, daß die Löslichkeit von Flüssigkeiten (und kristallisierten Stoffen) in Flüssigkeiten mit steigender Temperatur fast immer zunimmt, während sie bei Gasen umgekehrt stets abnimmt, so liegt hierin nur ein scheinbarer Widerspruch, der bei eingehenderer Betrachtung verschwindet.

Bringt man Anilin und Wasser nicht direkt miteinander in Berührung, sondern bei gegebener Temperatur, z. B. bei 100°, räumlich getrennt in einen leeren Raum, so entwickelt sofort jede der beiden Flüssigkeiten Dampf, der von der anderen Flüssigkeit in entsprechender Menge gelöst wird. Ist durch diesen wechselweisen Dampfaustausch allmählich Gleichgewicht entstanden, so muß die wässrige Lösung 7,2% Anilin enthalten, die Anilinlösung aber 8,4% Wasser, ganz genau so, als ob beide Flüssigkeiten direkt miteinander geschüttelt worden wären. Bringt man also nach vollendetem Austausch durch den Dampfraum hindurch beide Lösungen miteinander in Berührung, so muß sich auch hier Gleichgewicht ergeben, nach dem früher bewiesenen und schon mehrfach angewendeten Satze: „Wenn ein System auf eine Weise im Gleichgewicht ist (durch den Dampfraum hindurch), so ist es auch auf jede Weise im Gleichgewicht“ (bei direkter Berührung). Für jede der Flüssigkeiten, der flüssigen Phasen, kann also hier mit demselben Effekt der mit ihr im Gleichgewicht stehende Dampf eintreten. Die Löslichkeit einer verdampfenden Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit kann demnach ersetzt werden durch die Löslichkeit ihres gesättigten Dampfes. Deshalb könnte man erst recht glauben, man müßte auch bei der Löslichkeit solcher Flüssigkeiten ganz allgemein den negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit der Gase und Dämpfe antreffen.

Es wäre aber hierbei übersehen, daß der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit der Gase bei konstantem Partialdruck der letzteren bestimmt zu werden pflegt, während die Löslichkeit der Flüssigkeiten so bestimmt wird, daß der Partialdruck der Dämpfe gleich dem Dampfdruck des fraglichen flüssigen Stoffes ist, wobei zu berücksichtigen bleibt, daß durch Aufnahme des Lösungsmittels in den zu lösenden Stoff Dampfdruckverminderungen nach den früher erörterten Gesetzen zustande kommen. Will man also die Löslichkeit der Flüssigkeiten mit derjenigen der Gase vergleichen, so muß man den mit

der Temperatur wachsenden Partialdruck der Dämpfe berücksichtigen, man muß also unter Anwendung des HENRY'schen Gesetzes die Löslichkeiten durch die entsprechenden Dampfdrucke dividieren. In der folgenden Zusammenstellung ist dies für das oben gegebene Beispiel Wasser-Anilin geschehen:

1	2	3	4	5	6	7
t°	% Anilin	p Anilin	$\frac{\%}{p}$ Anilin	% Wasser	p Wasser	$\frac{\%}{p}$ Wasser
20	3,1	?	?	5,0	1,74	2,9
40	3,3	< 0,1	> 33	5,3	5,50	0,96
60	3,8	0,6	6,3	5,8	14,9	0,39
80	5,5	1,7	3,2	6,5	35,5	0,18
100	7,2	4,6	1,6	8,4	76,0	0,11
120	9,1	10	0,91	11,9	149	0,080
140	13,5	21	0,64	16,9	272	0,062
160	24,9	39	0,64	28,8	465	0,062
167	48,6	47	1,0	51,4	554	0,092

In der 1. Spalte finden sich die Versuchstemperaturen verzeichnet, in der 2. die Procente Anilin in der wässerigen Lösung, in der 3. die Dampfdrucke in cm Quecksilber des reinen Anilins bei den Versuchstemperaturen, in der 4. Spalte die Löslichkeiten des Anilins, dividiert durch die Drucke p. Diese vierte Spalte gibt also an, wie groß die Löslichkeit des Anilindampfes bei dem konstanten Partialdruck 1 cm sein würde. Es zeigt sich, daß die so berechnete Löslichkeit des Anilins, des Anilins von konstantem, wirksamem Druck, mit der Temperatur gerade so fällt, wie die Löslichkeit der Gase. Die Übereinstimmung geht so weit, daß hier gerade wie bei den Gasen die Abnahme für gleiche Temperatursteigerung mit steigender Temperatur immer kleiner wird. Bei noch höheren Temperaturen aber geht die Löslichkeitsabnahme in eine Zunahme über. Es wurde schon früher darauf hingewiesen (Seite 305), daß ein solches/Verhalten auch bei den Gasen zu erwarten ist.

Bei der vorstehenden Ausrechnung ist nicht berücksichtigt worden, daß der Partialdruck des Anilins mit steigender Temperatur wegen immer größer werdender Wasseraufnahme gegen den Dampfdruck der reinen Flüssigkeit immer mehr zurückbleibt. Dieser Einfluß konnte für den vorliegenden Zweck außer Ansatz bleiben, denn der Gang der Zahlen, auf den es hier nur ankam, wird dadurch nicht geändert. Die bei den höchsten Temperaturen in Erscheinung tretende Löslichkeitsvermehrung wäre aber noch deutlicher geworden, wenn die Dampfdruckverminderung des Anilins infolge des Wassergehaltes in Ansatz gebracht worden wäre; denn dadurch wäre der Divisor p namentlich gegen das Ende der Reihe hin sehr beträchtlich verkleinert, also der Quotient $\frac{\%}{p}$ entsprechend gewachsen.

Die Spalten 5 bis 7 bringen die analogen Daten für die Lösungen von Wasser in Anilin. Auch hier zeigt sich die Löslichkeit des Wassers mit steigender Temperatur erst sehr schnell fallend, bei sehr hohen Temperaturen aber wieder langsam steigend, wenn man die Umrechnung auf konstanten, wirksamen Wasserdampfdruck vornimmt.

Man kann wohl allgemein sagen, daß die lösende Kraft von Flüssigkeiten anderen Stoffen gegenüber mit steigender Temperatur zunächst

fällt, und daß die tatsächliche Steigerung der Löslichkeit mit der Temperatur nur dadurch zustande kommt, daß der Dampfdruck, mit welcher ein Stoff in Lösung geht, seine Lösungstension, mit der Temperatur schneller ansteigt, als die lösende Kraft des Lösungsmittels abnimmt.

218. Mit steigender Temperatur fallende Löslichkeit bei Flüssigkeitspaaren. Fällt bei einem Flüssigkeitspaare die Löslichkeit mit steigender Temperatur, so rückt umgekehrt eine tieferliegende, kritische Lösungstemperatur in das Bereich der Möglichkeit. Bei einer Anzahl hierher gehörender Flüssigkeitspaare ist in der Tat gefunden worden, daß sie sich bei tiefen Temperaturen in jedem Verhältnis mischen, während sie sich bei höheren Temperaturen nur recht unvollständig lösen.³⁰⁹ Ein gutes Beispiel hierfür bietet das Flüssigkeitspaar Wasser- β -Collidin, über welches die Daten hier folgen:

Temperatur t°	% Collidin in der wässrigen Lösung	% Wasser in der Collidin-Lösung
5,7 ⁰	17,20	82,80
10	7,82	58,34
20	3,42	45,08
30	2,51	37,20
40	1,93	29,97
60	1,76	19,81
80	1,73	13,88
100	1,78	11,93
120	1,82	11,02
140	2,19	10,90
160	2,93	12,8
180	3,67	—

In beistehender Figur 75 sind die Löslichkeitsverhältnisse des Collidins graphisch dargestellt. Die punktierte Linie ist die Mittellinie der Kurve, sie stellt die Mitte des Collidingehaltes der beiden Lösungen dar,

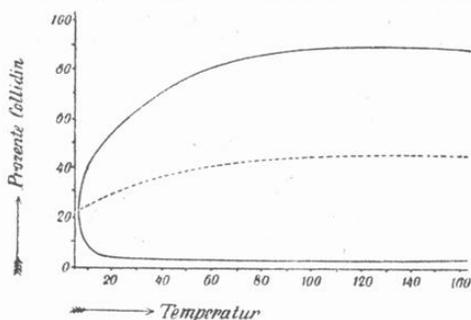


Fig. 75.
Wechselseitige Löslichkeit von Wasser und Collidin.

welche bei den verschiedenen Temperaturen miteinander im Gleichgewicht sind. Diese Linie hat eine gewisse praktische Bedeutung. Wie ersichtlich, verläuft die Lösungskurve bei der kritischen Lösungstemperatur sehr steil, äußerst kleinen Temperaturverschiebungen entsprechen gewaltige Änderungen in der Zusammensetzung der Lösungen. Es wäre deshalb praktisch unmöglich, die Zusammensetzung der Lösung bei der kritischen Temperatur genau zu ermitteln, wenn nicht die sinngemäße Verlängerung der punktierten Mittellinie bis zum Durchschnitt mit der Lösungskurve diese Zusammensetzung genau anzeigte.

³⁰⁹ Siehe besonders V. ROTHMUND, Z. f. physik. Chem. 26, 433 (1898).

Die für das Paar β -Collidin-Wasser mitgeteilten Zahlen lassen, ebenso wie die figürliche Darstellung, deutlich erkennen, daß die wechselseitige Löslichkeit bei genügend hohen Temperaturen mit steigender Temperatur wieder ansteigt. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß das Paar bei genügender Temperatursteigerung neben der unteren auch noch eine obere kritische Lösungstemperatur zeigen würde, welche letztere, wie schon gezeigt, schließlich bei jedem Flüssigkeitspaar zu erwarten ist. Wenn auch bisher noch kein Flüssigkeitspaar aufgefunden ist, bei welchem zwei kritische Lösungstemperaturen wirklich beobachtet wurden, so ist man diesem Ziele bei dem Paare Methyläthylketon-Wasser³¹⁰ doch wenigstens sehr nahe gekommen, wie die graphische Darstellung seiner Löslichkeitsverhältnisse in Figur 76 anschaulich zeigt. Der ausgezogene Teil der Kurve ist realisiert worden, der sinngemäß ergänzte punktierte Teil würde eine untere kritische Lösungstemperatur von etwa -43° ergeben, während die entsprechende obere Temperatur zu $151,8^\circ$ gefunden wurde. Die bei diesem Flüssigkeitspaare angetroffenen Verhältnisse sind in verschiedener Hinsicht von Interesse. Bei etwa 80° zeigt das Keton ein Minimum der Löslichkeit in Wasser. Eine etwa 17prozentige Lösung wäre bei Zimmertemperatur ungesättigt, also klar. Wird sie erwärmt, so trübte sie sich bei etwa 50° infolge von Ketonabscheidung, bei weiterem Erhitzen würde sie aber noch unterhalb 100° wieder klar, weil das vorher abgeschiedene Keton nun wieder aufgenommen würde. Zu jeder Lösung von 15 bis 40% Keton gehören entsprechend zwei verschiedene Sättigungstemperaturen.

Noch kompliziertere, sehr merkwürdige Verhältnisse sind³¹¹ bei dem Paare Wasser - sekundärer Butylalkohol angetroffen worden. Beistehende Figur 77 gibt die Verhältnisse wieder. Auch hier ist eine obere kritische Lösungstemperatur bei etwa 105° konstatiert worden, und der Verlauf der Löslichkeitslinie von Zimmertemperatur bis etwa 50° ließe erwarten, daß dicht oberhalb 0° eine zweite, untere kritische Lösungstemperatur zu finden sei. Statt dessen nimmt aber unterhalb 0° die wechselseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten wieder ab, so daß die Zweige der Kurve, statt sich zu schließen, wieder weiter auseinanderweichen. Für Konzen-

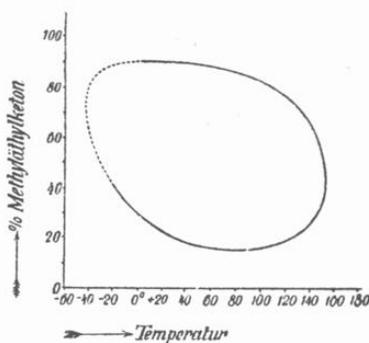


Fig. 76.
Wechselseitige Löslichkeit von Wasser und Methyläthylketon.

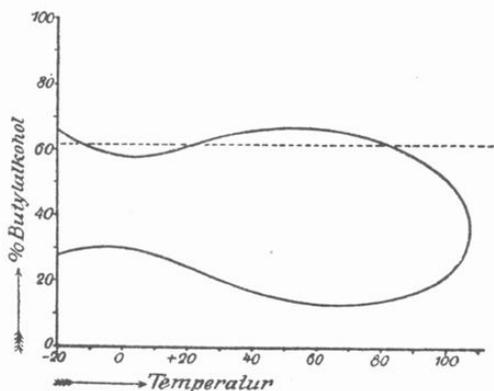


Fig. 77.
Wechselseitige Löslichkeit von Wasser und Butylalkohol.

³¹⁰ V. ROTHMUND, l. c.

³¹¹ W. ALEXEJEW, Wied. Ann. 28, 305 (1886).

trationen in der Nähe von 30% und von 60% Butylalkohol gibt es immer drei verschiedene Sättigungstemperaturen. So ist z. B. eine Lösung von 60% Alkohol bei etwa -11° , $+22^{\circ}$ und $+82^{\circ}$ gesättigt.

Die hier erörterten Beispiele zeigen, wie außerordentlich mannigfaltig der Zusammenhang zwischen Temperatur und wechselweiser Löslichkeit von Flüssigkeiten sich gestaltet, wie oft kleine Verschiebungen der Temperatur die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen im höchsten Grade beeinflussen — namentlich in der Nähe kritischer Lösungstemperaturen —, während in anderen Fällen sich diese Zusammensetzungen über weite Temperaturintervalle hin kaum verändern.

Schließlich mag hier noch eine Zusammenstellung von Flüssigkeitspaaren mit kritischer Lösungstemperatur unter Angabe der „kritischen Konzentration“ folgen.

1. Acetylaceton-Wasser: kr. L.-T. $87,7^{\circ}$; kr. K. 56,80% Aceton.
2. Anilin-Wasser: kr. L.-T. 167° ; kr. K. 48,6% Anilin.
3. Benzoësäure-Wasser: kr. L.-T. $115,5$; kr. K. 35,2% Benzoësäure.
4. Bernsteinsäurenitril-Wasser: kr. L.-T. $55,4^{\circ}$; kr. K. 51,0% Nitril.
5. i-Buttersäure-Wasser: kr. L.-T. $24,3^{\circ}$; kr. K. 36,30% Säure.
6. Sek. Butylalkohol-Wasser: kr. L.-T. 107° ; kr. K. 35,8% Alkohol.
7. i-Butylalkohol-Wasser: kr. L.-T. $131,5^{\circ}$; kr. K. 35,0% Alkohol.
8. β -Collidin-Wasser: kr. L.-T. $5,7^{\circ}$ (bei fallender T.); kr. K. 17,20% β -Collidin.
9. Furfurol-Wasser: kr. L.-T. $122,8^{\circ}$; kr. K. 52,10% Alkohol.
10. Methyläthylketon-Wasser: kr. L.-T. 150° ; kr. K. 45,0% Keton.
11. m-Nitrobenzoesäure-Wasser: kr. L.-T. 107° ; kr. K. 35,6% Säure.
12. Phenol-Wasser: kr. L.-T. $68,8^{\circ}$; kr. K. 35,90% Phenol.
13. Propionitril-Wasser: kr. L.-T. $113,5^{\circ}$; kr. K. 48,8% Nitril.
14. Salizylsäure-Wasser: kr. L.-T. $90,5^{\circ}$; kr. K. 31% Säure.
15. Triäthylamin-Wasser: kr. L.-T. $18,6^{\circ}$ (bei fallender T.); kr. K. 51,9% Amin.
16. Hexan-Methylalkohol: kr. L.-T. $42,8^{\circ}$; kr. K. 69,6% Hexan.
17. Schwefelkohlenstoff-Methylalkohol: kr. L.-T. $40,5^{\circ}$; kr. K. 80,5% Schwefelkohlenstoff.
18. Resorcin-Benzol: kr. L.-T. $108,9^{\circ}$; kr. K. 41,9% Resorcin.
19. Anilin-Schwefel: kr. L.-T. $139,5^{\circ}$; kr. K. 37% Anilin.
20. Benzol-Schwefel: kr. L.-T. $162,8^{\circ}$; kr. K. 35% Benzol.
21. Chlorbenzol-Schwefel: kr. L.-T. $117,0^{\circ}$; kr. K. 44% Chlorbenzol.
22. Senfö-Schwefel: kr. L.-T. $125,7^{\circ}$; kr. K. 40% Senfö.
23. Toluol-Schwefel: kr. L.-T. $179,5^{\circ}$; kr. K. 34% Toluol.

219. Praktische Bedeutung der kritischen Lösungstemperatur.

Die Tatsache, daß bei hohen Temperaturen die verschiedensten Flüssigkeiten sehr weitgehende gegenseitige Löslichkeit oder auch Mischbarkeit in allen Verhältnissen zeigen, ist von großer Bedeutung, auch für die Zusammensetzung feuerflüssiger Schmelzen, wie sie als Magma im Innern der Erde vorkommen. Diese Massen bilden trotz oft sehr verschiedener Zusammensetzung homogene Flüssigkeiten, wenn aber die Temperatur unter die kritische herabgeht, findet Scheidung in Phasen verschiedener Zusammensetzung statt. Mannigfache Wechsel im Betrage und in der Geschwindigkeit der Abkühlung wird auch Mannigfaltigkeit in der Art der Scheidung zur Folge haben, so daß einerseits ähnlich zusammen-

gesetzte Magmen recht verschiedene Scheidungsprodukte liefern können, während andererseits auch ähnliche Produkte aus Magmen verschiedener Gesamtzusammensetzung denkbar sind.

Da die kritische Lösungstemperatur eines Stoffes einem anderen gegenüber gerade so gut eine charakteristische Eigenschaft ist als die Siedetemperatur, der Schmelzpunkt oder die kritische Verdampfungstemperatur, so kann sie auch zur Charakterisierung eines Stoffes dienen. Man hat sich denn auch dieser Eigenschaft in der Tat mit bestem Erfolge bedient³¹², um verschiedene Fettarten zu unterscheiden, zu deren Charakterisierung Schmelzpunkt und Siedepunkt aus bekannten Gründen Verwendung nicht finden können. Es wurden die kritischen Lösungstemperaturen der Fette gegen Äthylalkohol mit 9% Wassergehalt bestimmt, was kaum mehr Arbeit macht als eine Schmelzpunktbestimmung. Es gelingt so, reine Naturbutter von Margarine scharf zu unterscheiden, da die kritischen Lösungstemperaturen beider scharf bestimmbar sind und 20° auseinanderliegen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Art Stoffe zu charakterisieren ausgedehntester Anwendung fähig wäre.

220. Übersättigungserscheinungen bezüglich der Löslichkeit von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten und Verfahren zur Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur. Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten lassen sich allgemein sehr leicht und sehr stark übersättigen, und ebenso sind Übersättigungserscheinungen bei Lösungen von kristallisierten Stoffen in Flüssigkeiten sehr häufig. In merkwürdigem Gegensatze hierzu steht die Tatsache, daß an Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten noch niemals ein Fall von Übersättigung beobachtet worden ist. Die kinetischen Vorstellungen von der Natur der Lösungen und der drei Formarten oder Aggregatzustände legen eine Erklärung für diese an sich befremdliche Tatsache nahe.

Ist ein Stoff, sei er nun für sich allein betrachtet ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein Kristall, in einer Flüssigkeit gelöst, so sind seine Molekeln in der Lösung im allgemeinen gleichmäßig verteilt und durch die Molekeln des Lösungsmittels getrennt. Infolge ihrer fortschreitenden Wärmebewegung werden aber fortwährend in den verschiedensten Punkten der Lösung eine kleinere oder größere Zahl der gelösten Molekeln zusammentreffen. Eine solche zufällige und vorübergehende Vereinigung von zwei, drei oder einigen Molekeln des gelösten Stoffes kann man nun aber noch nicht als eine Phase dieses Stoffes, als diesen Stoff selbst auffassen, geradesowenig, wie eine einzelne Molekel eines Stoffes diesen Stoff repräsentieren kann. Eine Wassermolekel ist weder der Stoff Eis, noch der Stoff Wasser, noch der Stoff Wasserdampf, denn zu einem Stoffe gehören alle seine Eigenschaften, eine Wassermolekel aber zeigt weder alle Eigenschaften des Eises, noch des Wassers, noch des Wasserdampfes. Erst das Zusammentreten einer Mindestanzahl von Molekeln nach bestimmten Gesetzen schafft einen Stoff. Wenn wir auch nicht wissen, wie groß diese Mindestzahl von Molekeln allgemein oder in einzelnen Fällen sein muß, so darf man doch schließen, daß sie keine ganz kleine sein wird. Denn die Eigenschaften eines Stoffes dürften erst dann ungetrübt in Erscheinung treten, wenn wenigstens die innersten der zu-

³¹² L. CRISMER, Bull. Ac. Roy. de Belgique 30, 97 (1895).

sammengetretenen Molekeln sich ganz in einer Wirkungssphäre gleichartiger Molekeln befinden, andernfalls würden ihre Eigenschaften durch fremde Einflüsse modifiziert werden. Dafür, daß derartige Vorstellungen berechtigt sind, sind viele Anzeichen vorhanden. Es sei nur an die Adsorption der Gase und Dämpfe erinnert, welche lehrt, daß die in mehrfacher Schicht auf fremde Körper aufgelagerten Molekeln der Gase noch nicht die Eigenschaften der letzteren zeigen, weil sie sich noch innerhalb der molekularen Wirkungssphäre ihres Substrates befinden. (Siehe Seite 315.) Analoges hat sich für Molekeln ergeben, die, aus kristallisierten Stoffen stammend, auf andere Körper aufgelagert, adsorbiert, nicht als Kristallkeime wirken (siehe Seite 205).

Es werden demnach innerhalb der Lösung eine nicht ganz kleine Mindestzahl der gelösten Molekeln zusammentreffen müssen, ehe diese Vereinigung als Phase des gelösten Stoffes gelten kann. Je größer diese Mindestzahl ist, desto seltener wird dieses Zusammentreffen eintreten. Hierdurch erst wird die Existenz übersättigter Lösungen überhaupt verständlich; denn wäre schon das Zusammentreffen von zwei gelösten Molekeln ausreichend, die gelöste Phase zu bilden, so würde im selben Augenblick, wo die Sättigungsgrenze überschritten wird, auch an unendlich vielen Punkten gleichzeitig die Ausscheidung des Gelösten beginnen, Übersättigung also unmöglich sein.

Weiter oben haben wir gesehen, daß die Schichtdicke adsorbierter Gase rund 10^{-7} cm ist. Man wird deshalb schließen dürfen, daß das kleinste Gasbläschen, in welchem die Eigenschaften des fraglichen Gases die geläufigen sein sollen, das als Phase des Gases fungiert, wenigstens den Radius 10^{-7} cm haben muß. Das Bläschen hätte dann das Volum $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 10^{-21}$ ccm. Nun enthält aber nach Seite 180 1 ccm eines Gases unter Normalverhältnissen $4,46 \cdot 10^{19}$ Molekeln, folglich würde das Bläschen von $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 10^{-21}$ ccm viel kleiner sein als der Raum, der auch nur einer Molekel im Gasraume zur Verfügung steht. Ein solches Bläschen könnte demnach keineswegs als Gasphase fungieren. Treffen nun aber in einem solchen Raume mehrere Molekeln zusammen, so daß die inneren derselben der molekularen Wirkungssphäre des Lösungsmittels entzogen sind, so werden sie einen der enormen Verdichtung entsprechenden Gasdruck ausüben, so daß plötzlich eine Gasblase entstehen wird, die das Mehrhundertfache von dem Raume einnehmen muß, in dem sich die vorher gelösten Molekeln zunächst trafen.

Es ist nun ferner zu bedenken, daß die aufspringenden Gasblasen nicht nur den Druck zu überwinden haben, welcher auf der Flüssigkeit lastet und welchen die über der aufspringenden Gasblase vorhandene Flüssigkeitssäule ausübt, sondern daß hierzu der Druck kommt, den das die Gasblase umschließende Wasser infolge seiner Oberflächenspannung ausübt. Es ist dieser Druck³¹³ $p = 2\gamma : r$, worin γ die Oberflächenspannung, 0,076 g pro cm, und r der Radius der Blase ist. Für $r = 10^{-7}$ cm würde sich der enorme Druck von 1500 Atmosphären berechnen, welcher Druck erst dadurch überwunden werden könnte, daß sich gegen 300 Gasmolekeln in dem Raume von $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 10^{-21}$ ccm treffen. Dieses Re-

³¹³ Vergl. W. Ostwald, Lehrbuch II¹, 38 und II², 584.

sulfat kann in Hinblick auf die Unsicherheit der Grundlagen³¹⁴ nur dazu dienen, klar zu machen, daß sich jedenfalls sehr große Kräfte der Bildung von Gasblasen in Lösungen entgegensetzen, daß diese Druckkräfte das Gas in dem entstehenden Gasbläschen sehr stark komprimieren müssen. Nun kann die Lösung zwar für das Gas, das mit ebener Berührungsfläche über der Lösung unter einem bestimmten Drucke steht, übersättigt, vielleicht stark übersättigt sein, sie kann aber doch noch ungesättigt sein für das Gas, das sich unter weit stärkerem Druck als kleinstes Bläschen in ihrem Innern befindet. Das kleine Gasbläschen in der Flüssigkeit und die große Gasmasse über der Flüssigkeit (oder auch die große Gasblase in der Flüssigkeit) sind eben nicht gleichwertige Gasphasen, das Bläschen steht unter höherem Drucke und ist dementsprechend eine Phase höherer Konzentration, für welche die Flüssigkeit vielleicht noch ungesättigt ist.

In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen ist, daß an sonst reinen, festen Körpern adsorbierte Gasschichten, die eine Stärke von 10^{-8} bis 10^{-7} cm haben, übersättigten Gaslösungen gegenüber nicht als Gaskeime wirksam sind. Erst Gasmassen von größerem, nicht näher bekanntem Durchmesser wirken als Gaskeime, die Übersättigung aufhebend.

Während nun bei den Gaslösungen die Oberflächenspannung des Lösungsmittels der Bildung der Gasphase so sehr entgegenwirken muß durch Vermehrung der wirksamen Konzentration der entstehenden Gasphase, fällt dieser erschwerende Einfluß fort bei den Lösungen von Flüssigkeiten und kristallisierten Stoffen. Denn bei diesen wird die Konzentration nicht nennenswert beeinflußt durch selbst sehr starke Drucke, weil ihre Kompressibilität ja verschwindend klein ist. Hier kann deshalb die flüssige oder kristallisierte Phase mit ihren charakteristischen Eigenschaften zustande kommen, sobald sich soviel Molekeln in der Lösung treffen, daß die molekulare Wirkungssphäre der inneren nur gleichartige Molekeln umschließt, daß sie also eine Kugel von etwa $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (10^{-7})^3 = 4,2 \cdot 10^{-21}$ ccm erfüllen. Beim flüssigen Wasser enthält 1 ccm etwa $5,6 \cdot 10^{22}$ Molekeln (Seite 180), demnach würde die Kugel von $4,2 \cdot 10^{-21}$ ccm etwa $5,6 \cdot 10^{22} \cdot 4,2 \cdot 10^{-21} = 235$ Molekeln umschließen. Diese Zahl von Molekeln ist wohl kaum erforderlich, um die Phase Wasser zusammenzusetzen, die Rechnung hat vermutlich ein zu großes Resultat ergeben, weil die molekulare Wirkungssphäre der Wassermolekeln mit 10^{-7} cm zu groß angenommen ist. Wird die Wirkungssphäre gleich $\frac{1}{3} \cdot 10^{-7}$ gesetzt, was der Wahrheit sehr wohl entsprechen kann, so ergibt sich das sehr plausible Resultat, daß ein Wassertröpfchen von etwa 9 Molekeln als kleinste mögliche Wasserphase fungieren könnte.

Die sich zunächst ausscheidende Phase „Wasser“ kann natürlich kein reines Wasser sein, entsprechend seiner Löslichkeit im Wasser wird vielmehr vom Lösungsmittel beigemischt sein, die zuerst auftretende wässrige Phase wird sogar zunächst auch für das Lösungsmittel übersättigt sein. All diese Verhältnisse können in den orientierenden Rechnungen keine Berücksichtigung finden.

Es könnte nun scheinen, daß dieselben Gründe, welche bei Lösungen

³¹⁴ Siehe darüber bei OSTWALD, l. c.

von Flüssigkeiten das Zustandekommen einer merklichen Übersättigung verhindern, auch bei Lösungen kristallisierter Stoffe dasselbe Resultat herbeiführen müßten; denn die Kristalle sind ebensowenig komprimierbar als die Flüssigkeiten. Doch ist hier noch ein Punkt zu berücksichtigen, der ausreichend erscheint, die tatsächlichen Unterschiede in der Übersättigungsmöglichkeit der Lösungen von Kristallen und von Flüssigkeiten zu erklären. Dieser Punkt ist der Umstand, daß nach unseren Vorstellungen von der Natur der Flüssigkeiten und der Kristalle es zur Bildung einer flüssigen Phase genügt, daß eine Mindestzahl von Molekeln der betreffenden Kristallart überhaupt in der Lösung zusammentrifft, daß aber zur Bildung einer kristallisierten Phase diese Mindestzahl auch noch in ganz bestimmter Anordnung zusammentreffen muß. Ersterer Fall muß aber notwendig ungleich häufiger eintreten, deshalb muß die Zeit, während welcher eine übersättigte Lösung einer Flüssigkeit besteht, ungleich kürzer sein als die Zeit, während welcher eine gleich stark übersättigte Lösung eines kristallisierten Stoffes bestehen kann. Es ist entsprechend zu erwarten, daß Verschiedenheiten in der Kompliziertheit des Aufbaues der kristallisierten Stoffe Verschiedenheiten in der Übersättigbarkeit ihrer Lösungen hervorrufen werden — ein Punkt, auf den an entsprechender Stelle zurückzukommen sein wird.

Von der Tatsache, daß Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten sich im gleichen Moment trüben, wo die Sättigungsgrenze überschritten wird, macht man nun mit Vorteil Gebrauch, um die wechselweise Löslichkeit in solchen Fällen zu bestimmen, wo die chemische Analyse der gesättigten Lösungen Schwierigkeiten macht. Man mischt die Flüssigkeiten in geeigneter Menge zusammen und erhitzt, resp. kühlt ab, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Beobachtet man nun bei entgegengesetzter Temperaturbewegung, so sieht man, daß sich bei bestimmter Temperatur die Flüssigkeit durch ihre ganze Masse hin ganz plötzlich trübt, indem eine Scheidung in zwei Phasen erfolgt: die Lösung von A in B trennt sich von der Lösung von B in A. Diese Scheidung läßt sich weit schärfer beobachten als das bei entgegengesetzter Temperaturbewegung eintretende Homogenwerden. Die Beobachtung ergibt also unmittelbar, welche Temperaturen und Konzentrationen zusammengehören; sie wird jedoch schwierig oder auch unmöglich, wenn die beiden sich trennenden Phasen sehr nahe gleiches Lichtbrechungsvermögen haben.

221. Opaleszenzerscheinungen bei nahe gesättigten Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Hat man beim Erhitzen eines Flüssigkeitsgemisches soeben die kritische Lösungstemperatur überschritten, so gewahrt man eine sehr deutliche bläuliche Opaleszenz³¹⁵, besonders gut in den Fällen, in denen starke Verschiedenheit der optischen Dichte beider Flüssigkeiten die Beobachtung erleichtert. Bei fortschreitender Erhitzung wird die Erscheinung immer schwächer, bis sie 10 oder mehr Grade oberhalb der kritischen Lösungstemperatur nicht mehr wahrnehmbar ist, ohne daß man aber sagen könnte, wann sie aufhörte. Wird umgekehrt die bis zum Aufhören des Opalisierens erhitzte Flüssigkeit langsam abgekühlt, so tritt die Erscheinung wieder ebenso allmählich auf, wie sie verschwand; ohne daß man einen Anfangspunkt angeben könnte, zeigt sich

³¹⁵ GUTHRIE, Phil. Mag. (5) 18, 504 (1884); V. ROTHMUND, Z. f. physik. Ch. 26, 446 (1898).

ein leichter, bläulicher Schleier über die Flüssigkeit ausgebreitet, der immer dichter und deutlicher wird. Die Lösung bleibt dabei jedoch ganz durchsichtig. Wird dann bei langsam weiterfallender Temperatur die kritische Sättigungstemperatur erreicht, so tritt sehr präzis und ganz plötzlich eine dicke milchige, die Flüssigkeit undurchsichtig machende Trübung auf.

Ganz analoge Beobachtungen sind nun an Flüssigkeiten dicht oberhalb der kritischen Vergasungstemperatur gemacht worden³¹⁶, nicht aber bei flüssigen Lösungen von Gasen und Kristallen. Die Erscheinung tritt also gerade in den Lösungen auf, welche sich nicht nennenswert übersättigen lassen.

Es lag nun nahe, die Opaleszenz auf das Auftreten von Tröpfchen zurückzuführen, die zunächst so fein sind, daß sie wie sehr feiner Wasserdunst nur Diffraktionserscheinungen hervorrufen, ohne den Durchgang des Lichtes sonst zu stören.³¹⁷ Hiermit ist aber nicht im Einklang, daß die Opaleszenz keine angebbare Anfangstemperatur besitzt, auch wäre dann das plötzliche Auftreten der sichtbaren, trübenden Tröpfchen nicht zu verstehen. Ferner ist eingewendet worden³¹⁸, daß die einmal entstandenen kleinsten Tröpfchen sofort zu großen, sichtbaren anwachsen müßten, da kleine Tröpfchen, entsprechend ihrem größeren Dampfdruck (siehe Seite 181), ja leichter löslich sind als größere Tropfen. Trotz der Richtigkeit dieser Tatsache erscheint es aber doch möglich, daß die Opaleszenz auf vorübergehend abgeschiedene, kleinste Tröpfchen zurückzuführen ist. Wenn auch die nahezu gesättigte Lösung im allgemeinen homogen ist, so ist sie es doch nicht bis zu den molekularen Dimensionen hinab. Vielmehr muß sie, wie schon früher ausgeführt wurde, infolge der fortschreitenden Bewegungen der gelösten Molekeln an unzähligen vielen Punkten gleichzeitig übersättigt sein, im übrigen aber entsprechend stärker ungesättigt. Da nun Übersättigung in bezug auf eine Flüssigkeit nicht bestehen kann, so erfolgt an den Punkten, wo die Übersättigung auftritt, auch sofort Ausscheidung der winzigsten Tröpfchen, die aber in der ungesättigten Umgebung natürlich nicht bestehen können, sondern ebenso schnell wieder verschwinden, wie sie entstanden waren. Diese Tröpfchen von kaum mehr als molekularen Dimensionen rufen den blauen Schleier hervor. Je höher die Temperatur über die kritische steigt, desto weniger Tröpfchen bilden sich in der Volumeinheit, desto lichter muß also der Schleier werden. Die Zahl der Tröpfchen aber nähert sich mit steigender Temperatur asymptotisch der Null, hierdurch ist auch erklärt, daß sich keine Anfangstemperatur für das Auftreten des Schleiers angeben läßt. Wird aber die kritische Lösungstemperatur unterschritten (resp. überschritten), so bleibt auch die Umgebung der Tröpfchen im Durchschnitt gesättigt, die Tröpfchen werden deshalb nicht mehr verschwinden, sondern ganz plötzlich anwachsen, weil die größeren Tröpfchen schwerer löslich sind als die kleinen.

Ganz ebenso ist die analoge Erscheinung bei den Flüssigkeiten zu erklären, die ein wenig über ihre kritische Verdampfungstemperatur erhitzt sind. Hier ist zu bedenken, daß das Gas nicht bis zu den mole-

³¹⁶ AVENARIUS, Pogg. Ann. 151, 306 (1874). — WESENDONCK, Z. f. physik. Chem. 15, 262 (1894).

³¹⁷ LEHMANN, Molekularphysik I, 614 (1888).

³¹⁸ V. ROTHMUND, l. c., Seite 447.

kularen Dimensionen hinab gleiche Temperatur hat. Treffen zufällig einige Molekeln zusammen mit verhältnismäßig kleiner Wärmebewegung, so bilden diese sofort ein Flüssigkeitströpfchen, da ihre mittlere Temperatur niedriger ist als die kritische des fraglichen Stoffes. Auch hier muß mit steigender Temperatur die Zahl dieser Tröpfchen, und damit die Dichte des Nebels, immer geringer werden.

Die Lösungen der Gase und kristallisierten Stoffe aber können mehr oder minder starke Übersättigungen oft lange Zeit ertragen, deshalb können die nur ganz vorübergehend in punktförmiger Ausdehnung zustande kommenden Übersättigungen bei ihnen nicht zur vorübergehenden Abscheidung der fraglichen Phase und damit zur Schleierbildung führen.

222. Das Verdampfen von Gemischen flüchtiger Stoffe. A. Sich gegenseitig nicht lösende Flüssigkeiten. Wenn zwei flüchtige Stoffe nebeneinander vorhanden sind, die sich gegenseitig gar nicht lösen oder sonstwie beeinflussen, so verdampft jeder für sich allein, als ob der andere gar nicht vorhanden wäre. Der gemeinsame Dampfdruck ist dann einfach die Summe der Einzeldrucke.

Ist die gegenseitige Löslichkeit eine nur geringe, so sind auch die Abweichungen von dem Grenzsatz nur geringfügig, so daß sie meist unberücksichtigt bleiben können. So setzt man den Dampfdruck von Wasser in Luft von Atmosphärendruck dem Dampfdruck des Wassers im leeren Raume gleich, obwohl der Dampfdruck des Wassers in Luft durch die aufgelöste Luft notwendig eine geringe Erniedrigung erfahren haben muß. Diese Erniedrigung läßt sich leicht berechnen. 1000 ccm oder $\frac{1000}{18,02} = 55,5$ Mole Wasser lösen bei 18° C. 19,38 ccm Luft. Ein „Mol“ Luft, um diesen Ausdruck zu gebrauchen, nimmt bei 18° C. und 76 cm Druck rund 24000 ccm ein, also haben 55,5 Mole Wasser $\frac{19,38}{24000} = 0,00081$ Mole gelöst. In die Formel für die Dampfdruckverminderung

$$p_0 - p_1 = p_0 \cdot \frac{n}{N + n}$$

(Seite 249) ist demnach zu setzen

$$p_0 = 1,538 \text{ cm, Tension des Wassers bei } 18^\circ,$$

$$n = 0,00081 \text{ (Mole Gelöstes),}$$

$$N = 55,5 \text{ (Mole Lösungsmittel),}$$

so daß wird

$$p_0 - p_1 = 1,538 \cdot \frac{0,00081}{55,5} = 0,000015 \text{ cm.}$$

ein in der Tat auch bei den genauesten Messungen zu vernachlässigender Betrag von nur wenig über 0,001 %.

Die nachfolgenden Zahlen mögen zeigen, wie weit das Gesetz gilt, daß sich gegenseitig kaum lösende Flüssigkeitspaare bei der Verdampfung nicht beeinflussen, und daß der Druck des gesättigten Dampfes dem DALTON'schen Satz der Partialdrucke folgt.³¹⁹

³¹⁹ Nach REGNAULT, Pogg. Ann. 93, 570 (1854).

Flüssigkeitspaar Schwefelkohlenstoff-Wasser

t°	p des H ₂ O	p des CS ₂	Summe	p gef.	Differ.
8,85°	0,848 cm	18,92 cm	19,77 cm	19,68 cm	0,09 cm
12,07	1,051	21,67	22,72	22,59	0,13
18,85	1,620	28,52	30,14	29,95	0,19
26,87	2,632	38,87	41,50	41,23	0,27.

Flüssigkeitspaar Wasser-Benzol

t°	p des H ₂ O	p des C ₆ H ₆	Summe	p gef.	Differ.
10,10°	0,923 cm	4,70 cm	5,62 cm	5,49 cm	0,13 cm
15,26	1,291	6,05	7,34	7,23	0,11
19,88	1,726	7,57	9,30	9,15	0,15
22,53	2,030	8,60	10,63	10,43	0,20

Die gefundenen Drucke des Flüssigkeitsgemisches sind stets etwas niedriger als die Summe der Drucke, welche die beiden reinen Flüssigkeiten bei der gleichen Temperatur für sich allein ausüben. Es ist das eine Folge davon, daß die beiden Flüssigkeiten der einzelnen Paare sich wechselseitig doch ein wenig lösen, wodurch die Dampfspannung einer jeden derselben in bekannter Weise heruntersetzt wird, so daß der Gesamtdruck kleiner ausfallen muß als die Summe der Drucke der einzelnen reinen Flüssigkeiten.

Da der Dampfdruck sich nicht lösender Flüssigkeitspaare die Summe der Einzeldrucke ist, so muß ein solches Flüssigkeitspaar sieden, das heißt den äußeren Atmosphärendruck überwinden, ehe die Siedetemperatur der niedriger siedenden Flüssigkeit erreicht ist. Will man z. B. wissen, bei welcher Temperatur ein Gemisch von Benzol und Wasser unter 76 cm Druck siedet, so muß man die Temperatur suchen, bei welcher die Summe der Dampfdrucke des Benzols und des Wassers 76 cm beträgt. Aus vorhandenen Tabellen³²⁰ kann man entnehmen, daß ist

bei 60° p des H₂O = 14,92 cm, p des Benzol 38,86 cm, zusammen 53,78 cm;

bei 70° p des H₂O = 23,38 cm, p des Benzol 54,74 cm, zusammen 78,12 cm;

durch Interpolieren ergibt sich hieraus, daß die Mischung von Wasser und Benzol sieden würde bei $t = 60 + 10 \cdot \frac{76,00 - 53,78}{78,12 - 53,78} = 69,13^\circ$. Wasser für sich siedet bei 100°, Benzol für sich bei 80,4°.

Führt man eine Siedepunktsbestimmung eines sich nicht mischenden Flüssigkeitspaares aus, so ist darauf zu achten, daß auch wirklich jede Flüssigkeit zur vollen Dampfentwicklung gelangt. Will man z. B. den Siedepunkt des Paares Wasser-Benzol in gewöhnlicher Weise in einem Siedekolben bestimmen, so liegt das schwerere und höher siedende Wasser am Boden, das leichtere und niedriger siedende Benzol bildet die obere Schicht und trennt das Wasser ganz vom Dampfraum ab. Man beobachtet infolgedessen, daß beim Erhitzen nur das Benzol siedet, das untenliegende Wasser dient nur als Wärme zuführende Schicht. Man beobachtet deshalb einen viel zu hohen Siedepunkt von gegen 80°, weil sich fast nur Benzoldampf entwickelt.

³²⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN, S. 120 u. 193.

Man kann aber den richtigen, gemeinsamen Siedepunkt dadurch zum Vorschein bringen, daß man nur die eine Flüssigkeit in das Siedekölbchen tut, und in diese den Dampf der anderen Flüssigkeit einleitet.³²¹ Noch bessere Resultate erhält man, wenn man ein sehr hohes und schmales Siedegefaß (ein sehr großes Reagensglas) wählt, und dasselbe zum großen Teil mit Glasscherben anfüllt. In diesen Glasscherben bilden die beiden Flüssigkeiten beim Kochen eine feine Emulsion von Tröpfchen, durch welche die Dampfblasen nur langsam emporsteigen können, so daß das Gleichgewicht sehr vollständig erreicht wird.³²²

Es ist vollständig gleichgültig, in welchem Mengenverhältnis die beiden Flüssigkeiten bei dem Siedeversuch zur Anwendung gelangen, denn jede Phase bildet ja ihren vollen, der Temperatur entsprechenden Dampfdruck aus. Die Zusammensetzung des Dampfes aber ist eine ganz bestimmte, von dem Dampfdruck der reinen Flüssigkeiten in einfacher Weise abhängige. Es mag dies an dem Beispiel Wasser-Benzol näher erörtert werden.

Es wurde gefunden, daß das Paar Wasser-Benzol bei 69,13° siedet, einen gemeinsamen Druck von 76,0 cm ausübt. Aus der Dampfspannungstabelle für Wasser entnehmen wir, daß Wasser bei 69,13° einen Druck von 22,51 cm besitzt, folglich ist der Dampfdruck des Benzols für die gleiche Temperatur $76,00 - 22,51 = 53,49$ cm. Nun verhalten sich die in einem Dampftraume vorhandenen Mengen verschiedener Gase wie die Produkte aus deren Partialdrucken und Normalgewichten, hier also

$$\begin{aligned} \text{Wasser} : \text{Benzol} &= 22,51 \cdot 18,015 : 53,49 \cdot 78,05 \\ &= 405,5 : 4175 \\ &= 1 : 10,29. \end{aligned}$$

18,015 und 78,05 sind die Normal- oder Molekulargewichte des Wassers und des Benzols. Es geht also reichlich zehnmal soviel Benzol über als Wasser.

Nennen wir allgemein die beiden sich nicht lösenden, zusammen destillierenden Stoffe A und B, die bei einem Versuch überdestillierten Gramme g_A und g_B , die Molgewichte M_A und M_B , die Teildrucke p_A und p_B , so ist

$$g_A : g_B = p_A \cdot M_A : p_B \cdot M_B.$$

Die Mengen g_A und g_B sind durch den Versuch leicht bestimmbar, ebenso $p_A + p_B$, als dem Atmosphärendruck gleich, und die Destillationstemperatur t^0 . Ist nun der eine der Stoffe, z. B. A, ein in seinen Eigenschaften bekannter, beispielsweise Wasser, so kennt man auch sein Molgewicht M_A und seine Dampftension p_A bei der Destillationstemperatur t^0 , daraus ergibt sich $p_B = \text{Atmosphärendruck} - p_A$. Folglich ist in obiger Gleichung nur noch M_B unbekannt, also aus den Daten des Versuches berechenbar.³²³ Das heißt, destilliert man zwei sich nicht lösende Flüssigkeiten gleichzeitig, so kann man aus den übergehenden Mengenverhältnissen das Mol der zweiten Flüssigkeit als Dampf berechnen, wenn von der ersten Molgewicht und Dampfspannungsverhältnisse bekannt sind. Es ist dies eine Methode der Molekulargewichtsbestimmung, die mit den primitivsten Hilfs-

³²¹ Nach KUNDT, Pogg. Ann. 140, 489 (1870).

³²² Nach Versuchen von F. W. KÜSTER (1894).

³²³ Vgl. A. NAUMANN, Berichte 10, 1421 usw. (1877).

mitteln ausführbar ist und unter günstigen Bedingungen recht brauchbare Resultate gibt. Folgendes Beispiel³²⁴ mag das zeigen und die Art der Berechnung erläutern:

Bei einem Versuche wurde Wasser und Benzol zugleich destilliert (Glasscherben! siehe oben). Das Destillat wurde erst aufgefangen, nachdem der Versuch einige Zeit im Gange war, der Vorlauf also beseitigt. Als Vorlage diente ein hoher, enger Meßzylinder von 100 ccm. Nachdem derselbe fast gefüllt war, wurde die Destillation abgebrochen. Der Meßzylinder enthielt im ganzen 95,0 ccm Flüssigkeit, wovon unten 7,5 ccm Wasser waren, also 87,5 ccm Benzol. Als Siedetemperatur wurde 68,6° beobachtet, der Barometerstand zu 74,52 cm abgelesen. Das Volumgewicht des Wassers bei Zimmertemperatur ist 1,00, das des Benzols wurde mit der WESTPHAL'schen Senkwage zu 0,880 bestimmt. Es sind also überdestilliert 7,5 g Wasser und $87,5 \cdot 0,88 = 77,0$ g Benzol. Der Dampfdruck des Wassers ist bei 68,6° = 22,00 cm, also der des Benzols $74,52 - 22,00 = 52,52$ cm. Es soll hieraus das Molgewicht des Benzols berechnet werden. In der Formel

$$g_A : g_B = p_A \cdot M_A : p_B \cdot M_B$$

soll A das Wasser, B das Benzol bedeuten. Es ist dann zu setzen

$g_A = 7,5$, Gewicht des destillierten Wassers;

$g_B = 77,0$, Gewicht des destillierten Benzols;

$p_A = 22,0$, Dampfdruck des Wassers bei 68,6°;

$p_B = 52,52$, Dampfdruck des Benzols bei 68,6°;

$M_A = 18,015$, Molgewicht des Wassers,

folglich ist

$$M_B = \frac{22,0}{52,52} \cdot 18,015 \cdot \frac{77,0}{7,5} = 77,5$$

das Molgewicht des Benzols, während die Formel C_6H_6 78,05 verlangt. Die Übereinstimmung ist eine mehr als genügende, da nach der Elementaranalyse des Benzols ja nur zwischen den nächstliegenden Formeln $C_4H_4 = 52$, $C_6H_6 = 78$ und $C_8H_8 = 104$ zu wählen war.

Das Destillieren von Flüssigkeitspaaren, die sich gegenseitig nicht, oder doch so gut wie nicht, lösen, wird im Laboratorium des organischen Chemikers sehr häufig ausgeführt; denn es liegt augenscheinlich vor, wenn Stoffe mit Wasserdampf übergetrieben werden, was zum Zwecke ihrer Reinigung, ihrer Trennung von nicht flüchtigen Stoffen, sehr häufig geschieht. Aus obigem ergibt sich, daß der flüchtige Stoff und das übertreibende Wasser in konstantem Verhältnis übergehen, wenn anders die Umstände gestatten, daß das Gleichgewicht überhaupt erreicht wird.

223. Das Verdampfen von Gemischen flüchtiger Stoffe. B. Sich in allen Verhältnissen lösende Flüssigkeiten. Noch häufiger ausgeführt und wichtiger für die Praxis des Laboratoriums und der Technik ist die Verdampfung von Flüssigkeitsgemischen, die sich gegenseitig in allen Verhältnissen lösen. Sie ist die Grundlage der „fraktionierten Destillation“, jener Operation, welche bezweckt, homogene Flüssigkeitsgemenge durch Verdampfung und Wiederverdichtung in systematischer

³²⁴ Vorlesungsversuch des Verfassers vom Jahre 1894.

Folge in ihre Bestandteile zu zerlegen. Zur rationellen Durchführung dieser Operation, die eine der wichtigsten für den praktisch arbeitenden Chemiker ist, ist es natürlich sehr vorteilhaft, die den Erscheinungen zugrunde liegenden Gesetze gründlich zu kennen.

Der Gesamtdampfdruck von homogenen Flüssigkeitsgemischen ist in der Regel keine einfache Funktion der Zusammensetzung aus den Komponenten und der Dampfdrucke der Komponenten, so daß der Dampfdruck eines gegebenen Gemisches meist nicht einfach durch Gesellschaftsrechnung berechenbar ist. Doch kommen auch solche Fälle vor, und mit ihnen, als den einfachsten, soll hier begonnen werden.

E Bei manchen Flüssigkeitspaaren sind also die Teildrucke der Komponenten im Dampfraum proportional den molaren Konzentrationen der Komponenten in der flüssigen Mischung. Ist letztere aus den Stoffen A und B zusammengesetzt, welche bei der Versuchstemperatur die Drucke P_A und P_B ausüben, und besteht die Mischung aus a Molprozenten des Stoffes A und aus $(100-a)$ Molprozenten des Stoffes B, so ist der Teildruck des Stoffes A

$$p_a = \frac{a}{100} \cdot P_A,$$

der Teildruck des Stoffes B

$$p_b = \frac{100-a}{100} P_B,$$

also der Gesamtdruck

$$P = p_a + p_b = \frac{a \cdot P_A + (100-a)P_B}{100}.$$

Zu den Flüssigkeitsgemischen, welche sich diesem Gesetz unterordnen, gehören die von Benzol und Toluol³²⁵, Benzol und Äthylenchlorid, Propylenbromid und Äthylenbromid, und sehr nahe auch noch Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.³²⁶

Es sind dies Flüssigkeiten, die gegeneinander chemisch indifferent sind und sich physikalisch sehr nahe stehen. Die folgenden Zahlen beziehen sich auf das Gemisch von Benzol und Chlorbenzol. Die Zusammensetzung der Lösungen ist durch ihren Gehalt an Chlorbenzol in Molprozenten angegeben, das heißt, durch die Zahl der Mole Chlorbenzol auf 100 Mole der Mischungen. p_c und p_b sind die Partialdrucke von Chlorbenzol und Benzol, welche bei 34,8° im gemeinsamen Dampf gefunden wurden:

Mol-%	p_c gef.	p_c ber.	p_b gef.	p_b ber.
0,00	0,00 cm	0,00 cm	14,54 cm	—
15,18	0,17	0,31	12,46	12,40 cm
29,08	0,66	0,59	10,13	10,22
65,06	1,23	1,32	5,13	5,04
79,21	1,91	1,60	2,79	3,00
100,00	2,03	—	0,00	0,00.

Unter p_c ber. und p_b ber. sind die Teildrucke eingetragen, welche sich für Chlorbenzol und Benzol berechnen unter der Voraussetzung, daß

³²⁵ LINEBARGER, JOURNAL of the Amer. Chem. Soc. 17 (1895).

³²⁶ J. v. ZAWIDZKI, Z. f. physik. Chem. 35, 167 ff. (1900).

die Teildrucke dieser Stoffe proportional sind den Drucken der reinen Flüssigkeiten und dem Molverhältnis, mit dem sie sich an der Zusammensetzung der Mischungen beteiligen. Die nicht großen und unregelmäßigen Abweichungen der gefundenen von den berechneten Zahlen dürfen wohl Versuchsfehlern zugeschrieben werden. In Figur 78 sind diese Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Mischungen von Benzol und Monochlorbenzol einerseits, und der aus ihnen entwickelten Dämpfe andererseits graphisch dargestellt.

Die liegenden Kreuze sind die gefundenen Teildrucke des Benzols und des Monochlorbenzols. Sie liegen, wie ersichtlich, mit genügender Annäherung auf den geraden Verbindungslinien der Anfangs- und Endpunkte. Die Gesamtdrucke der Mischungen sind mit stehenden Kreuzen eingezeichnet. Sie bilden ebenfalls eine gerade Linie. Die Dampfdrucke der Lösungen sind demnach proportional der molekularprozentigen Zusammensetzung. Die Dampfdrucke sind aus den Zusammensetzungen der Mischungen nach Molprozenten und aus den Drucken der Komponenten nach der Gesellschaftsrechnung berechenbar. Würde man aber die Zusammensetzung der Mischung, nach Gewichtsprozenten ausgedrückt, auf der Abszissenachse auftragen und die Gesamtdrucke als Ordinaten, so würde man die von Kreisen umgebenen Punkte erhalten, welche ganz außerhalb der die Endpunkte verbindenden Geraden liegen.

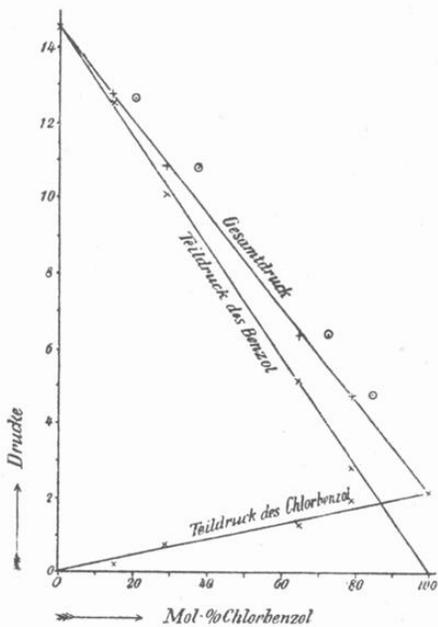


Fig. 78.
Dampfdrucke von Chlorbenzol-Benzol-Gemischen.
t = 34,8°.

Es ist nun leicht anzugeben, wie der Dampf zusammengesetzt ist, der sich über einer Mischung von Benzol und Chlorbenzol gegebener Zusammensetzung bildet. Enthält die Flüssigkeit z. B. 50 Molprozent jedes Bestandteils, so ist der Teildruck des Benzols über der Lösung $\frac{50}{100} \cdot 14,54 = 7,27$ cm, der des Chlorbenzols $\frac{50}{100} \cdot 2,03 = 1,02$ cm. Die Zusammensetzung des Dampfes in Molprozenten entspricht aber den Teildrucken, also enthält der Dampf $\frac{7,27}{8,29} \cdot 100 = 87,68$ Molprozent Benzol und $\frac{1,02}{8,29} \cdot 100 = 12,32$ Molprozent Chlorbenzol. Leitet man diese Dämpfe fort und kondensiert sie durch Abkühlen, wie es bei der Destillation von Flüssigkeitgemischen geschieht, so erhält man also als Destillat eine Flüssigkeit von 87,68 Molprozenten Benzol und nur 12,32 Molprozenten Chlorbenzol, während die der Destillation unterworfenene Lösung von jedem Stoff 50 Molprozent enthielt. Die Molprozent beider Stoffe im Destillat verhalten sich demnach wie die Molprozent in der Ausgangslösung, multipliziert mit dem Dampfdruckverhältnis der reinen Flüssigkeiten, in unserem Falle

$$\frac{\text{Mole } C_6H_6 \text{ im Destillat}}{\text{Mole } C_6H_5Cl \text{ im Destillat}} = \frac{\text{Mole } C_6H_6 \text{ in Ausgangslösung}}{\text{Mole } C_6H_5Cl \text{ in Ausgangslösung}} \cdot \frac{14,54}{2,04}$$

$$\text{oder} \quad \frac{87,68}{12,32} = \frac{50}{50} \cdot \frac{14,54}{2,04} = 7,16.$$

Man erhält deshalb ohne weiteres die Zusammensetzung des Destillates aus einem Gemisch von Benzol und Chlorbenzol, wenn man das Verhältnis von Benzol zu Chlorbenzol in dieser Mischung mit $\frac{14,54}{2,04} = 7,16$, dem Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Stoffe bei der Verdampfungstemperatur, multipliziert. Bei Gemischen anderer hierher gehörender Stoffe wird demnach das Destillat um so verschiedener von der Ausgangsmischung sein, je verschiedener die Dampfdrucke der reinen Komponenten sind. Sind diese aber gleich, so besitzt der Dampf dieselbe prozentische Zusammensetzung wie die verdampfende Mischung. Bei der graphischen Darstellung würde die Linie des Gesamtdampfdruckes eine der Abszissenachse parallele Gerade, es wäre nicht möglich, eine solche Mischung durch Destillation in Bestandteile zu zerlegen, Destillat und Rückstand hätten stets gleiche Zusammensetzung.

Kehren wir zu unserem Beispiel zurück und nimmt man das Produkt der 1. Destillation, das 87,68 Mole Benzol auf 12,32 Mole Chlorbenzol enthält, als Ausgangslösung für eine zweite Destillation, so enthält das hieraus hervorgehende Destillat $\frac{87,68}{12,32} \cdot 7,16 = 51,31$ Mole Benzol auf 1 Mol Chlorbenzol, und wiederholt man die Destillation zum dritten Male, so gehen $51,31 \cdot 7,16 = 367,6$ Mole Benzol auf 1 Mol Chlorbenzol über, und das 4. Destillat würde nur noch 1 Mol Chlorbenzol auf $367,6 \cdot 7,16 = 2632$ Mole Benzol enthalten, das heißt, das Destillat würde praktisch reines Benzol sein. Allgemein enthält das x^{te} Destillat einer Ausgangslösung, die a Mole Benzol auf 1 Mol Chlorbenzol enthielt, $a \cdot 7,16^x$ Mole Benzol auf 1 Mol Chlorbenzol.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist vorausgesetzt, daß die Dampfmenge, welche aus dem Flüssigkeitsgemisch fortgeführt wurde, gegen letzteres so klein war, daß dessen Zusammensetzung durch die Fortnahme des anders zusammengesetzten Dampfes nicht wesentlich verändert wird. In den Fällen der Praxis, wo durch gebrochene oder fraktionierte Destillation die Mischung in ihre Bestandteile zerlegt werden soll, liegen aber die Verhältnisse so, daß sich die Zusammensetzung der verdampfenden Flüssigkeit fortlaufend ändert durch das Fortgehen anders zusammengesetzten Dampfes. Deshalb muß auch die Zusammensetzung des fortgehenden Dampfes fortlaufend eine entsprechende Änderung erleiden. Wird nur ein kleinerer Teil der Flüssigkeit verdampft, so erfährt man die Zusammensetzung dieses Teiles mit genügender Annäherung, wenn man das Mittel der Zusammensetzung bei Beginn und bei Beendigung der Verdampfung als konstant während des ganzen Vorganges herrschend annimmt. Wiese also z. B. die Mischung bei Beginn der Verdampfung 55 Mole Benzol auf 45 Mole Chlorbenzol auf, bei Beendigung aber 45 Mole des Kohlenwasserstoffes auf 55 Mole der Chlorverbindung, so hat das Destillat sehr nahe die Zusammensetzung, als ob die verdampfende Flüssigkeit andauernd aus 50 Molen jeder Komponente bestanden hätte. Stets liegen die Verhältnisse so, daß im Dampf, also auch im Überdestillierenden, der Stoff mit höherem Dampfdruck dem Verhältnis der Dampfdrucke entsprechend reichlicher vorhanden ist, während sich im Rückstande der Stoff mit dem kleineren Dampfdruck anreichert.

224. Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch fraktionierte Destillation. In der Praxis verdampft man nun Flüssigkeitsgemische zum Zwecke der Scheidung nicht bei konstanter Temperatur, sondern man läßt sie bei konstantem Druck kochen, sei es nun, daß dieser Druck derjenige der Atmosphäre oder auch ein künstlich erniedrigter sei. Aus dem Verhalten, welches die Mischungen bezüglich des Dampfdruckes bei konstanter Temperatur zeigen, ergibt sich nun auch ohne weiteres ihr Verhalten beim Sieden. Da dem niedrigeren Dampfdruck der höhere Siedepunkt entspricht, so ist die Siedepunktskurve einer Mischungsreihe gewissermaßen das Spiegelbild der Dampfdruckkurve. In den hier zunächst betrachteten einfachen Fällen ändert sich das Verhältnis, in welchem die Komponenten aus einer Mischung verdampfen, nicht sehr mit der Temperatur, so daß die Zusammensetzung des Dampfes aus der Mischung ebenfalls mit genügender Annäherung gegeben ist durch das Verhältnis, nach dem die Komponenten in der siedenden Mischung vorhanden sind, multipliziert mit dem Verhältnis der Dampfdrucke der Komponenten bei gleicher Temperatur. Hieraus leitet sich das Verfahren ab, das rationell einzuschlagen ist, wenn ein Flüssigkeitsgemisch durch Destillieren, durch „fraktionierte Destillation“ in seine Bestandteile zerlegt werden soll. Das Verfahren mag an einem Beispiele gezeigt werden.

Nachstehend sind die Siedepunkte der Gemische von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung verzeichnet und graphisch dargestellt³²⁷:

Mol-% $C_6H_4Br_2$	Siedetemp.
0,00	173,00
8,11	174,65
18,24	178,55
40,93	185,00
63,67	195,15
82,65	206,25
100,00	217,45.

Die Temperatur wurde in der siedenden Flüssigkeit gemessen.

Die ganze Mischungsreihe siedet innerhalb 44° , von 173 bis 217° . Es sei eine Mischung gegeben, die 50 Molprozent jedes Komponenten enthalte. Diese siedet, wie die graphische Darstellung in Figur 79 zeigt, bei $188,6^\circ$. Es geht aber bei dieser Temperatur Dampf über, der verhältnismäßig etwa zehnmal soviel Chlorid enthält als die siedende Mischung, also rund 10 Mole $C_6H_4Cl_2$ auf 1 Mol $C_6H_4Br_2$. Zum Auffangen des Destillates verwendet man mehrere Vorlagen, die man nach einem

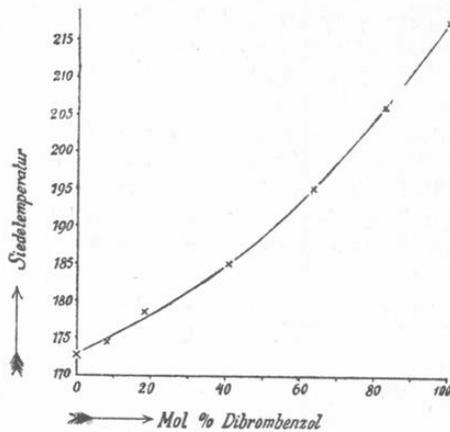


Fig. 79.
Siedetemperaturen von Gemischen von Dichlorbenzol und Dibrombenzol.

³²⁷ Siehe F. W. KÜSTER, Z. f. physik. Ch. 50, 69 (1905).

bestimmten Plane wechselt. Beispielsweise wird man das, was von 173 bis 184° siedet, in einer Vorlage A auffangen, das von 184 bis 195° siedende kommt in eine Vorlage B, das von 195 bis 206° in die Vorlage C, und der Rest von 206 bis 217° wird in die Vorlage D gegossen.

Bei dem ersten Durchfraktionieren beginnt das eigentliche Destillieren also erst bei 188½°, man fängt deshalb sofort in Vorlage B auf, während A einstweilen noch leer bleibt. Ist die Siedetemperatur bis 195° gestiegen, so enthält der Retorteninhalt 63½% Dibrombenzol (siehe die graphische Darstellung). Die Flüssigkeit, welche das Destillat für B lieferte, bestand also anfangs aus 50, zum Schluß aus 63½, im Mittel aus 57 Molprozenten Dibrombenzol, oder aus 43 Chlorid auf 57 Bromid, so daß das Destillat in B aus etwa 430 Chlorid auf 57 Bromid oder aus 12,7 Molprozenten Bromid bestehen wird.

Was weiter bei 195 bis 206° übergeht, wird in Vorlage C aufgefangen. Bei 206° siedet nach der graphischen Darstellung eine Mischung von 82½ Molprozenten Dibromid, also stammt das Destillat in der Vorlage C aus Mischungen, deren Gehalt während der Destillation von 63½ auf 82½ Molprozent Dibromid stieg, im Durchschnitt demnach 73 Mole Dibromid auf 27 Mole Dichlorid enthielt. Da verhältnismäßig zehnmal mehr Mole Dichlorid als Dibromid übergangen, enthält das Destillat in C 270 Mole Dichlorid auf 73 Mole Dibromid oder 21,3 Molprozent des letzteren.

Das Resultat der bisherigen erstmaligen Fraktionierung ist demnach:

bei	in die	
173—184°:	Vorlage A:	leer;
184—195°:	„ B:	Destillat 87,3 Mol- ^o / _o C ₆ H ₄ Cl ₂ ; 12,7 Mol- ^o / _o C ₆ H ₄ Br ₂ ;
195—206°:	„ C:	„ 78,7 „ C ₆ H ₄ Cl ₂ ; 21,3 „ C ₆ H ₄ Br ₂ ;
	„ D:	Rückstand 17,5 Mol- ^o / _o C ₆ H ₄ Cl ₂ ; 82,2 Mol- ^o / _o C ₆ H ₄ Br ₂ .

In das entleerte Destillationskölbchen kommt nun der Inhalt der Vorlage B mit 12,7 Molprozenten C₆H₄Br₂. Er beginnt bei 176¼° zu sieden. Das bis 184° übergende wird in Vorlage A aufgefangen, es stammt aus Mischungen mit 12½ bis 39, im Mittel also 26 Molprozent C₆H₄Br₂, so daß das Destillat 74·10 Mole C₆H₄Cl₂ auf 26 Mole C₆H₄Br₂, im Mittel demnach 3,4 Molprozent des letzteren enthalten wird. Ist der Siedepunkt auf 184° gestiegen, so wird weiter in die Vorlage B destilliert. Diese empfängt die Destillate aus Mischungen mit 39 bis 63½, im Mittel 51 Molprozenten C₆H₄Br₂, so daß das Destillierende 49·10 Mole C₆H₄Cl₂ auf 51 Mole C₆H₄Br₂ oder 9,5 Molprozent des letzteren aufnimmt. Ist die Temperatur auf 195° gestiegen, so wird der Inhalt der Vorlage C in das Destilliergefäß gebracht und weiter destilliert. Was nun bis 184° übergeht, kommt in die Vorlage A (nur wenig), was bis 195° übergeht, in die Vorlage B, was bis 206° übergeht, in die Vorlage C, der Rest in D. Das Resultat der zweiten Fraktionierung ist:

173—184°:	Vorlage A:	Destillat 96,6 Mol- ^o / _o C ₆ H ₄ Cl ₂ ; 3,4 Mol- ^o / _o C ₆ H ₄ Br ₂ ;
184—195°:	„ B:	„ 90,5 „ C ₆ H ₄ Cl ₂ ; 9,5 „ C ₆ H ₄ Br ₂ ;
195—206°:	„ C:	„ 78,7 „ C ₆ H ₄ Cl ₂ ; 21,3 „ C ₆ H ₄ Br ₂ ;
	„ D:	Rückstand 17,5 Mol- ^o / _o C ₆ H ₄ Cl ₂ ; 82,2 Mol- ^o / _o C ₆ H ₄ Br ₂ .

Bei der dritten Destillation sammelt sich in A schon fast reines Dichlorbenzol, während in B und C nur geringe Mengen von Mischungen verbleiben, die den zuletzt angegebenen sehr nahe stehen. Im Rückstand sammelt sich entsprechend mehr und mehr das ganze Dibromid mit

17½ Molprozenten Dichlorid. Es ist augenscheinlich leicht, auch hier die Scheidung weiter zu treiben, wenn man die Fraktion 195 bis 206 noch in Unterfraktionen einteilt, doch würde es zu weit führen, hier darauf näher einzugehen, zumal das Verfahren vollständig analog bleibt. Bei genügend häufiger Wiederholung der Fraktionierung gelingt es leicht, die beiden Komponenten der Mischung praktisch vollständig zu trennen, während die Trennung theoretisch nie vollständig wird.

Das Prinzip der Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch wiederholte fraktionierte Destillation bezeichnet man als Rektifikation.

Wie eine kleine Überlegung zeigt, ist es vorteilhaft, bei der Fraktionierung die Vorlagen nicht nach gleichen Temperaturanstiegen zu wechseln, sondern die Temperaturanstiege zu Anfang und Ende der Reihe kleiner zu wählen. Also nicht einzuteilen, wie es hier der Einfachheit halber zunächst geschehen mußte: A 173—184°; B 184—195°; C 195 bis 206°; D 206—217°; sondern etwa A 173—174°; B 174—176°; C 176 bis 184°; D 184—195°; C 195—206°; F 206—214°; G 214—216°; H 216 bis 217°. Die Intervalle sind also nahe den Siedepunkten der Komponenten ganz klein zu machen.

225. Fraktionierte Destillation mit Destillieraufsätzen; Rektifikation und Dephlegmation. Erhitzt man eine Mischung aus 50 Molen Dichlorbenzol und 50 Molen Dibrombenzol, so sollte nach dem Verlaufe der Siedekurve aller Gemische der Komponenten diese Mischung bei 188,6° zu sieden beginnen, und das zuerst übergehende Destillat sollte — wie wir oben sahen — etwa 50 · 10 Mole Dichlorid auf 50 Mole Dibromid oder 91 Molprozent Dichlorid enthalten. Führt man aber den Versuch tatsächlich aus, so findet man, daß das erste Destillat verhältnismäßig noch mehr von dem flüchtigeren Dichlorid enthält, und zwar um so mehr, je langsamer man destilliert und je höher die Ableitungsstelle der Dämpfe über der Flüssigkeitsoberfläche sich befindet.

Die Erscheinung ist leicht zu erklären. Es gelangen lange nicht alle Dämpfe, welche die siedende Flüssigkeit entwickelt, bis in das Dampfableitungsrohr und damit in die Vorlage. Die Dämpfe verlieren vielmehr durch Strahlung an die kältere Umgebung und durch Berührung mit dem durch die Außenluft gekühlten Halse des Siedekolbens andauernd Wärme, so daß eine andauernde partielle Kondensation der Dämpfe stattfindet. Bringt man die Kugel eines Thermometers unmittelbar über die siedende Flüssigkeit, so zeigen hier die Dämpfe fast die Siedetemperatur der Flüssigkeit. Hebt man das Thermometer etwas höher, so wird eine beträchtlich niedrigere Temperatur gefunden, an dem durch Strahlung fortlaufend Wärme verlierenden Thermometer kondensiert sich fortlaufend ein wenig Flüssigkeit, die von Zeit zu Zeit als Tropfen abfällt. Die sich hier niederschlagende Flüssigkeit muß aber die Siedetemperatur haben, welche das Thermometer anzeigt, sie hat auch die Zusammensetzung der an ihr vorbeistreichenden Dämpfe. Denn wäre die Siedetemperatur niedriger, so müßte die Flüssigkeit verdampfen, wäre sie höher, so müßte die Temperatur sofort durch Kondensation der vorbeistreichenden Dämpfe steigen. Die Flüssigkeitshaut am Thermometer hat also tatsächlich einen niedrigeren Siedepunkt, als die etwas tiefer unter ihr kochende Flüssigkeit: sie ist also verhältnismäßig reicher an dem niedriger siedenden Bestandteile als die Dämpfe über der siedenden

Flüssigkeit. Dies ist nur so zu erklären, daß die sich an den Kolbenwänden und dem Kolbenhalse fortlaufend kondensierende und zurückfließende Flüssigkeit verhältnismäßig reicher an der höher siedenden Komponente ist. Zieht man das Thermometer noch höher hinauf, so findet man wieder einen niedrigeren Siedepunkt der zurücktropfenden Flüssigkeit u. s. f. Es findet also eine immer weiter fortschreitende Scheidung der im Halse des Siedekolbens aufsteigenden Dämpfe statt, so daß die schließlich in das seitliche Abzugsrohr des Destillierkolbens gelangenden Dämpfe verhältnismäßig viel mehr der leichter flüchtigen Komponente enthalten als die unten entwickelten Dämpfe.

Diese Scheidung der Dämpfe durch teilweise Kondensation bezeichnet man als *Dephlegmation*: bei der langsamen Destillation alkoholischer Flüssigkeiten ging zuerst der Spiritus fort; das Phlegma, die alkoholfreie, wässrige Flüssigkeit, blieb in der Retorte. Es ist klar, daß die Dephlegmation um so wirkungsvoller sein muß, je mehr der entwickelten Dämpfe immer wieder zurückfließt, je langsamer man also destilliert und je länger der aufsteigende Hals des Destilliergefäßes ist — Verhältnisse, die man in der Praxis wohl zu beachten hat.

Man erreicht nun bei der Flüssigkeitstrennung durch fraktionierte Destillation die allerbesten Resultate, wenn man zweckmäßig konstruierte Apparate verwendet, welche zugleich das Prinzip der Rektifikation und der Dephlegmation im kontinuierlichen Betriebe anzuwenden gestatten. Das Prinzip derartiger Apparate läßt sich sehr leicht an den in den Laboratorien üblichen Destillieraufsätzen erläutern.

Man sollte meinen, daß das Prinzip der Dephlegmation vollständig ausreiche, ein Flüssigkeitsgemisch vollkommen zu zerlegen, wenn man nur den Hals des Siedekolbens recht lang mache und recht langsam destilliere. Jedoch wird das Ziel nur unvollkommen erreicht, weil einerseits die Dämpfe mit der rasch herabfließenden Flüssigkeit nicht genügend lange zum vollständigen Austausch in Berührung bleiben, andererseits die noch nicht genügend dephlegmierten Dämpfe mit den schon weiter geschiedenen sich zu leicht mischen. Deshalb ist die Anwendung geeigneter Destillieraufsätze wirkungsvoller. In beistehender Figur 80 ist

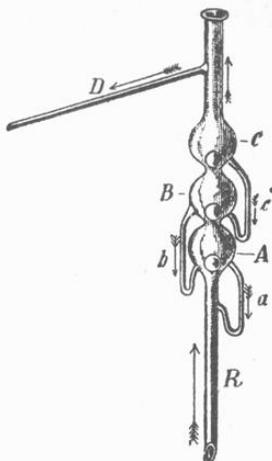


Fig. 80.
Destillieraufsatz.

ein solcher Aufsatz, deren sehr viele von verschiedenster Konstruktion beschrieben worden sind, abgebildet.

Der Aufsatz wird mit Hilfe eines durchbohrten Korkes auf den Destillierkolben aufgesetzt. Die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit steigen in dem Rohre R empor. Dieses Rohr muß so weit sein, daß die emporsteigenden Dämpfe und die zurückfließende Flüssigkeit ungehindert aneinander vorüber können, ohne daß sich das Rohr mit der Flüssigkeit füllt. Wenn schon in dem Rohr R eine geringe Dephlegmation erfolgt, so wird dieselbe viel beträchtlicher in der ersten Kugel A, weil hier die Glaswandung dünner und die Oberfläche größer ist. Die hier konden-

sierte Flüssigkeit kann nun aus dieser Kugel gerade so wenig wie aus den darüber liegenden B und C ohne weiteres zurückfließen. Dies verhindern die in den kugelförmigen Erweiterungen des Aufsatzes vorhandenen losen Glaskugeln, die als Rückschlagsventile dienen, ohne das Aufsteigen der Dämpfe nennenswert zu behindern. In den Erweiterungen A, B und C sammelt sich deshalb die kondensierte Flüssigkeit an, bis sie das obere Ende der seitlichen Ansatzröhrchen a, b und c erreicht, durch welche sie ungehindert in die nächstniedere Abteilung zurückfließen kann.

Der durch R aufsteigende Dampf ist nun also durch diese Anordnung gezwungen, zunächst in Blasen durch die am Boden von A angesammelte Flüssigkeitsschicht zu gehen, wodurch diese beständig auf Kochtemperatur erhalten wird. Die Temperatur ist hier aber beträchtlich niedriger als unten im Destillierkolben, also ist die in A kochende Flüssigkeit beträchtlich reicher an dem leichter flüchtigen Bestandteil als die Flüssigkeit im Kolben unten. Im selben Verhältnis wie die Kugel A zum Kolben steht nun aber die Kugel B zur Kugel A, und die Kugel C wieder zur Kugel B: in jeder höher liegenden Kugel kocht also eine niedriger siedende, mithin am flüchtigen Bestandteil reichere Flüssigkeitsmischung. In diesem Destillieraufsatz sieden demnach die Fraktionen gleichzeitig, welche man nach dem zuerst geschilderten Verfahren nacheinander sieden ließ. Das dort nötige Zusammengießen des Destillationsrückstandes einer Fraktion mit der nächst höher siedenden Fraktion wird hier ersetzt durch das selbsttätige Zurückfließen dieser Rückstände zur nächst höher siedenden Fraktion durch die seitlichen Röhrchen a, b und c. In diesem höchst sinnreichen Destillieraufsatz ist demnach das Prinzip der Rektifikation, die wiederholte, fraktionierte Destillation einzelner Fraktionen, in glücklichster Weise vereint mit dem Prinzip der Dephlegmation, der fraktionierten Kondensation der Dämpfe. Dadurch, daß die Dämpfe wiederholt gezwungen werden, durch Schichten kondensierter Flüssigkeit zu streichen, wird eine viel vollständigere, der Temperatur der Zone wirklich entsprechende Dephlegmation erreicht, als wenn Dampf und Flüssigkeit nur schnell und ungehindert aneinander vorüberstreichen.

Die Wirkung derartiger Destillieraufsätze, die durch Vermehrung der kugelförmigen Erweiterungen noch gesteigert werden kann, ist eine entsprechend ausgezeichnete. In günstigen Fällen läßt sich die Scheidung von Flüssigkeitsgemischen in einmaliger Operation so weit durchführen, daß zum Schluß der flüchtigere Bestandteil praktisch vollständig in der Vorlage, der höher siedende vollständig im Destillierkolben ist. Ein Thermometer, dessen Kugel sich im Aufsatz dicht unterhalb des seitlichen Dampfzugsrohres D befindet, zeigt dauernd die Siedetemperatur des flüchtigeren Bestandteiles an: ein Zeichen, daß die Trennung vollständig gelungen ist. Beginnt das Thermometer zu steigen, so ist die Destillation abzubrechen, resp. die Vorlage zu wechseln. Selbst die Trennung von Wasser und Äthylalkohol, die aus später zu erörternden Gründen ganz besondere Schwierigkeiten macht, führt bei einmaliger Operation zu einem Destillat von 95 % Alkohol und einem Rückstande von alkoholfreiem Wasser, während das Ausgangsmaterial nur 5 bis 10 % Alkohol enthielt.

In der Technik bedient man sich zur Trennung des Alkohols von der Maische und zur Trennung anderer Flüssigkeitsgemische (Benzol von Toluol u. s. w.) großer Apparate, „Rektifikatoren“ u. s. w., die nach ganz

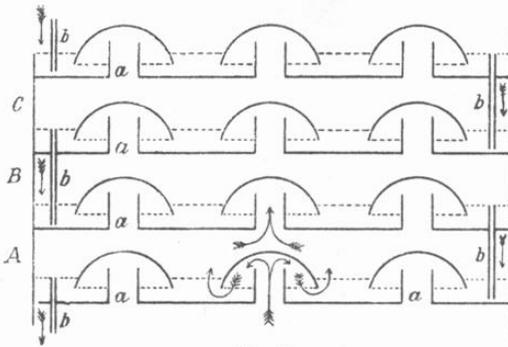


Fig. 81.
Rektifikator.

zelenen Kästen A, B, C etc. anfüllt, bis sie die oberen Enden der Überlaufrohren b, b erreicht und durch diese in die nächst niederen Kästen, resp. in die Destillierblase zurückfließt. In den Kästen bleibt also die Flüssigkeit stehen bis zur Höhe, die durch die gestrichelten Linien angedeutet ist. Über die Dampfzuführungsrohre a, a sind nun halbkuglige Glocken gestülpt, deren Rand bis unter das Flüssigkeitsniveau herabgeht. Der Dampf muß deshalb in der durch die Pfeile angedeuteten Weise unter dem Glockenrand hervortreten und durch die Flüssigkeit hindurchstreichen. Also auch in diesem Apparat sind D e p h l e g m a t i o n und Rektifikation in glücklicher Weise miteinander verbunden. Er liefert deshalb aus Maische mit 5 bis 10 % Alkohol direkt einen Spiritus von 95 %, während die rückständige Schlempe praktisch alkoholfrei wird. Die Destillierblase wird für kontinuierlichen Betrieb eingerichtet, so daß dauernd an einer Stelle alkohohaltige Maische einfließt, während die alkoholfreie Schlempe an anderer Stelle abfließt.

Auch bei der Zerlegung der flüssigen Luft in ihre Komponenten haben Rektifikation und D e p h l e g m a t i o n ihre modernste Anwendung gefunden.³²⁸

Läßt man flüssige Luft ursprünglicher Zusammensetzung, also mit etwa 21 % Sauerstoff und 79 % Stickstoff verdampfen, so enthalten die zuerst fortgehenden Dämpfe nur rund 7 % Sauerstoff und 93 % Stickstoff. Dadurch ist der Sauerstoff im Rückstand bis auf 50 % angereichert, wenn etwa $\frac{3}{4}$ der ganzen Flüssigkeit verdampft sind, 75 % Sauerstoff enthält der Rückstand, wenn er nur noch 10 % der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge ausmacht, und die Zusammensetzung von 90 % Sauerstoff erreicht erst das letzte Fünfundzwanzigstel der verdampfenden Flüssigkeit. Dieses letzte Fünfundzwanzigstel enthält aber nur noch ein Sechstel der ursprünglich verflüssigten Sauerstoffmenge, so daß gar nicht daran zu denken ist, durch freie Verdampfung flüssiger Luft rationell auch nur angenähert reinen Sauerstoff oder reinen Stickstoff zu gewinnen.

Ganz anders aber gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die freie Verdampfung der flüssigen Luft durch gleichzeitige Rektifikation und D e p h l e g m a t i o n ersetzt. Man erhält so sehr leicht fast reinen Sauerstoff und ganz reinen Stickstoff, so daß also die quantitative Zerlegung der verflüssigten Luft in ihre Bestandteile gelungen ist. Die Erreichung dieses Zieles ist von großer technischer Bedeutung, da das Bedürfnis der

ähnlichen Prinzipien gebaut sind wie der geschilderte Destillieraufsatz. In beistehender Figur 81 ist ein Rektifikator abgebildet, wie er, in großen Dimensionen aus Kupfer gefertigt, in der Spiritusbrennerei benutzt wird.

Der Dampf steigt durch die Röhren a, a empor, während die sich infolge von Außenkühlung kondensierende Flüssigkeit die einzelnen Kästen A, B, C etc. anfüllt, bis sie die oberen Enden der Überlaufrohren b, b erreicht und durch diese in die nächst niederen Kästen, resp. in die Destillierblase zurückfließt. In den Kästen bleibt also die Flüssigkeit stehen bis zur Höhe, die durch die gestrichelten Linien angedeutet ist. Über die Dampfzuführungsrohre a, a sind nun halbkuglige Glocken gestülpt, deren Rand bis unter das Flüssigkeitsniveau herabgeht. Der Dampf muß deshalb in der durch die Pfeile angedeuteten Weise unter dem Glockenrand hervortreten und durch die Flüssigkeit hindurchstreichen. Also auch in diesem Apparat sind D e p h l e g m a t i o n und Rektifikation in glücklicher Weise miteinander verbunden. Er liefert deshalb aus Maische mit 5 bis 10 % Alkohol direkt einen Spiritus von 95 %, während die rückständige Schlempe praktisch alkoholfrei wird. Die Destillierblase wird für kontinuierlichen Betrieb eingerichtet, so daß dauernd an einer Stelle alkohohaltige Maische einfließt, während die alkoholfreie Schlempe an anderer Stelle abfließt.

³²⁸ Nach F. LINDE, Technische Woche 5, 57 (1906).

Technik nach reinem Sauerstoff und Stickstoff ein ständig wachsendes ist. Seine volle Bedeutung wird der Sauerstoff allerdings erst erlangen, wenn er vom Orte der Herstellung aus nicht mehr im komprimierten Zustande in Stahlflaschen verteilt wird, sondern wenn er Gasleitungen entnommen werden kann wie das Leuchtgas — ein Ziel wohl nicht ferner Zukunft. Der Kubikmeter des Gases würde dann auf nur etwa 5 Pfg. zu stehen kommen, so daß namentlich seine Anwendung zur Erzeugung hoher Temperaturen eine sehr große Ausdehnung erfahren würde.

226. Das Verdampfen von Gemischen flüchtiger Stoffe. B. Sich gegenseitig in allen Verhältnissen lösende Flüssigkeiten. Fortsetzung. Nachdem im Vorstehenden der ideale Grenzfall eingehend betrachtet ist, daß sich die Partialdrucke der Komponenten eines binären Flüssigkeitgemisches proportional der molekularen Konzentration der Komponenten in der Mischung erweisen, sollen jetzt die die Regel bildenden Fälle behandelt werden, welche mehr oder weniger große Abweichungen von dem idealen Grenzfall darstellen.

Nicht sehr groß sind die Abweichungen bei dem Essigsäure-Benzol-Gemisch, an welchem bei 50° Messungen ausgeführt wurden.³²⁹ Die Resultate sind in Figur 82 dargestellt worden. Beide Teildrucke sind bei allen Mischungen größer, als sie sich nach der oben (Seite 336) angeführten Formel

$$p_a = \frac{a}{100} \cdot P_A \text{ und } p_b = \frac{(100-a)}{100} \cdot P_B$$

berechnen, deshalb sind auch alle Gesamtdrucke größer, als sie die Formel

$$P = \frac{a \cdot P_A + (100-a) P_B}{100}$$

verlangt. Die Gesamtdruckkurve ist in ihrem ganzen Verlaufe gleichmäßig nach oben gekrümmt, jedoch ist die Krümmung nicht stark. Da nun der Dampfdruck des Benzols sehr viel größer ist als derjenige der Essigsäure, so weist die Kurve kein Maximum des Dampfdruckes auf: alle ihre Punkte liegen niedriger als der Anfangspunkt, welcher dem Dampfdruck des reinen Benzols entspricht. Die Kurve unterscheidet sich deshalb von derjenigen der Chlorbenzol-Benzol-Gemische nur durch die schwachen Krümmungen. Beide Mischungsreihen verhalten sich dementsprechend auch ganz

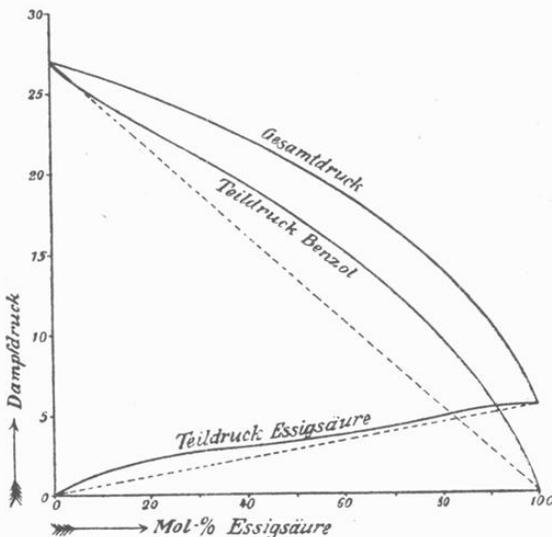


Fig. 82.
Dampfdruck von Essigsäure-Benzolgemischen; $t = 50,0^\circ$.

³²⁹ J. v. ZAWIDZKI, Z. f. physik. Ch. 35, 182 (1900).

analog bei der fraktionierten Destillation: Essigsäure-Benzol-Gemische lassen sich durch fraktionierte Destillation in die Komponenten zerlegen. Da die Siedepunktkurve nahe das Spiegelbild der Dampfdruckkurve ist, so verläuft erstere gegen das Ende hin sehr steil. Es ist deshalb verhältnismäßig leicht, aus der zurückbleibenden Essigsäure das letzte Benzol herauszufractionieren, da hier kleinen Änderungen in der Zusammensetzung sehr große Änderungen im Siedepunkt entsprechen.

Wären die Dampfdrucke von Benzol und Essigsäure weniger verschieden, so käme die Kurve des Gesamtdruckes mehr horizontal zu liegen, dann könnte leicht ein Teil der Kurve höher zu liegen kommen, als beide Endpunkte der Kurve, so daß also eine Mischung mit maximalem Dampfdruck vorhanden wäre. Ein solcher Fall tritt nun in der Tat ein,

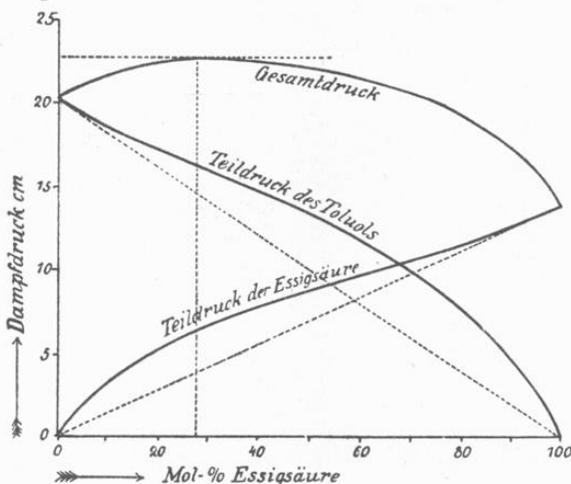


Fig. 83.
Dampfdruck von Essigsäure-Toluolgemischen; $t = 69,94^\circ$.

wenn man das Benzol durch das so nahe verwandte Toluol ersetzt. Beistehende Figur 83 bringt die Dampfdruckverhältnisse aller Essigsäure-Toluol-Gemische bei $69,94^\circ$ zur Anschauung. Hier zeigt eine Mischung von etwa 28 Molprozenten Essigsäure einen maximalen Dampfdruck. Aber die Mischung von 28 Molprozent Essigsäure ist nicht nur durch maximalen Dampfdruck ausgezeichnet, sondern auch noch dadurch, daß

sie die einzige Mischung ist, welche unverändert verdampft, bei welcher der Dampf dieselbe Zusammensetzung hat wie die ihn aussendende Mischung. Die Messung an der Figur ergibt für diese Mischung einen Gesamtdruck von 22,5 cm, einen Teildruck der Essigsäure von 6,3 cm und einen Teildruck des Benzols von 16,2 cm. Mithin enthält der Dampf $100 \cdot 6,3 : 22,5 = 28,0$ Molprozent Essigsäure, gerade wie die Mischung. Letztere verdampft also tatsächlich ohne Änderung der Zusammensetzung; alle essigsäurereicheren Mischungen aber lassen verhältnismäßig weniger, alle essigsäurereärmeren verhältnismäßig mehr Essigsäure abdampfen, so daß alle anderen Mischungen ihre verhältnismäßige Zusammensetzung durch teilweises Verdampfen ändern, und zwar immer in der Richtung, daß sie sich in ihrer Zusammensetzung immer mehr von der ausgezeichneten Mischung entfernen.

Diese Sachlage ergibt sich schon aus der Betrachtung der Figur, noch bequemer aber aus den folgenden Zahlen, welche die Zusammensetzung der flüssigen Essigsäure-Toluol-Gemische in Molprozenten Essigsäure angeben, und die Zusammensetzung der Dämpfe, welche mit diesen flüssigen Gemischen bei $69,94^\circ$ im Gleichgewicht sind.

Mol-% Essigsäure in flüssig. Misch.	Dampf	Verhältnis
4,35	8,15	0,534
9,42	14,08	0,669
17,11	20,87	0,820
24,03	25,65	0,937
(28,00)	(28,00)	1,000
32,80	30,82	1,064
40,88	34,99	1,169
46,51	37,83	1,229
51,40	40,28	1,276
59,81	44,82	1,335
68,79	50,25	1,370
76,90	56,61	1,358
87,50	68,77	1,273.

Dem maximalen Dampfdruck entspricht nun wieder ein minimaler Siedepunkt: die Mischung von 28 Molprozent Essigsäure hat von allen Essigsäure-Toluol-Gemischen den niedrigsten Siedepunkt. Allerdings ist zu beachten, daß sich die Zusammensetzung des Dampfes etwas ändert, wenn man den äußeren Druck, und damit die Siedetemperatur ändert. Bei fortgesetzter Fraktionierung aller möglichen Essigsäure-Toluol-Gemische wird man schließlich als Destillat die Mischung mit dem niedrigsten Siedepunkt erhalten, die Mischung mit 28 Molprozent Essigsäure. Im Destillierkolben bleibt das zurück, was in der ursprünglichen Mischung gegen die Mischung mit minimalem Siedepunkt überschießend vorhanden war. Bei einer Mischung mit weniger als 28 Molprozent Essigsäure ist der Destillationsrückstand Benzol, bei einer Mischung mit mehr als 28 Molprozent Essigsäure ist der Destillationsrückstand Essigsäure. Dieser Fall verallgemeinert gibt den wichtigen Satz:

„Weist die Reihe aller Mischungen zweier Flüssigkeiten eine Mischung mit maximalem Dampfdruck, also minimalem Siedepunkt, auf, so lassen sich **alle** diese Mischungen durch fraktionierte Destillation zerlegen in diese als Destillat auftretende, ausgezeichnete Mischung und den als Rückstand verbleibenden überschießenden Bestandteil“.

Greift man eine Mischung beliebiger Zusammensetzung heraus und sucht den entsprechenden Punkt auf der Kurve des Gesamtdruckes auf, so ändert sich bei der Destillation die Zusammensetzung der Mischung immer so, daß der Punkt auf der Gesamtdruckkurve, gleichsam dem Gesetz der Schwere folgend, heruntergleitet: es entstehen Rückstände von immer niedrigerem Dampfdruck, bis man am niedrigsten Punkt des Kurvenastes, entsprechend der überschießenden reinen Komponente, angelangt ist. Nur die ausgezeichnete Mischung siedet unverändert wie ein einheitlicher Stoff. Alle Mischungen verhalten sich deshalb auch, als ob sie Gemische der ausgezeichneten Mischung und der überschießenden Komponente wären.

Je flacher die Kurve, namentlich nahe am Scheidepunkte verläuft, desto schwieriger ist es natürlich, die ausgezeichnete Mischung durch Fraktionieren zu gewinnen. Ein gewissermaßen klassisches Beispiel der Art ist gerade die Flüssigkeitsmischung, welche wohl von allen auf Erden am meisten fraktioniert wird: die Mischung Äthylalkohol-Wasser. Bis vor

nicht langer Zeit glaubte man, die Dampfdruckkurve dieser Mischung habe kein Maximum, sondern steige bis zu 100 Molprozent Alkohol andauernd an, zum Schluß allerdings so flach verlaufend, daß es auch mit den ausgezeichnetsten, in größtem Maßstabe ausgeführten Dephlegmatoren niemals gelang, einen stärkeren Alkohol als von etwa 95 % zu gewinnen.

Neuere Messungen haben nun ergeben, daß auch Äthylalkohol und Wasser eine Mischung mit maximalem Dampfdruck oder minimalem Siedepunkt liefern³³⁰, und zwar ist das die Mischung mit 96 % Alkohol. In Folgendem sind die Siedepunkte von Wasser-Alkohol-Gemischen unter 76 cm Druck verzeichnet, von 0 bis 90 % Alkohol im Auszug, in der kritischen Region von 90 bis 100 % ausführlicher. Einer Druckänderung von 1 cm entspricht eine Siedepunktänderung von 0,333°.

Siedepunkt von Wasser-Alkohol-Gemischen.
p = 76 cm.

% Alkohol	Siedepunkt	% Alkohol	Siedepunkt
0,0	100,00	85,0	78,645
3,0	97,11	90,0	78,323
7,0	93,73	91,0	78,270
10,0	91,80	92,0	78,259
20,0	87,32	93,0	78,227
29,0	84,86	94,0	78,195
37,0	83,76	95,0	78,177
48,0	82,43	96,0	78,174
55,0	81,77	97,0	78,181
65,0	80,438	98,0	78,205
73,0	79,683	99,0	78,243
80,0	79,050	100,0	78,300

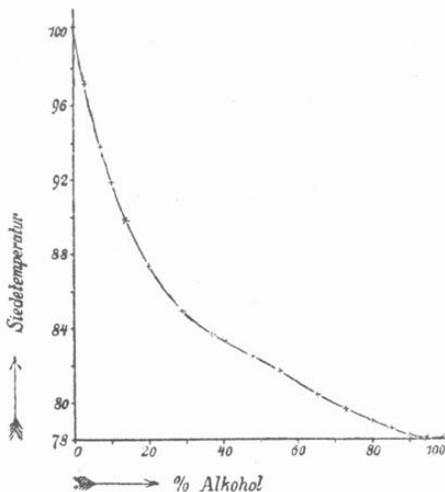


Fig. 81.

Siedekurve von Wasser-Alkohol-Gemischen; p = 76 cm.

In Figur 84 sind diese Zahlen graphisch dargestellt. Der steile Abfall der Kurve am Anfang erklärt, daß es leicht ist, das Wasser durch Destillieren alkoholfrei zu erhalten, während der sehr flache Verlauf der Kurve am anderen Ende verständlich macht, daß hier die Scheidung nur bei Anwendung bestwirkender Apparate Fortschritte macht.

Der kritische Teil der Kurve von 90 bis 100 % Alkohol ist in Figur 85 nochmals in zehnfachem Maßstabe dargestellt. Hier sieht man deutlich, daß die Kurve bei 96 % Alkohol ein Minimum hat, aber so flach verläuft, daß der Änderung in der Zusammensetzung um 1 % Alkohol eine Änderung

³³⁰ W. A. NOYES und R. R. WARFEL, Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 463—468 (1901).

des Siedepunktes von nur wenigen Milligraden entspricht. Man muß um so mehr die Vollkommenheit der in der Spiritusbrennerei verwendeten Apparate bewundern, welche trotz dieser minimalen Temperaturdifferenzen ermöglichen, in einer Operation aus 5-prozentiger Maische einen 95-prozentigen Alkohol abzuziehen, der nur noch 0,003° höher siedet als die Mischung von 96% mit dem überhaupt niedrigsten Siedepunkt.

Da der Alkohol von 96% den niedrigsten Siedepunkt hat, so muß ein noch stärkerer Alkohol bei der Destillation zerfallen in ein wasserreicheres Destillat und einen wasserärmeren Rückstand. Der Versuch³³¹ hat diesen Schluß bestätigt: ein Alkohol von 98% gab beim Fraktionieren ein Destillat mit 97,4%, und einen Rückstand mit 99,5% Alkohol.

Während bei den bisher angeführten Beispielen von Flüssigkeitsgemischen die Teildrucke der Komponenten wenigstens noch angenähert der molekularprozentischen Zusammensetzung in der Mischung entsprachen, so sind in anderen Fällen die Abweichungen sehr viel größer, infolge wovon dann auch die Kurven des Gesamtdruckes sehr starke Krümmungen aufweisen. Ein hierher gehörendes Beispiel bilden die Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Aceton, deren Dampfdruckverhältnisse bei 35,17° in der umstehenden Figur 86 zur Darstellung gelangt sind.³³² Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, wie stark sich der relative Teildruck des Acetons mit der Zusammensetzung der Mischung ändert.

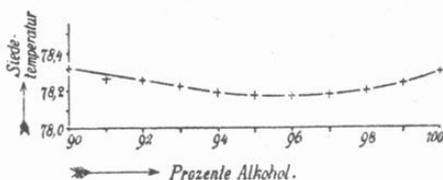


Fig. 85.
Siedekurve von Wasser-Alkohol-Gemischen;
p = 76 cm.

Dampfdruck des Acetons aus Mischungen mit Schwefelkohlenstoff bei 35,17°.

Mol % Aceton	Teildruck des Acetones		Verhältnis beob. : ber.
	beob.	ber.	
3,08	6,20	1,06	5,86
4,16	7,96	1,43	5,57
7,84	12,18	2,70	4,52
17,20	18,02	5,91	3,05
32,87	21,73	11,30	1,92
50,47	24,24	17,35	1,40
59,00	25,37	20,26	1,25
71,85	27,47	24,70	1,11
81,43	29,54	28,00	1,06
87,29	31,09	30,00	1,04
93,76	33,10	32,23	1,03
100,00	34,38	34,38	1,00.

Unter ber. sind die Teildrucke aufgeführt, welche das Aceton ausüben müßte, wenn diese proportional den molekularprozentischen Zu-

³³¹ Nach LE BEL.

³³² J. VON ZAWIDZKI, Z. f. physik. Ch. 35, 172 (1900).

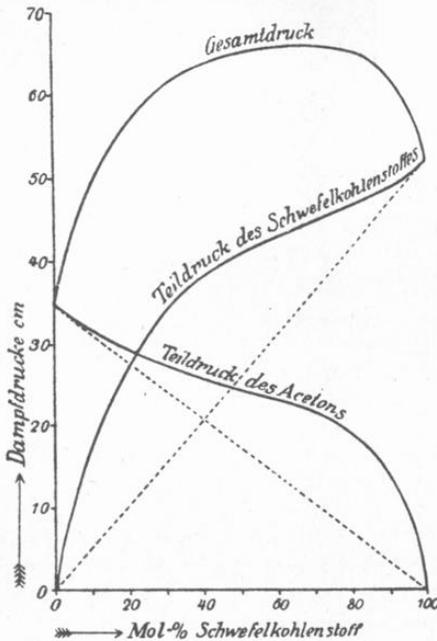


Fig. 86.
Dampfdruck von Schwefelkohlenstoff-Aceton-
Gemischen; $t = 35,17^\circ$.

sammensetzungen der Mischungen wären

$$p_a = \frac{a}{100} \cdot P_A,$$

worin, wie bisher, p_a den Teildruck des Stoffes A aus der Mischung mit a Molprozenten von A, und P_A den Dampfdruck des reinen Stoffes A bezeichnet. Die letzte Spalte aber zeigt, daß die Teildrucke für die in bezug auf Aceton verdünntesten Lösungen etwa sechsmal so groß sind, als es der Zusammensetzung entspricht, während in den für Aceton konzentriertesten Mischungen der Teildruck des Acetons nur wenig größer ist, als der berechnete.

Es mag an dieser Stelle betont werden, daß in der Mischung Schwefelkohlenstoff-Aceton der Teildruck des Acetons stets größer ist, als aus der molekularprozentischen Zusammensetzung berechenbar ist, während umgekehrt das Aceton aus den Chloroform-Acetonmischungen

stets einen verkleinerten Dampfdruck zeigt.³³³ Es ist also offenbar, daß der Dampfdruck der einen Komponente aus einer Mischung durch individuelle Eigenschaften der anderen Komponente beeinflusst wird.

227. Das Verdampfen von Gemischen flüchtiger Stoffe. B. Sich gegenseitig in allen Verhältnissen mischende Flüssigkeiten. Fortsetzung. Bei der soeben schon erwähnten Mischung Chloroform-Aceton sind die Teildrucke beider Komponenten ziemlich beträchtlich kleiner, als es sich aus den Dampfdrucken der reinen Flüssigkeiten und der molekularprozentischen Zusammensetzung berechnet. Deshalb muß die Gesamtdruckkurve nach unten gekrümmt sein. Da ferner die Dampfdrucke beider Komponenten nicht sehr verschieden sind, so besitzt die Gesamtdruckkurve ein Minimum, Verhältnisse, die sich aus der graphischen Darstellung in Figur 87 leicht übersehen lassen.³³⁴

Das Minimum des Dampfdruckes liegt bei etwa 63 Molprozent Chloroform, eine solche Mischung hat demnach auch von allen möglichen den höchsten Siedepunkt, sie ist die einzige, welche ohne Änderung der Zusammensetzung siedet. Aus der Figur läßt sich entnehmen, daß aus der Mischung mit 63 Molprozent Chloroform letzteres einen Dampfdruck von 15,6 cm hat, während der Gesamtdruck 24,75 cm beträgt. Folglich sind im Dampf $\frac{15,6}{24,75} \cdot 100 = 63,0$ Molprozent Chloroform vorhanden, wie in der flüssigen Mischung. Diese Mischung destilliert sich also mit kon-

³³³ Siehe J. v. ZAWIDZKI, Z. f. physik. Ch. 35, 173 (1900).

³³⁴ J. v. ZAWIDZKI, Z. f. physik. Ch. 35, 173 (1900).

stantem Siedepunkt und ohne Änderung der Zusammensetzung wie eine chemische Verbindung.

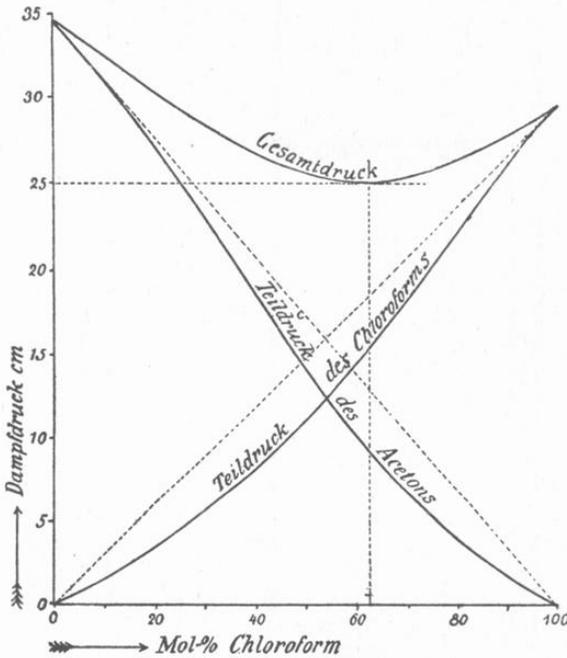


Fig. 87.

Dampfdruck von Chloroform-Aceton-Gemischen; $t = 35,17^\circ$.

Aus der Kurve ergibt sich nun in Hinblick auf die früheren Darlegungen wohl ohne weiteres, wie sich alle übrigen Gemische von Chloroform und Aceton bei fraktionierter Destillation verhalten müssen: stets geben sie Rückstände, die sich in ihrer Zusammensetzung der ausgezeichneten Mischung mit 63 Molprozent Chloroform nähern, während sich in den Destillaten der überschießende Bestandteil anreichert. Bei genügend häufiger Wiederholung der Operation gelingt es, die Trennung in diesem Sinne vollständig durchzuführen, und ganz allgemein gilt der Satz:

„Weist die Reihe aller Mischungen zweier Flüssigkeiten eine Mischung mit minimalem Dampfdruck, also maximalem Siedepunkt, auf, so lassen sich alle diese Mischungen durch fraktionierte Destillation zerlegen in diese als Rückstand auftretende, ausgezeichnete Mischung und den als Destillat übergehenden überschießenden Bestandteil“.

Der Fall, daß die Mischungen zweier flüchtiger Stoffe eine Dampfdruckkurve mit einem Minimum besitzen, also ein konstant und unverändert siedendes Gemisch mit maximalem Siedepunkt bilden, das beim Fraktionieren aller andern Mischungen hinterbleibt, kommt sehr häufig vor — und zwar gerade bei den wässrigen Lösungen, einigen unserer gewöhnlichsten und wichtigsten Säuren. Solche unter Atmosphärendruck konstant siedenden, wässrigen Lösungen sind:

% Säure	Siedep.	Hydrat	ber. % Säure
35,3 HF	120°	HF · 2 H ₂ O	35,76 %
20,24 HCl	110°	HCl · 8 H ₂ O	20,18 %
48,2 HBr	125°	HBr · 5 H ₂ O	47,34 %
57,0 HJ	126°	HJ · 5 H ₂ O	58,68 %
68,0 HNO ₃	121°	2 HNO ₃ · 3 H ₂ O	70,00 %

Der konstante Siedepunkt dieser Säurelösungen hat bei älteren Chemikern die Auffassung veranlaßt, daß hier Verbindungen der Säuren mit Wasser, „Hydrate“, vorlägen. In der Tat verlangen „Hydrate“ von der Formel, wie sie in der vorletzten Spalte aufgeführt sind, die in der letzten Spalte angeführten Prozente der fraglichen Säuren — und man sieht, daß die verlangte Zahl mit der gefundenen sehr gut stimmt bei der Salzsäure, genügend bei der Fluorwasserstoffsäure, aber doch nur sehr wenig bei den drei letzten Säuren.

Wie wir gesehen haben, ist nun aber Konstanz des Siedepunktes eines Flüssigkeitsgemisches durchaus kein Zeichen, aus dem man schließen dürfte, daß die Komponenten des Gemisches miteinander verbunden seien; denn sonst wäre das oben besprochene Gemisch aus 63 Molen Chloroform und 37 Molen Aceton ja ebensogut eine chemische Verbindung, ebenso wie andere Gemische aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, Äthyljodid und Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Aceton und viele andere. Zudem ist schon vor einem halben Jahrhundert nachgewiesen worden³³⁵, daß solche konstant siedenden Gemische ihre Zusammensetzung ändern, wenn die äußeren Drucke, also auch die Siedepunkte, geändert werden. So enthielt die konstant siedende Salpetersäure bei $p = 7,5$ cm 66,7% HNO₃; bei 76,0 cm aber 68,0% HNO₃, und bei 120 cm schließlich 68,6% HNO₃. Noch mehr und in umgekehrtem Sinne ändert sich die Konzentration der Salzsäure mit dem Druck, denn bei $p = 5$ cm enthält die konstant kochende Mischung 23,2% HCl; bei $p = 76$ cm 20,24%, und bei $p = 180$ cm nur 18,0% HCl. Merkwürdigerweise verhalten sich die konstant siedenden Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäuren bei Druckänderungen wie die Chlorwasserstoffsäure, die Fluorwasserstoffsäure — auch sonst in mancher Hinsicht ein Kuriosum, wohl infolge von Komplexbildung — schließt sich der Salpetersäure an.

Wenn trotz dieser längst bekannten Tatsachen und trotz der Einfachheit und Durchsichtigkeit der ganzen Sachlage doch vereinzelte Chemiker auch heutigentags noch in der Tatsache des konstanten Siedens gewisser Gemische einen Beweis für die Existenz von Verbindungen zwischen den Komponenten dieser Gemische erblicken, so kann dies nur daraus erklärt werden, daß diese Chemiker mit dem theoretischen Teile ihrer Wissenschaft merkwürdig wenig bekannt geworden sind.

Bei den bisher mitgeteilten Flüssigkeitsgemischen lagen die Verhältnisse in der Hinsicht einfach, als die Teildrucke beider Komponenten gleichzeitig größer (Schwefelkohlenstoff-Aceton, Essigsäure-Toluol, Essigsäure-Benzol) oder gleichzeitig kleiner (Chloroform-Aceton) waren, als es sich aus der Zusammensetzung berechnet. Daß die Verhältnisse aber auch sehr viel komplizierter werden können, zeigt das in umstehender

³³⁵ Roscoe, Lieb. Ann. 116, 203 (1860); 112, 327 (1839).

Figur 88 dargestellte Beispiel der Wasser-Pyridin-Gemische.³³⁶ Hier sind die Teildrucke teils größer, teils kleiner, als es dem Molprozentgehalt entspricht. Die Figur zeigt das ohne weitere Erörterung. Besonders abnorm verhalten sich die Gemische mit viel Wasser und wenig Pyridin. Der Dampfdruck des letzteren ist das Vielfache, fast das Zehnfache von dem zu erwartenden, der Dampfdruck des Wassers aber wird durch die ersten Molprozent Pyridin abnorm stark erniedrigt, um dann lange Zeit — etwa von 4 bis 16 Molprozent Pyridin — ganz konstant zu bleiben. Von 0 bis 38 Molprozent Wasser ist der Dampfdruck des Wassers viel zu groß, der des Pyridins klein u. s. w.

Angesichts derartiger starker Unregelmäßigkeiten muß man die Frage aufwerfen, ob die Gesamtdampfdruckkurve von Flüssigkeitsgemischen nicht auch mehrere Maxima und Minima haben könne. Ein solcher Fall ist in der Tat in der Literatur verzeichnet.³³⁷ Benzol und Tetrachlormethan sollen bei 34,8° in Mischung mit rund 50 Molprozent CCl_4 ein Maximum, in solcher mit rund 80 Molprozent CCl_4 ein Minimum des Dampfdruckes haben. Die dazwischen liegenden Mischungen würden beim Verdampfen demnach zerfallen in die Mischung mit 50 Molprozent als Destillat, und die Mischung mit 80 Molprozent als Rückstand. Jedoch sind diese Angaben als fehlerhaft zu betrachten, indem nach Versuchen anderer Forscher³³⁸ Benzol- und Tetrachlorkohlenstoffgemische wesentlich anders verlaufende Dampfdruckkurven ergaben.

Wenn sich Flüssigkeitsgemische, deren Gesamtdampfdruckkurven ein Maximum oder ein Minimum besitzen, durch fortgesetztes Fraktionieren stets zerlegen lassen in die fragliche ausgezeichnete Mischung bestimmter Zusammensetzung und den überschießenden Bestandteil, so ist damit die Möglichkeit der Zerlegung noch nicht erschöpft. Denn wenn man nun die bei dem bisherigen Drucke unverändert siedende Mischung bei anderem Drucke weiter fraktioniert, so liefert sie eine zweite konstant siedende Mischung **anderer** Zusammensetzung und den gegen diese überschießenden Bestandteil. Die neue konstant siedende Mischung kann man dann wieder bei dem ersten Drucke

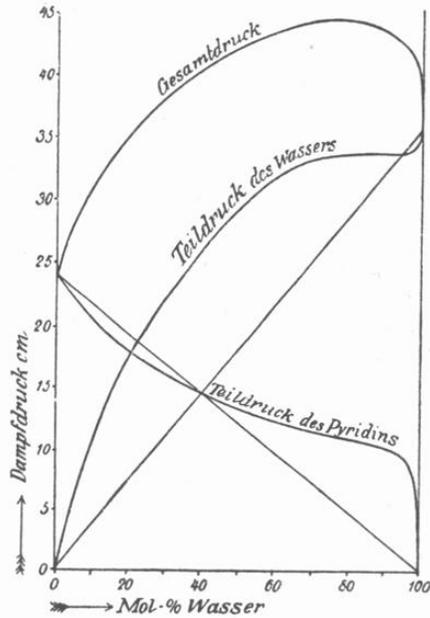


Fig. 88.
Dampfdruck von Wasser-Pyridin-Gemischen;
 $t = 80^\circ$.

³³⁶ J. v. ZAWIDZKI, Z. f. physik. Ch. 35, 196 (1900).

³³⁷ LINEBARGER, Journ. of the Amer. Chem. Soc. 17, (1895); nach OSTWALD, Lehrbuch II², 630. Die mitgeteilten Zahlen stimmen mit der gezeichneten Figur nicht überein.

³³⁸ LEHFELD, Phil. Mag. (5), 46, 42 (1898); J. v. ZAWIDZKI, Z. f. physik. Ch. 35, 169 (1900). Vergl. auch OSTWALD, Lehrbuch II², 642; TH. KOHNSTAMM, Z. f. physik. Ch. 36, 43 (1901).

fraktionieren, und so immer fort, bis die Zerlegung in die Komponenten fertig durchgeführt ist.

B Destilliert man z. B. Salpetersäure von 80% HNO_3 bei 7,5 cm, so liefert sie Säure von 66,7% und die überschießende reine Säure. Wird dann die Säure von 66,7% unter Atmosphärendruck destilliert, so gibt sie Wasser und Säure von 68%. Letztere wieder bei 7,5 cm destilliert, gibt Säure von 66,7% und reine Säure u. s. w.

Es leuchtet ein, daß ein solcher systematischer Wechsel des Druckes bei der Destillation theoretisch zur vollständigen Zerlegung der Mischung führt, bei der praktischen Ausführung aber nur langsam vorwärtsschreitet. Doch sind die Verhältnisse nicht immer so ungünstig wie bei dem hier gewählten Beispiele der Wasser-Salpetersäure-Mischung. In manchen Fällen kann dieser Weg sehr wohl mit Erfolg eingeschlagen werden.

228. Theorie des Dampfdruckes flüssiger Gemische flüchtiger Stoffe. Der Dampfdruck einer Flüssigkeit aus ihren Mischungen mit einer anderen Flüssigkeit ist bereits früher erörterten Gesetzen unterworfen, soweit es sich um Mischungen handelt, in welchen die Flüssigkeit molekularprozentisch einen sehr großen oder aber einen sehr kleinen Bestandteil bildet.

In ersterem Falle, wo also die fast reine Flüssigkeit vorliegt, die nur wenige Molprocente einer anderen Flüssigkeit enthält, ist ihr Dampfdruck bestimmt durch das Gesetz über die Verminderung des Dampfdruckes der Lösungsmittel durch gelöste Stoffe. Nach dem Satze (siehe Seite 249)

„Der relative Dampfdruck eines Lösungsmittels $\frac{p_1}{p_0}$ ist gleich dem Molenbruch $\frac{N}{N+n}$ des Lösungsmittels“,

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{N}{N+n} \quad \text{oder} \quad p_1 = p_0 \cdot \frac{N}{N+n}$$

beträgt also der Teildruck einer Flüssigkeit A, von welcher 99 Mole ein Mol eines anderen Stoffes B gelöst halten, 99% des Dampfdruckes der reinen Flüssigkeit A u. s. w.

Werden die Molprocente der Flüssigkeit A als Abszissen, ihre Teil-

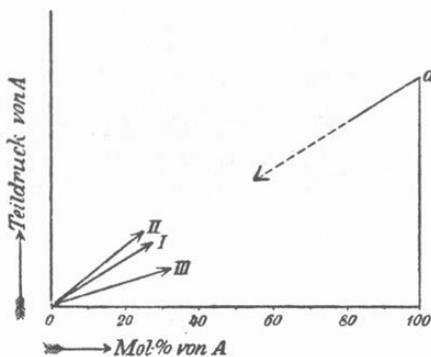


Fig. 89.

Teildrucke des Stoffes A aus Gemischen mit dem Stoffe B.

drucke als Ordinaten aufgetragen, so ergibt sich nach obigem Satze eine Linie, welche von dem Punkte a, der dem Dampfdruck der reinen Flüssigkeit entspricht, in der Richtung nach dem Anfangspunkte der Koordinaten verläuft (siehe Figur 89).

Nun ist aber obiger Satz, wie alle derartigen Gesetze, nur ein Näherungsgesetz; denn wie die auf Seite 247 aufgeführten Zahlen zeigen, liegt z. B. beim Äther die „molekulare Dampfdruckverminderung“ $\frac{p_0 - p_1}{p_0} : \frac{g}{m}$ zwischen 0,67 und

0,74, sie ist also um etwa 10% veränderlich, die in der Figur 89 von a ausgehende Linie könnte also entsprechend steiler oder flacher ver-

laufen, so daß ihre Verlängerung nicht den Anfangspunkt der Koordinaten träge. Beispiele hierfür liefern die Figuren 86 und 87: durch Schwefelkohlenstoff wird der Teildruck des Acetons weniger vermindert, als es dem molekularprozentischen Zusatz entspricht, durch Chloroform jedoch mehr. Der ideale Grenzfall, daß die Dampfdruckverminderung innerhalb der Messungsfehler genau dem Molenbruch entspricht, wird verhältnismäßig selten angetroffen. Bei 24 Messungsreihen von Teildrücken, welche ZAWIDZKI durchführte, waren nur bei vieren die Erniedrigungen der molekularen Zusammensetzung genau entsprechend.

Im zweiten Falle, wo nur wenige Molprocente der Flüssigkeit A in der fast reinen Flüssigkeit B gelöst sind, ist das Verhältnis zwischen dem Teildruck des Stoffes A und seiner molekularen Konzentration in dem Gemisch dem HENRY'schen Gesetz unterworfen. Dieses Verhältnis ist ein konstantes, der Teildruck ist der molekularen Konzentration proportional. Folglich muß die den Teildruck von A wiedergebende Linie eine vom Anfangspunkt der Koordinaten ausgehende gerade sein. Ist der Teildruck p gleich dem Druck a des reinen Stoffes A, multipliziert mit seinem Molenbruch in der Lösung, so verläuft der Anfang der Teildruckkurve von A in der Richtung auf a , wie die Linie I in der Figur. Es entspricht dies einer recht großen Löslichkeit des Dampfes von A in der anderen Flüssigkeit B. Ist die Löslichkeit kleiner, so verläuft die gerade Linie vom Anfangspunkte der Koordinaten aus steiler, etwa wie II, ist aber die Löslichkeit noch größer, so verläuft die Linie etwa wie III. Wie sich die vom Anfangspunkte der Koordinaten und die von a auslaufenden Linien schließlich treffen, wie sie in den mittleren Konzentrationsgebieten verlaufen, darüber läßt sich Näheres aus den beiden für die Enden der Kurven geltenden Sätzen nicht aussagen.

Ehe nähere Vorstellungen entwickelt werden über die Einflüsse, welche bei der Gestaltung der Teildampfdrucklinien eine Rolle spielen, sollen noch die Verdampfungserscheinungen besprochen werden, welche bei sich nur beschränkt lösenden Flüssigkeitspaaren zur Beobachtung gelangen.

229. Das Verdampfen von Gemischen flüchtiger Stoffe. C. Sich gegenseitig beschränkt lösende Flüssigkeiten. Werden Flüssigkeiten, die sich gegenseitig beschränkt lösen, in gewissen Mengenverhältnissen durcheinandergeschüttelt, so bilden sich, wie wir oben (Seite 321) sahen, zwei Schichten von verschiedener, oft sogar sehr verschiedener Zusammensetzung. Und doch bilden diese beiden Schichten gleiche, das heißt gleich konzentrierte und gleich zusammengesetzte Dämpfe. Diese zunächst überraschend erscheinende Tatsache ist von grundlegender Bedeutung, man muß sie im Auge behalten, um die Dampfbildung aus derartigen Flüssigkeitspaaren zu übersehen.

Daß diese Tatsache notwendig ist, läßt sich ohne weiteres erkennen. Die beiden Flüssigkeitsschichten sind, wie aus ihrer Entstehung folgt, bei direkter Berührung miteinander im Gleichgewicht. Sie müssen es also auch durch den Dampfraum hindurch sein, das heißt, sie müssen gleiche Dämpfe entwickeln, nach dem Satze: „Wenn zwei Systeme miteinander auf eine Weise im Gleichgewicht sind, so sind sie es auch auf jede Weise“. Man braucht sich in Figur 37 auf Seite 192 die eine Schicht nur an Stelle von K, die andere an Stelle von S zu denken, um die in

jeder Hinsicht gleiche Dampfbildung aus beiden noch so verschieden zusammengesetzten Schichten sofort als notwendig zu erkennen.

Die folgenden Zahlen³³⁹ mögen als experimenteller Beleg der Forderung der Theorie angeführt werden:

1. Wasser und Äthyläther bei 19,8°:
 - a. Wasser gesättigt mit Äther (6,48 % Äther, 93,52 % Wasser), $p = 43,01$ cm;
 - b. Äther gesättigt mit Wasser (98,78 % Äther, 1,22 % Wasser) $p = 43,21$ cm. Die Lösungen mit $6\frac{1}{2}$ und mit $98\frac{3}{4}$ % Äther haben also tatsächlich innerhalb der Messungsfehlergrenzen gleichen Dampfdruck!
2. Wasser, Äthyläther und Methylalkohol bei 15,6°:
 - a. wässrige Schicht $p = 35,85$ cm;
 - b. ätherische Schicht $p = 35,91$.
3. Wasser, Äthylalkohol und Pottasche bei 16,7°:
 - a. wässrige Schicht $p = 3,25$ cm;
 - b. alkoholische Schicht $p = 3,24$ cm.

Um die Dampfdruckverhältnisse zweier sich nur beschränkt lösender Flüssigkeiten A und B übersichtlich darzustellen, wird man die Zusammensetzung der gesamten Mischung, ausgedrückt in Molprozenten von A auf der Abszissenachse auftragen, wie es in Figur 90 geschehen ist. Die Mischung sei von 0 bis r und von s bis 100 Molprozent von A homogen, von r bis s Molprozent A bilde sie aber zwei Schichten. Dann ist die Gesamtdampfdruckkurve von r bis s nach obiger Erörterung eine horizontale Linie. Es fragt sich nun, wie diese gerade Linie gegen a und b, die Dampfdruckpunkte der reinen Flüssigkeiten A und B, liegt. Rein äußerlich betrachtet, kann die Linie entweder höher oder tiefer als beide

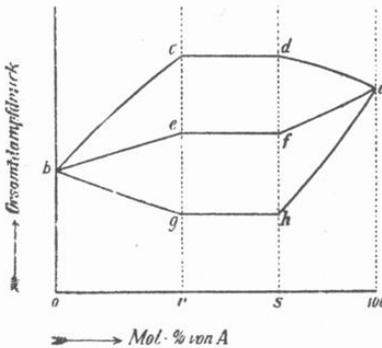


Fig. 90.
Gesamtdampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische mit begrenzter Mischbarkeit.

Punkte liegen, oder aber auch zwischen ihnen. Es entstünden so, da die Enden der geraden, horizontalen Linien mit den Punkten a und b durch mehr oder weniger gekrümmte Kurven verbunden sein müssen, die drei Kurventypen b c d a, b e f a und b g h a.

Der erste Typus ist z. B. bei den Mischungen Wasser-Isobutylalkohol beobachtet, der zweite liegt bei den Mischungen Wasser-Äthyläther vor, für den dritten aber ist kein Beispiel bekannt. Dieser dritte Typus ist auch gar nicht möglich, wie eine einfache Betrachtung lehrt. Fassen wir ins Auge, welche Zusammensetzung der Dampf haben muß, der sich aus den Mischungen mit r und s Molprozenten von A entwickelt, wenn die verschiedenen Kurventypen als vorliegend angenommen werden.

1. Typus b c d a. Da der Punkt c ein Punkt der ansteigenden Kurve b c ist, so muß nach dem früher entwickelten Grundsatz der Dampf der Mischung mit r Molprozenten A mehr als r Molprozent A enthalten. Die

³³⁹ D. KONOWALOW, Wied. Ann. 14, 219 (1881).

Mischung mit s Molprozenten A muß analog weniger als s Molprocente A im Dampf haben, da d auf der abfallenden Kurve $d a$ liegt. Da der Dampf beider Mischungen gleich sein muß, und weniger als s aber mehr als r Molprocente A enthalten soll, was möglich ist, so führt der Kurventypus $b c d a$ zu keinem Widerspruch.

2. Typus $b e f a$. Der Verlauf der Kurve fordert analog, daß die Mischung mit r Molprozenten A einen an A reicheren Dampf gibt. Aber auch im Dampf der Mischung mit s Molprozenten A muß sich letzteres anreichern. Beide Forderungen sind erfüllt, wenn der aus beiden Mischungen gleiche Dampf mehr als s Molprocente von A enthält, was möglich ist. Also auch der Kurventypus $b e f a$ führt zu keinem Widerspruch.

3. Typus $b g h a$. Da die Linie $b g$ abfällt, so enthält der Dampf aus der Mischung mit r Molprozenten A weniger als r Molprocente A. Bei der Mischung mit s Molprozenten A aber müßten sich, wie oben, mehr als s Molprocente A im Dampf finden. Der beiden Mischungen gemeinsame Dampf kann aber nicht zugleich weniger als r und mehr als s Molprocente A enthalten. Der Typus $b g h a$ führt also zu einem Widerspruch und ist deshalb unmöglich.

Es gilt demnach der Satz: „Der Gesamtdampfdruck der wechselweise gesättigten Lösungen sich nur teilweise mischender Flüssigkeiten liegt **über** oder **zwischen** den Dampfdrucken der Komponenten, niemals aber **unter** beiden“.³⁴⁰

230. Destillation teilweise mischbarer Flüssigkeiten; deren Trennung durch Fraktionieren. An der Hand des Vorstehenden läßt sich nun sehr leicht übersehen, wie sich Gemische nur teilweise mischbarer Flüssigkeiten bei der fraktionierten Destillation verhalten müssen.

Bildet die Mischung eine Gesamtdampfdruckkurve vom Typus $b e f a$, so gelingt ohne weiteres die Trennung in die Komponenten A und B; denn jedes Mischungsverhältnis mit 0 bis r Molprozenten von A (homogen) mit r bis s Molprozenten von A (zwei Schichten) und mit s bis 100 Molprozenten A (homogen) liefert ja, wie wir sahen, Dämpfe, in denen A angereichert ist. Es ist besonders darauf aufmerksam zu machen, daß jede zweischichtige Mischung mit r bis s Molprozenten A direkt ein homogenes Destillat konstanter Zusammensetzung mit mehr als s Molprozenten A, und zunächst einen homogenen Rückstand mit weniger als r Molprozenten A liefert. Dieser homogen gewordene Rückstand weiter destilliert liefert, wie alle Mischungen mit 0 bis r Molprozenten A, ein allmählich zweischichtig werdendes Destillat und als letzten Rückstand den reinen Stoff B. Es ist deshalb vorteilhaft, die Vorlage zu wechseln, sobald der anfangs zweischichtige Retorteninhalt homogen wird. Ist die ursprüngliche Mischung mit mehr als s Molprozenten A homogen, so wird sie durch Mehrausgabe von A bald zweischichtig.

Es ist klar, daß man die Trennung durch Destillation dadurch fördern kann, daß man zweischichtige ursprüngliche Mischungen oder Destillate mechanisch scheidet. —

Bildet aber die Mischung eine Gesamtdampfdruckkurve vom Typus $b c d a$, so lassen sich, wie wohl nun ohne weiteres zu übersehen.

³⁴⁰ Vgl. jedoch weiter PH. KOHNSTAMM, Z. f. physik. Ch. 36, 45 (1901).

alle Mischungen durch Fraktionieren zerlegen in ein konstant siedendes, zweischichtiges Destillat mit mehr als r und weniger als s Molprozenten A , und den überschießenden Bestandteil. Das Destillat könnte man wieder weiter zerlegen durch Anwendung des Kunstgriffes, abwechselnd bei zwei verschiedenen Drucken zu destillieren. Doch kommt man viel schneller zum Ziele, wenn man die Schichten zunächst mechanisch trennt und dann einzeln fraktioniert. Flüssigkeitsgemische, deren Komponenten sich gegenseitig nur teilweise lösen, lassen sich also allgemein viel schneller und bequemer trennen als sich in allen Verhältnissen mischende Stoffe. Ein bekanntes, jedem Chemiker geläufiges Beispiel hierfür ist die Destillation von gewöhnlichem, „feuchtem“ Benzol. 100 ccm Benzol lösen nur 0,211 ccm Wasser (bei Zimmertemperatur).³⁴¹ Die Mischung enthält demnach nur 1,03 Molprozent Wasser, so daß der Kurvenast $d a$ äußerst steil verläuft; s , die Zahl der Molprozent Benzol, ist gleich 98,97. Der sehr steile Verlauf von $d a$ erklärt es nun, daß beim Beginn der Destillation verhältnismäßig ungleich mehr Wasser übergeht, als in der Mischung, nämlich im feuchten Benzol, enthalten ist. Weiter oben hatten wir gesehen, daß aus mit Wasser gesättigtem Benzol Wasser und Benzol im Molverhältnis 22,51 : 53,49 verdampfen (Seite 334), so daß der Dampf 29,6 Molprozent Wasser enthält. Die Folge davon ist, daß anfangs sehr viel mehr Wasser übergeht, als das mit übergehende Benzol zu lösen vermag, deshalb erscheint das erste Destillat milchig getrübt von ausgeschiedenen Wassertröpfchen, und in der Vorlage findet Scheidung in zwei Schichten statt. Nach kurzer Zeit ist das Wasser praktisch vollständig mit übergegangen. Man erhält nun ein klares Destillat und das Benzol im Kolben ist praktisch trocken. Ein Liter feuchtes (mit Wasser gesättigtes) Benzol läßt so mit dem ersten Vorlauf sein ganzes Wasser, etwa 2 ccm, übergehen.

231. Einfluß der Temperatur auf die Dampfdruckkurve sich beschränkt lösender Flüssigkeitsgemische. In beistehender Figur 91 sind die Dampfdruckkurven der Gemische von Wasser und Isobutylalkohol bei den Temperaturen von $41,0^{\circ}$ bis $88,75^{\circ}$ dargestellt.³⁴²

Die horizontalen Teile der Kurven, welche den zwei Schichten bildenden Mischungen entsprechen, werden nach oben, wo mit der Temperatur der Dampfdruck steigt, immer kürzer. Bei $130,8^{\circ}$, der kritischen Lösungstemperatur des Gemisches (siehe Seite 320), schrumpft die horizontale Linie zum Punkte zusammen. Es ist jetzt eine stetige Dampfdruckkurve entstanden, entsprechend dem Homogenwerden der Mischung, mit einem Maximum über der Abszisse 35,8, entsprechend der Zusammensetzung der beiden Schichten im Momente des Identischwerdens. Die beiden punktierten Kurvenstücke, welche durch Verbinden der Knickpunkte der Druckkurven verschiedener Temperaturen, der Isothermen, entstehen, müssen sich über der Abszisse 35,8 mit gemeinsamer, horizontaler Tangente begegnen und zu einem Kurvenzuge zusammenschließen.

Der aus den beiden Schichten bei der kritischen Lösungstemperatur entwickelte Dampf besteht demnach, wie die Schichten selbst, aus 35,8 %

³⁴¹ W. HERZ, Berichte 31, 2669 (1898).

³⁴² Die Figur ist nicht die übliche (siehe OSTWALD, Lehrbuch 1, 645), sondern sie ist durch Kombination der Angaben KONOWALOWS (Wied. Ann. 14, 219) und ALEXEJEWS (Wied. Ann. 28, 305) entstanden.

Isobutylalkohol. Bei sinkender Temperatur, also sinkendem Destillationsdruck, kann sich diese Zusammensetzung in derselben Weise verschieben, wie es sich bei den in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeitspaaren, deren Dampfdruckkurve ein Maximum oder Minimum hat, ergeben hat. Bestimmteres läßt sich darüber nicht angeben.³⁴³ Das nämliche gilt von den zwei Schichten bildenden Mischungen, bei welchen der horizontale Teil der Kurve zwischen aufsteigendem Anfang und aufsteigendem Ende liegt. Sie entsprechen den stets homogenen Mischungen ohne Maximum oder Minimum in der Dampfdruckkurve.

232. Die Teildruckkurven bei Schichten bildenden Gemischen.

Die beiden Flüssigkeiten A und B sollen sich gegenseitig nur teilweise lösen, so daß Mischungen mit r bis s Molprozenten A zwei Schichten bilden. Trägt man nun die Molprocente A in den Mischungen als Abszissen, die Teildrucke als Ordinaten auf, so erhält man eine Kurve, welche vom Anfangspunkte der Koordinaten O ansteigt bis über r, wo die Schichtbildung der Mischung eintritt, dann horizontal verläuft, bis über s, wo die Mischung wieder homogen wird, und nun wieder ansteigt, bis zum Punkte a,

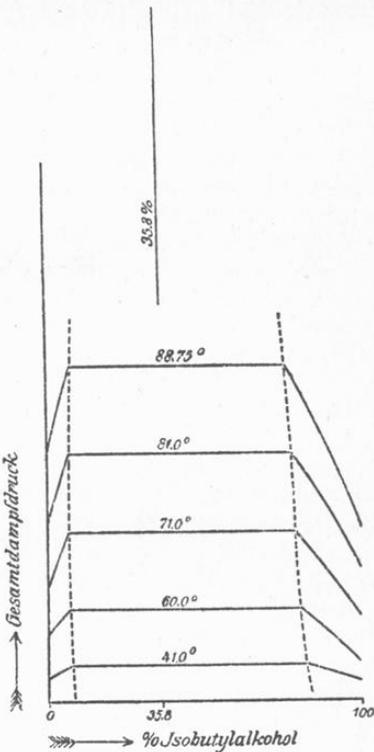


Fig. 91. Dampfdrucke von Wasser-Isobutylalkohol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen.

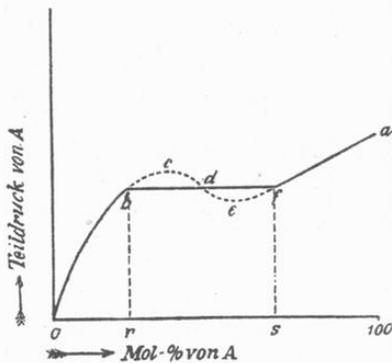


Fig. 92. Dampfdruck von A aus den Mischungen mit B.

der den Dampfdruck der reinen Komponente A angibt. Die Kurve verläuft also wie die ausgezogene Linie o b f a in Figur 92. Die Teildruckkurve für die Komponente B wird analog gestaltet sein. Ließe sich nun die Flüssigkeit B für A übersättigen, so daß etwas mehr als r Molprocente A in der Mischung wären, so würde die Kurve o b in der Richtung nach c über die Horizontale b f emporsteigen, wie es die punktierte Fortsetzung von o b andeutet. Ebenso würde sich a f unter die Horizontale nach e fortsetzen lassen, wenn sich A für B übersättigen ließe, die Mischung also mit

³⁴³ Vgl. W. OSTWALD, Lehrbuch ², 693.

etwas weniger als s Molprozenten A noch homogen bleibe. Ließen sich die Übersättigungen so weit treiben, daß die Mischungen von beiden Seiten kommend schließlich identisch würden, so müßten sich die Dampfdruckkurven $o b c$ und $a f e$ irgendwo treffen, sich zu einem Kurvenzuge zusammenschließen, etwa wie es die punktierte Linie $b c d e f$ angibt.

Die Gestalt dieser Linie nebst ihrer Änderung durch die Annahme von Überschreitungserscheinungen erinnert sofort an die Isothermen des Kohlendioxydes, Fig. 30, S. 175, welche sich auf die isotherme Überführung des gasförmigen Kohlendioxydes in das flüssige durch Änderung des Volumens beziehen. Dem gasförmigen Kohlendioxyd entsprechen die homogenen Gemische mit s bis 100 Molprozenten A, dem flüssigen die ebenfalls homogenen Gemische mit 0 bis r Molprozenten A, dem zweiphasigen Kohlendioxyd, flüssig neben dampfförmig, entspricht die zweiphasige, geschichtete Mischung mit r bis s Molprozenten A. Bei der kritischen Verdampfungstemperatur des Kohlendioxydes, $30,9^\circ$, und bei der kritischen Lösungstemperatur der Mischung A B verschwinden die zweiphasigen Systeme. Die Analogie erstreckt sich auch auf die Möglichkeit der Konzentrationsänderung der einzelnen Phasen.

Der Verlauf der Kurve ist insofern interessant, als der Teildruck von A aus den Mischungen unter Umständen mit steigender Konzentration von A abnehmen muß; denn ist die Konzentration etwas größer als r , so liegt der Teildruck auf dem Kurvenstücke $b c$, ist aber die Konzentration etwas kleiner als s , so liegt der Teildruck auf dem Kurvenstücke $f e$, also entspricht der größeren Konzentration von A auch der kleinere Teildruck. Da, wenn auch sehr kleine, Überschreitungen der Konzentration über r hinaus oder unter s hinab, keineswegs für unmöglich gehalten werden dürfen, so darf auch die Möglichkeit nicht geleugnet werden, daß der Teildruck eines Stoffes aus einer Mischung größer werden kann, wenn seine Konzentration kleiner wird. Die Punkte $b c d e f$ können ja sehr nahe zusammenrücken.

Es darf bei der Beurteilung dieser Möglichkeit nicht übersehen werden, daß es sich hier nicht lediglich um die Änderung der Konzentration von A handelt, sondern daß diese Änderung der Konzentration von A begleitet wird von einer Änderung der Konzentration von B in der Mischung, und daß der Stoff B ohne Zweifel auch einen wesentlichen Anteil an der Ausbildung des Teildruckes von A nimmt. Dieser Einfluß von B superponiert sich dem Einfluß der Konzentrationsänderung von A auf die Ausbildung des Teildruckes von A in zunächst noch unbekannter Weise, so daß es auch als möglich erscheinen muß, daß als Resultat der Zunahme der Konzentration von A in der Mischung und der gleichzeitigen Abnahme der Konzentration von B eine Verminderung des Teildruckes von A in Erscheinung tritt.

233. Kinetische Vorstellungen über das Verdampfen flüchtiger Stoffe aus Gemischen. Da sich recht brauchbare kinetische Vorstellungen über die Ausbildung eines bestimmten Dampfdruckes über einer einheitlichen Flüssigkeit (siehe Seite 177) und über die Ausbildung eines bestimmten Gasdruckes über einer Gaslösung (siehe Seite 311) bei gegebener Temperatur bilden ließen, so soll jetzt auch versucht werden, analoge Vorstellungen über die Ausbildung bestimmter Teildrucke über

einer Flüssigkeit zu entwickeln, die mit einer anderen in verschiedenen Verhältnissen gemischt ist.

Bei einer einheitlichen Flüssigkeit ergibt sich, wie wir sahen, Konstanz des Dampfdruckes für gegebene Temperatur aus der Annahme, daß in der Zeiteinheit durch die Oberflächeneinheit eine bestimmte, mittlere Zahl von Molekeln ausbricht und so aus dem Flüssigkeitsverbande ausscheidend in den Dampfraum übergeht. Umgekehrt treffen Molekeln aus dem Dampfraum kommend auf die Flüssigkeitsoberfläche, ein bestimmter, von der Temperatur abhängiger Prozentsatz wird hier festgehalten und kehrt in den Flüssigkeitsverband zurück. Die Zahl der überhaupt auf die Einheit der Flüssigkeitsoberfläche auftreffenden Molekeln aber ist proportional der Konzentration der Molekeln im Dampfraum. Deshalb gibt es eine ganz bestimmte derartige Konzentration, die des gesättigten Dampfes, bei der sich der entgegengesetzt gerichtete Austausch von Molekeln durch die Flüssigkeitsoberfläche das Gleichgewicht hält.

Nun werde der bisher einheitlichen Flüssigkeit A eine zweite Flüssigkeit B beigemischt. Als idealen Grenzfall kann man annehmen, daß ein Teil der Flüssigkeit A durch den äquivalenten Teil der Flüssigkeit B in jeder Richtung vollständig ersetzt werde. Es wären für eine Anzahl Molekeln A die gleiche Anzahl Molekeln B eingetreten, indem immer eine Molekel A durch eine Molekel B in allen ihren hier in Betracht kommenden Funktionen vollständig ersetzt wird. Diese hier in Betracht kommenden Funktionen dürften in erster Linie die Raumerfüllung und die anziehenden Kräfte auf die umgebenden Molekeln sein.

Auf das Verdampfen von A, auf die Dichte des Dampfes von A über der Flüssigkeit, dürfte dieser teilweise Ersatz von Molekeln A durch Molekeln B folgenden Einfluß ausüben. Der Prozentsatz von Molekeln A, welche aus dem Dampfraume kommend, auf die Flüssigkeitsoberfläche auftreffend, von letzterer zurückgehalten werden, hat sich nicht verändert, denn die Attraktionsverhältnisse sollen ja durch den teilweisen Ersatz von A durch B nicht verändert sein. Ebenso wird das Verhältnis der Molekeln von A, welche aus der Einheit der Flüssigkeitsoberfläche hervorbrechen, zur Zahl der Molekeln A, welche in dieser Einheit überhaupt vorhanden sind, nicht geändert werden. Nun ist aber die Zahl der Molekeln von A in der Flüssigkeitsoberfläche in demselben Verhältnis verringert, in dem Molekeln A durch B ersetzt sind, deshalb wird die in der Zeiteinheit durch die Oberflächeneinheit verdampfende Zahl Molekeln A dem Molprozentgehalt von A in der Mischung von A und B proportional rein. Um Gleichgewicht, konstanten Dampfdruck, herzustellen, muß deshalb auch die Zahl der auf die Flächeneinheit in der Zeiteinheit auftreffenden Molekeln A, und damit die proportionale Dampfkonzentration, im selben Verhältnis zurückgehen. Wir haben damit den Satz:

„Bei gegebener Temperatur ist die Dampfkonzentration oder der Teildruck p_a von A über einer Mischung von A mit B der molekularprozentischen Konzentration a von A in der Mischung proportional“.

Es ist also, wenn P_A der Dampfdruck der reinen Flüssigkeit A ist

$$p_a = \frac{a}{100} \cdot P_A.$$

Dieser Fall ist (siehe Seite 336) in der Tat bei einer Anzahl von Flüssigkeitspaaren realisiert.³⁴⁴ Bei der graphischen Darstellung mit a , der molekularprozentischen Konzentration von A in der flüssigen Mischung, als Abszisse, und p_a , dem Teildruck von A als Ordinate, ergibt sich die Teildruckkurve als gerade Linie, die den Anfangspunkt der Koordinaten mit dem Dampfdruckpunkt der reinen Flüssigkeit verbindet.

Nun wird aber der ideale Grenzfall, daß eine Molekel von B eine Molekel von A in jeder in Betracht kommenden Richtung³⁴⁵ vollständig vertritt, in der Mehrzahl der Fälle nicht vorliegen. So wird im allgemeinen eine Molekel von B auf ihre Umgebung, also auch auf verdampfende Molekeln von A, mit anderen Anziehungskräften einwirken als eine Molekel von A. Um diese Verhältnisse durch eine Formel zum Ausdruck zu bringen, kann man zunächst die einfache Annahme machen, daß bei gegebener Temperatur die mittlere Tension der Molekel A aus der reinen Flüssigkeit A gleich P_A sei, aus der reinen Flüssigkeit B aber infolge der geänderten Anziehungskräfte gleich $k_1 \cdot P_A$, und daß sich schließlich die Tension aus Mischungen von A und B proportional der molekularprozentischen Zusammensetzung ändert, so daß der Partialdruck von A aus der Mischung wäre

$$p_a = \frac{P_A}{100} \cdot a \cdot \frac{a + k_1(100-a)}{100},$$

wenn, wie oben, a den Molprozentgehalt der Mischung an A bedeutet und k_1 eine Konstante ist.

Diese Formel ergäbe für den Teildruck Kurven, in denen Wendepunkte nicht vorkommen. Es ist aber weiter anzunehmen — und viele Tatsachen sprechen für die Notwendigkeit dieser Annahme —, daß die Molekeln von A ihre Anziehungskräfte nicht einfach proportional ihrer molekularen Konzentration ausüben, sondern daß die spezifischen Anziehungskräfte von A modifiziert werden durch den Zusatz des Stoffes B. Macht man die nächstliegende Annahme, daß diese Modifizierung proportional verläuft dem molekularprozentischen Zusatz von B, so ist in dem Ausdruck $\frac{a + k_1(100-a)}{100}$ für das alleinstehende a zu setzen $a [1 + k_2(100-a)]$, worin k_2 eine Konstante ist. Analog werden die spezifischen Anziehungskräfte der Molekeln von B modifiziert werden durch Zusatz von A. Nimmt man auch hier die Wirkung proportional der molekularprozentischen Konzentration von A an, so ist für $(100-a)$ in obigen Ausdruck einzusetzen $(100-a) \cdot (1 + k_3 a)$, worin k_3 eine fernere Konstante ist.

Die Formel

$$p_a = \frac{P_A}{100} \cdot a \cdot \frac{a + k_1(100-a)}{100}$$

geht dann über in

$$p_a = \frac{P_A}{100} \cdot a \cdot \frac{a[1 + k_2(100-a)] + k_1(100-a)(1 + k_3 a)}{100}$$

oder ausmultipliziert

$$p_a = \frac{P_A}{100} \cdot a \cdot \frac{a + (k_2 + k_1 k_3) \cdot a(100-a) + k_1(100-a)}{100}.$$

³⁴⁴ Siehe auch PH. KOHNSTAMM, Z. f. physik. Ch. 36, 53 (1901).

³⁴⁵ Nicht in Betracht kommende Richtungen sind z. B. die Farbe, die chemische Konstitution u. s. w.

Wird hierin $k_1 = K$ und $k_2 + k_1 k_3 = k$ gesetzt, so wird

$$p_a = \frac{P_A}{100} \cdot \frac{a}{100} \cdot [a + K(100 - a) + ka(100 - a)].$$

Es bliebe nun noch zu beachten, daß in dieser Formel nur die Verhältnisse der verschiedenen Molekularattraktionen der Molekeln A und B berücksichtigt sind, noch nicht aber die verschiedene Raumerfüllung. Vertritt eine Molekel von B in der Mischung dem Raume nach nicht eine Molekel von A, sondern x Molekeln, so verhält sich die Anzahl der Molekeln von A in der Einheit der Flüssigkeitsoberfläche bei der reinen Flüssigkeit A zu der bei der Mischung mit a Molprozenten A anders wie 100 zu a , und deshalb wird auch der Dampfdruck anders als dem Molverhältnis entsprechend geändert werden. Dieser Einfluß soll aber hier nicht in Rechnung gezogen werden, zumal es scheint, daß er durch zweckmäßige Wahl der Konstanten K und k in obiger Formel schon eine gewisse Berücksichtigung erfährt.

Es soll jetzt vielmehr dazu übergegangen werden, die Kurven zu studieren, welche für den Teildruck p zustande kommen, wenn in die Formel

$$p_a = \frac{P_A}{100} \cdot \frac{a}{100} \cdot [a + K(100 - a) + ka(100 - a)]$$

für K und k verschiedene Werte eingesetzt werden.

In dem idealen Grenzfall, wo eine Molekel von A durch eine Molekel von B in der Mischung vollständig vertreten wird, ist $K = 1$ und $k = 0$, also $p_a = \frac{P_A}{100} \cdot a$. Bei der graphischen Darstellung erhält man die

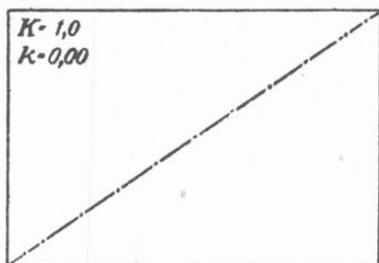


Fig. 93.

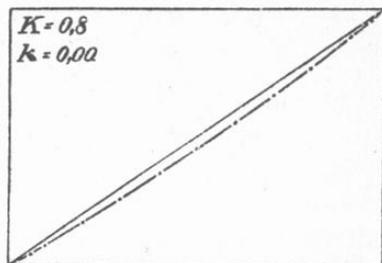


Fig. 94.

Teildampfdruckkurven.

gerade Linie der Figur 93, worin wie immer die Molprocente der Mischung an A als Abszissen, die Teildrucke als Ordinaten aufgetragen sind. Dieser Fall ist, wie schon erwähnt, bei verschiedenen Flüssigkeitspaaren realisiert.

Behält man nun weiter zunächst $k = 0$ bei und ändert nur K , so erhält man, wenn $K < 1$ ist, regelmäßig nach unten gekrümmte Teildruckkurven, wie deren eine in Figur 94 dargestellt ist. Ebenso gibt der Fall $k = 0$, aber $K > 1$ regelmäßig nach oben gekrümmte Kurven, Figur 95. Aber es ist zu bemerken, daß diese regelmäßig gekrümmten Teildruckkurven überhaupt nicht vorzukommen scheinen, indem sich die oberen Enden der Kurven, wie die früheren Figuren 83 und 87 zeigen, der geraden Linie mehr anzuschmiegen pflegen. Wächst K über 2 hinaus,

so ergeben sich Teildruckkurven mit einem Maximum, wie es Figur 96 zeigt. Hier würde der Teildruck von A durch Zusatz von B ver-

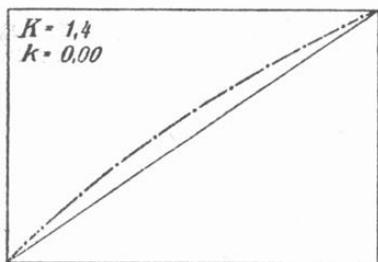


Fig. 95.

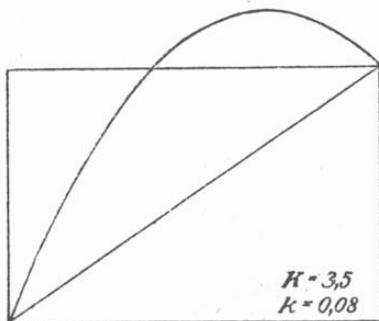


Fig. 96.

Teildampfdruckkurven.

größert werden, die Lösung von wenig B in viel A würde sich sofort trennen in eine Lösung von mehr B in A und den überschießenden Anteil von A. Bei flüssigen Mischungen ist dieser Fall noch nicht beobachtet, da Übersättigungen hier nicht realisierbar sind, bei kristallisierten Mischungen jedoch ist dieser Verlauf der Kurve zur Beobachtung gelangt, sie entspricht der Kurve des Naphtoles aus Naphtol-Naphtalinmischen.³⁴⁶

Bleibt weiterhin $K=1$, während k größer oder kleiner als Null gesetzt wird, so erhält man wesentlich nach oben oder unten gekrümmte Teildruckkurven von A, in welchen sich der Anfang der Geraden mehr

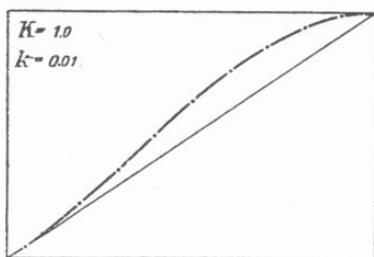


Fig. 97.

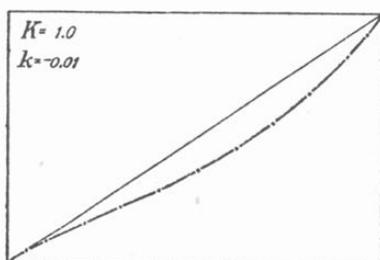


Fig. 98.

Teildampfdruckkurven.

anschmiegt als das Ende — Fälle, die bisher noch nicht beobachtet sind. Solche Kurven sind in Figur 97 und 98 dargestellt.

Die weitaus am häufigsten vorkommenden Fälle, daß sich der Anfang der Kurve mehr oder weniger weit von der geraden Linie entfernt, während sich das Ende ihr mehr oder weniger anschmiegt, lassen sich nun darstellen dadurch, daß man $K > 1$ und $k < 0$, oder umgekehrt $K < 1$ und $k > 0$ macht. So entstehende Kurven sind in den Figuren 99 bis 102 dargestellt. Die beiden ersten Figuren entsprechen etwa den Teildrucken der Mischung Chloroform-Aceton, Figur 87, Seite 351, während

³⁴⁶ Siehe F. W. KÜSTER, Z. f. physik. Chem. 17, 365 (1897); F. W. KÜSTER und G. DAHMER, ebenda 51, 236 (1905).

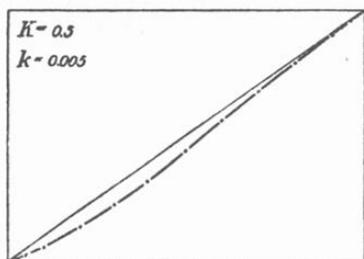


Fig. 99.

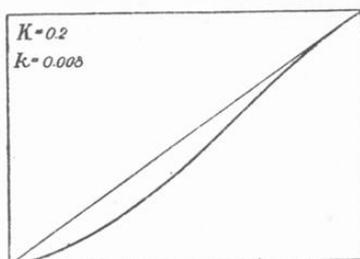


Fig. 100.

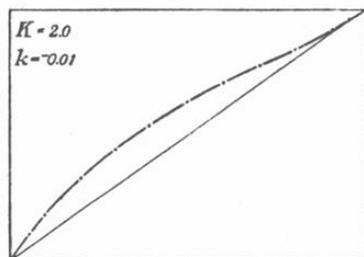


Fig. 101.

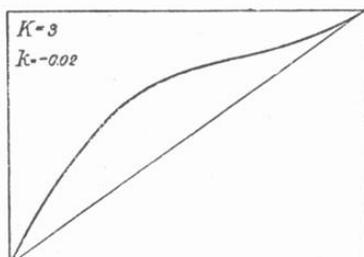


Fig. 102.

Teildampfdruckkurven.

die Figuren 101 und 102 sich bei den Mischungen Essigsäure-Toluol und Aceton-Schwefelkohlenstoff, Figuren 83 und 86 auf Seite 346 u. 350, finden.

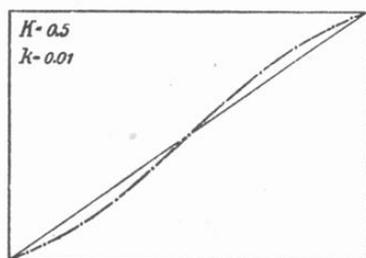


Fig. 103.

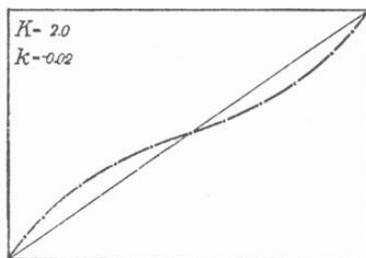
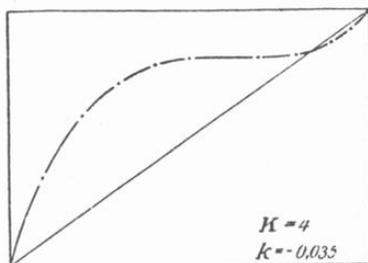


Fig. 104.

Teildampfdruckkurven.

Wie Fig. 103 zeigt, erhält man, wenn $K < 1$ und $k > 0,0$ ist, bei zweckmäßiger Festsetzung der Konstanten Kurven, die anfangs nach oben gebogen unterhalb, schließlich nach unten gebogen oberhalb der Geraden liegen. Der entgegengesetzte, in Fig. 104 dargestellte Typus ist z. B. bei Pyridin in Wasser (siehe Fig. 88, Seite 353) beobachtet worden, während das Verhalten von Wasser in Pyridin (vergleiche ebenda) durch Fig. 105 repräsentiert wird.

Die beiden letzten Figuren 106 und 107 zeigen schließlich Kurven, wie sie für die Teildrucke sich nur

Fig. 105.
Teildampfdruckkurven.

beschränkt mischender Flüssigkeiten anzunehmen sind (vergl. Figur 92 auf Seite 359). —

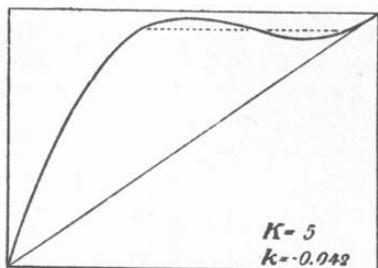


Fig. 106.

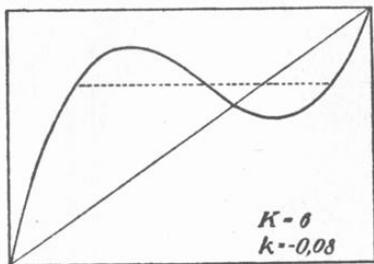


Fig. 107.

Teildampfdruckkurven.

Wie weit die aus den einfachsten Voraussetzungen hergeleitete Formel

$$p_a = \frac{P_A}{100} \cdot \frac{a}{100} \cdot [a + K(100-a) + k a(100-a)]$$

sich schon den Beobachtungen anschließt, mag an zwei Beispielen gezeigt werden, bei welchen die gemessenen Teildruckkurven ganz besonders weit von der Geraden abweichen, indem die eine stark nach oben, die andere stark nach unten gekrümmt ist. Das eine Beispiel betrifft den Teildruck des Schwefelkohlenstoffs aus der Mischung mit Aceton, das andere den Teildruck des Chloroforms aus der Mischung mit Aceton. Die Kurven sind in Figur 86 und Figur 87 dargestellt worden (S. 350 u. 351).

a Mol-% CS ₂	p _a , Teildruck des CS ₂	
	gefunden.	ber. K = 3,4; k = -0,023
0	0	0
10	32	30
20	53	51
30	66	66
40	74	75
50	79	81
60	84	84
70	87	87
80	92	89
90	94	93
100	100	100.

a Mol-% CHCl ₃	p _a , Teildruck des CHCl ₃	
	gefunden.	ber. K = 0,4; k = 0,004
0	0,0	0,0
10	5,6	5,0
20	11,8	11,7
30	19,5	19,9
40	28,2	29,4
50	38,2	40,0
60	49,7	51,4
70	63,1	63,3
80	76,4	75,5
90	89,2	87,8
100	100,0	100,0.

Wie man sieht, gibt die einfache Formel die Messungsergebnisse, die übrigens aus den Figuren³⁴⁷ entnommen wurden, recht gut wieder, die noch vorhandenen Abweichungen deuten darauf hin, daß die Teildrucke weniger einfache Funktionen der Zusammensetzung der Mischungen sind, als angenommen wurde. Auch wurden ja in der Formel, wie erwähnt, die Fragen des räumlichen Ersatzes der verschiedenen Molekelarten absichtlich nicht berücksichtigt.

234. Lösungen von Kristallen in Flüssigkeiten. Allgemeines.

Bringt man kristallisierte Stoffe mit Flüssigkeiten in Berührung, so bildet im allgemeinen ein Teil der ersteren mit der letzteren eine homogene, flüssige Mischung, eine Lösung, während der Kristall umgekehrt eine nachweisbare Menge der Flüssigkeit nicht aufzunehmen vermag. Diese Tatsache ist in Übereinstimmung mit den landläufigen, auch hier zweckmäßigen Vorstellungen von dem molekularen Aufbau der Flüssigkeiten und der kristallisierten Stoffe: die Molekeln der Flüssigkeiten wahren gegeneinander — gerade so wie die der Gase bei gegebenen Bedingungen — zwar einen gleichbleibenden, mittleren Abstand, aber die Einzelabstände sind ununterbrochen veränderlich, die einzelnen Molekeln, durch nichts an bestimmten Orten festgehalten, verändern ununterbrochen die Stellung gegeneinander, deshalb können auch Molekeln anderer Art in das System eindringen. Die Molekeln der Kristalle aber sind durch bestimmte Kräfte an bestimmte mittlere Lagen gebunden, so daß Molekeln anderer Art in das System nicht eindringen können, ebensowenig wie die Kristallmolekeln im allgemeinen nicht ihre Plätze zu tauschen vermögen.

Verständlicherweise anders als die gewöhnlichen, starren Kristalle verhalten sich die flüssigen Kristalle, in welche infolge der leichten Verschiebbarkeit der Molekeln gegeneinander auch fremde Molekeln einzudringen vermögen. Entsprechend dieser Vorstellung besitzen die flüssigen Kristalle ein ziemlich beträchtliches Lösungsvermögen für fremde Stoffe.³⁴⁸

Die amorphen starren (festen) Stoffe schließen sich hinsichtlich ihres Lösungsvermögens für andere Stoffe ganz an die Flüssigkeiten an. Daraus, daß die amorphen, starren Stoffe ein großes Lösungsvermögen für allerlei Fremdkörper haben, erklärt sich die jedem Chemiker geläufige große Schwierigkeit ihrer Reindarstellung. Diese Schwierigkeit ist in der Regel so groß, daß sie überhaupt nicht überwunden werden kann. Dieses Verhalten fremden Stoffen gegenüber ist deshalb ein weiterer Grund dafür, daß es zweckmäßig ist, die amorphen starren Stoffe nicht mit den kristallisierten Stoffen als Repräsentanten des „festen Aggregatzustandes“ zusammenzufassen, wie es früher allgemein geschah, sondern sie als Flüssigkeiten mit sehr großer innerer Reibung aufzufassen, zumal sie ja auch im Hinblick auf all ihre sonstigen Eigenschaften durch stetige Übergänge mit den gewöhnlichen, tropfbaren Flüssigkeiten untrennbar verbunden sind (vergl. Seite 23, 48 und 68).

Wenn sich ein Kristall in einer Flüssigkeit löst, so ist dies ein Vorgang, der mit dem Verdampfen des Stoffes die weitgehendsten Analogien zeigt. Bei dem Verdampfen in den leeren oder mit Gasen erfüllten

³⁴⁷ Des Originals, Z. f. physik. Ch. 35, S. 172 u. 173 (1900).

³⁴⁸ Vgl. R. SCHENCK, Die kristallinen Flüssigkeiten und flüssigen Kristalle, S. 73.

Raum gehen Anteile des Stoffes in den Gasraum über, bis in letzterem eine von der Temperatur (und dem Drucke, der „Pressung“) abhängige Konzentration erreicht ist, bis der Verdampfungsdruck dem Teildruck des Dampfes gleich geworden ist.

Ebenso gehen von dem Kristall Anteile so lange in die berührende Flüssigkeit über, bis in letzterer eine von der Temperatur (und der Pressung) abhängige Konzentration erreicht ist, bis der „Lösungsdruck“ dem „osmotischen Druck“ des Stoffes in der entstandenen Lösung gleich geworden ist.³⁴⁹

Die Analogie von Verdampfung und Lösung wird noch augenfälliger, wenn man sich den Kristall (von wahrnehmbarem Dampfdruck) und die lösende Flüssigkeit getrennt in einen abgeschlossenen, zunächst leeren Raum gebracht denkt. Wenn etwas von der Flüssigkeit verdampft, so hat das auf das Verhalten des Kristalles keinen Einfluß, da die Dampfmolekeln der Flüssigkeit nicht in den Kristall einzudringen vermögen. Der Dampf des Kristalles aber wird von der Flüssigkeit nach Maßgabe seiner Löslichkeit aufgenommen. Dadurch verdampfen immer neue Mengen des Kristalles und der Vorgang erreicht erst dann ein Ende, wenn im Dampfraum der Teildruck der vom Kristall ausgesendeten Molekeln dem Dampfdruck des Kristalles gleich ist. Dann ist auch die Konzentration der Molekeln in der Flüssigkeit eine bestimmte, der Löslichkeit des Dampfes entsprechende, und zwar genau dieselbe, als wenn die Flüssigkeit mit dem kristallisierten Stoffe durch direkte Berührung gesättigt wäre. Es ist dies notwendig nach dem Grundsatz: wenn ein System auf eine Weise im Gleichgewicht ist, so ist es auch auf jede andere Weise im Gleichgewicht.

Es ist zu beachten, wie sich hier die kristallisierte, die gasförmige und die flüssige Phase gegenseitig vertreten können. Für die Konzentration der flüssigen Lösung ist es gleichgültig, ob man mit ihr den Kristall oder die mit diesem im Gleichgewicht stehende Gasphase in Berührung bringt. Für den Teildruck des Stoffes in der Gasphase aber ist es ebenso gleichgültig, ob mit ihr der Kristall direkt oder aber die mit ihm gesättigte Lösung in Berührung steht. Man kann diese Tatsachen in den Satz zusammenfassen:

„Alle miteinander im Gleichgewicht stehende Phasen, die eine Molekelart gemeinsam haben, können einander bei beliebigen anderen Gleichgewichten vertreten, in welchen die betreffende Molekelart in Frage kommt“.

So ergeben Wasser und Eis bei Schmelztemperatur, bei welcher die kristallisierte und die flüssige Phase im Gleichgewicht sind, dieselbe Konzentration des Wasserdampfes in der gasförmigen Phase. —

Es ist also für die Konzentration der gesättigten Lösung eines kristallisierten Stoffes in einer Flüssigkeit ganz gleichgültig, ob der zu lösende Stoff mit dem Lösungsmittel direkt in Berührung steht, oder ob man an seiner Stelle seinen gesättigten Dampf verwendet. Bei der Lösung von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten ist das jedoch im allgemeinen nicht der Fall, weil der zu lösende Stoff meist auch von dem Lösungsmittel etwas aufnimmt, wodurch sein Teildruck, deshalb auch sein Lösungsdruck, seine Löslichkeit, verringert wird. Leitet man z. B. einen indifferenten Gasstrom bis zur Sättigung durch trockenes Brom und dann

³⁴⁹ Vgl. besonders W. NERNST, Z. f. physik. Ch. 4, 150 (1889).

durch Wasser, so erhalte man, wenn Flüssigkeiten überhaupt für Flüssigkeiten zu übersättigen wären, eine konzentriertere Bromlösung, als ob man das Wasser direkt mit Brom schüttelte; denn das feuchte Brom hat einen kleineren Teildruck für Brom als das reine, trockene Brom. Das zunächst überraschende Resultat ist deshalb durchaus notwendig.

235. Grenze der Löslichkeit kristallisierter Stoffe. Während sich Gase stets, Flüssigkeiten sehr häufig in allen Verhältnissen lösen oder mischen, kommt das bei kristallisierten Stoffen flüssigen Lösungsmitteln gegenüber niemals vor. Auch die „flüssigen Kristalle“ machen hier keine Ausnahme, falls nicht der zu lösende Kristall und das Lösungsmittel miteinander isomorphe flüssige Kristalle sind. In letzterem Falle kann Mischung in allen Verhältnissen eintreten, gerade wie bei den starren isomorphen Kristallen.

Sollen Angaben über die Löslichkeit von Stoffen gemacht werden, so ist zunächst exakt festzustellen, was unter „Löslichkeit“ zu verstehen ist; denn die Löslichkeit ist auf sehr vielerlei Weisen ausgedrückt worden. Vollständige Einheitlichkeit hierin ist schon deshalb nicht zu erreichen, weil für verschiedene Zwecke verschiedene Arten des Ausdrucks am vorteilhaftesten erscheinen.

Um die Zusammensetzungen von Lösungen auszudrücken, sind die folgenden Angaben am häufigsten benutzt worden:

1. der Prozentgehalt der Lösung, Gramme Gelöstes in 100 g Lösung (bei Flüssigkeitspaaren auch nach Volumprozenten, z. B. ccm Alkohol in 100 ccm wässrigen Alkohols).
2. Gramme Gelöstes auf 100 g Lösungsmittel.
3. Mole Gelöstes auf 1000 ccm Lösung (Angabe der Molekularnormalität).
4. Äquivalente Gelöstes auf 1000 ccm Lösung (Angabe der Äquivalentnormalität).
5. Mole Gelöstes auf 100 Mole Lösungsmittel.
6. Mole Gelöstes auf 100 Mole Lösung (Angabe der molekularprozentischen Zusammensetzung).
7. Mole Gelöstes auf 1 Mol Lösung (Angabe des Molenbruches).

Es erscheint zweckmäßig, die Angaben der Löslichkeit eines Stoffes nach diesen sieben Ausdrucksweisen zum Vergleich nebeneinanderzustellen.

Von kristallisiertem Borax sind in 100 g der bei 30° gesättigten Lösung 7,10 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ enthalten. Es ist nun üblich, die Löslichkeitsangaben kristallwasserhaltiger Stoffe möglichst immer auf kristallwasserfreie Substanz zu beziehen, weil sich so am bequemsten der Vergleich von Stoffen mit verschiedenem Kristallwassergehalte durchführen läßt. Obige Angabe ist deshalb dahin umzuändern, daß 100 g der bei 30° gesättigten wässrigen Lösung 3,76 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ enthalten. Die Angabe über die Zusammensetzung dieser Lösung lautet demnach in den sieben verschiedenen Ausdrucksweisen:

1. Die Lösung ist 3,76prozentig (3,76 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in 100 g Lösung).
2. Die Lösung enthält 3,90 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ auf 100 g Wasser.
3. Die Lösung enthält 0,191 Mole $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in 1000 ccm (sie ist 0,191 molekularnormal).

4. Die Lösung enthält 0,382 Äquivalente NaOH in 1000 ccm (sie ist 0,382 äquivalentnormal in der Azidimetrie).
5. Die Lösung enthält 0,348 Mole Borat auf 100 Mole Wasser.
6. Die Lösung enthält 0,346 Mole Borat auf 100 Mole Lösung (sie enthält 0,346 Molprocente Borat).
7. Die Lösung enthält 0,00346 Mole Borat auf 1 Mol Lösung (ihr Molenbruch $\frac{n}{n+N}$ ist gleich 0,00346).

236. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit kristallisierter Stoffe. Wie allgemein bekannt, ist die Löslichkeit eines kristallisierten Stoffes in einer Flüssigkeit meist in hohem Grade von der Versuchstemperatur abhängig. Und zwar nimmt die Löslichkeit in der Regel mit steigender Temperatur mehr oder weniger stark zu, während die Fälle, wo eine Temperatursteigerung den entgegengesetzten oder überhaupt kaum einen Einfluß hat, zu den immerhin seltenen Ausnahmen gehören.

Das bequemste Mittel, die Abhängigkeit der Löslichkeiten von der Temperatur darzustellen und zu übersehen, ist die graphische Darstellung. Es ist hierbei am meisten üblich, die Temperaturen als Abszissen, die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen als Ordinaten aufzutragen. Und zwar gibt die Ordinate meist an, wieviel des gelösten Stoffes von 100 g des Lösungsmittels aufgenommen worden ist. In beistehenden Figuren 108 bis 115 sind in dieser Weise die Löslichkeiten einiger wichtiger Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln zur Darstellung gebracht worden.³⁵⁰

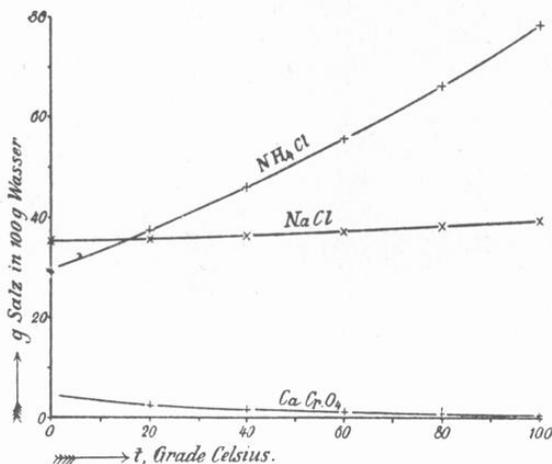


Fig. 108.
Löslichkeit von Ammoniumchlorid, Natriumchlorid
und Calciumchromat.

In der Figur 108 sind zunächst die drei sehr einfachen Löslichkeitskurven des Ammoniumchlorides, des Natriumchlorides und des Calciumchromates in bezug auf Wasser dargestellt.

Das Ammoniumchlorid zeigt das am häufigsten angetroffene Verhalten: die Löslichkeit steigt mit der Temperatur, und zwar in immer stärkerem Verhältnis, je höher die Temperatur wird; die Kurve ist nach oben konkav und erinnert an

die Dampfdruckkurven. Das Chlornatrium besitzt eine von der Temperatur nur sehr wenig abhängige Löslichkeit, die Kurve ist fast horizontal und fast geradlinig. Die Löslichkeit des Calciumchromates endlich wird

³⁵⁰ Z. T. nach MEYERHOFFER in den physikalisch-chemischen Tabellen, wo noch viele interessante Beispiele zu finden sind.

mit steigender Temperatur immer kleiner, so daß sie bei 100° nur noch etwa $\frac{1}{10}$ so groß ist als bei 0° . Anfangs ist der Löslichkeitsabfall bei steigender Temperatur größer als weiterhin, so daß auch diese Kurve nach oben schwach konkav ist.

Das Calciumchromat kann sogleich noch weiter betrachtet werden als sehr lehrreiches Beispiel dafür, daß Stoffe, die sich durch verschiedenen Kristallwassergehalt oder, bei gleicher Zusammensetzung, durch die Kristallisation unterscheiden, durchaus verschiedene Stoffe, verschiedene Phasen, sind, und dementsprechend auch durchaus verschiedene Löslichkeitsverhältnisse besitzen. Das Calciumchromat ist nämlich bekannt³⁵¹

1. als das wasserfreie Salz CaCrO_4 ;
2. als das Halbhydrat $\text{CaCrO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$;
3. als das Monohydrat $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
4. als das monokline α -Dihydrat $\text{CaCrO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;
5. als das rhombische β -Dihydrat $\text{CaCrO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

In der Figur 109 sind die Löslichkeitsverhältnisse dieser fünf verschiedenen Stoffe wiedergegeben. Bei dem β -Dihydrat steigt die Löslichkeit mit der Temperatur, bei den vier anderen Salzen aber ist das Umgekehrte der Fall. Die Dihydrate zeigen nach oben konvexe Kurven, die der anderen sind nach oben konkav. Die gesättigten Lösungen der wasserhaltigen Salze sind für das wasserfreie Salz übersättigt, sie können zerfallen in letzteres und seine gesättigte Lösung. Deshalb sind diese labilen Gleichgewichte

entsprechenden Kurven punktiert gezeichnet, die Kurve des anhydrischen Salzes aber ist ausgezogen, da sie ein stabiles Gleichgewicht wiedergibt.

Wie aus der Figur ersichtlich, ist die Löslichkeit des α -Dihydrates etwa viermal so groß, die des Monohydrates dreimal so groß, und die des Halbhydrates $1\frac{1}{2}$ mal so groß als die des wasserfreien Salzes. Es ist deshalb nicht ausreichend, bei der Angabe der Löslichkeit schlecht hin vom „Calciumchromat“ zu sprechen, da nach dem herrschenden Sprachgebrauch hierunter gerade so gut das wasserfreie Salz, wie auch jedes der Hydrate verstanden sein könnte. Es muß vielmehr bei allen Verbindungen, die in verschiedener Form kristallisieren oder verschiedene Mengen Kristallwasser binden können, präzise angegeben werden, welche Form, welcher Stoff gemeint ist. Leider fehlt diese notwendige Angabe sehr häufig.

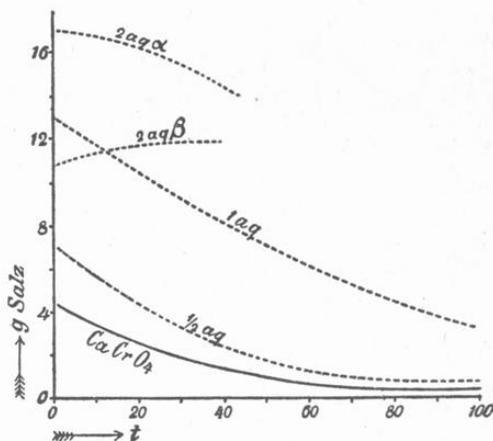


Fig. 109.
Löslichkeit der verschiedenen Hydrate des Calciumchromates.

³⁵¹ MYLIUS und v. WROCHEM, Berl. Ber. 33, 3689 (1900).

Das Vorzeichen der Löslichkeitsänderung mit steigender Temperatur kann sich auch geradezu umkehren. Beispiele hierfür bietet die Figur 110, welche in sehr anschaulicher Weise die Löslichkeitsverhältnisse der fettsauren Calciumsalze wiedergibt.³⁵² Hier zeigen das Acetat $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; das Propioat $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$; das Butyrat $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$; das Valerat $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; das Isovalerat $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und das Capronat

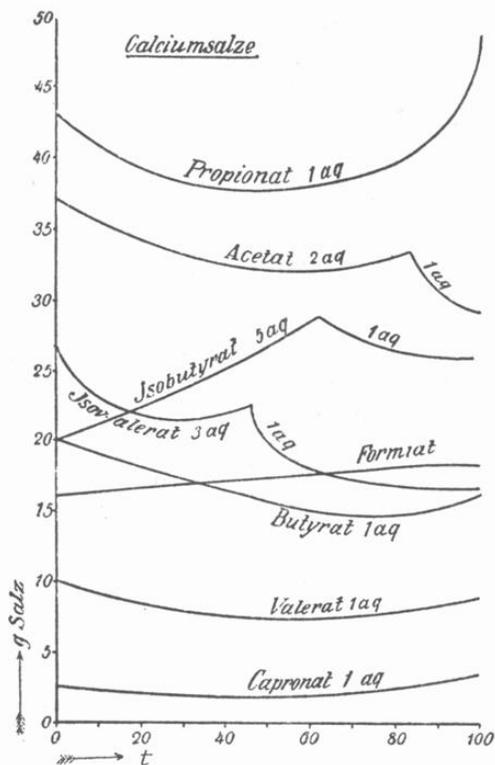


Fig. 110.
Löslichkeit verschiedener Calciumsalze.

eines bestimmten Stoffes darstellen. Es ist dies ein bestimmter Fall des allgemeinen Gesetzes, daß sich die Eigenschaften (also auch die Löslichkeit) jedes Stoffes stetig ändern, wenn sich die äußeren Bedingungen (hier die Temperatur) stetig ändern. Da, wo in Löslichkeitskurven Unstetigkeiten, Knicke, plötzliche Richtungsänderungen, auftreten, wie bei dem Acetat, Isobutyrat und Isovalerat der Figur 110, sind dies nur scheinbare Unstetigkeiten, indem in diesen Punkten der bislang betrachtete Stoff gänzlich verschwindet durch Umwandlung in einen anderen. Die Knicke sind Umwandlungspunkte, die scheinbar unstetige Kurve setzt sich tatsächlich aus mehreren durchaus stetigen Kurventeilen zusammen.

Es ist häufig möglich, die Kurventeile infolge von Überschreitungserscheinungen über den Schnittpunkt hinaus zu verfolgen. Ein

und das Capronat $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Minima der Löslichkeit zwischen 0 und 100°, nicht aber das Formiat $\text{Ca}(\text{CHO}_2)_2$; das Acetat $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$; die

Isobutyrate $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und das Isovalerat $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Daß auch Maxima der Löslichkeit vorkommen, ist aus der Figur 112 zu ersehen. Hier weist die Löslichkeitskurve des Gipses, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei etwa 40° ein Maximum der Löslichkeit mit 0,2113 g CaSO_4 in 100 g Wasser auf.

237. Zusammengesetzte Löslichkeitskurven. Wie die vorstehend mitgeteilten Figuren zeigen, sind die Löslichkeitskurven ausnahmslos stetig verlaufende Linien, so lange sie die Löslichkeit

³⁵² Nach LUMSDEN, Chem. Soc. 81, 361 (1902).

solcher, durch die Häufigkeit der Behandlung und die Häufigkeit des Mißverstehens der an sich so einfachen Erscheinungen förmlich berühmt gewordener Fall ist in Figur 111 dargestellt, welche die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Hydrate des Natriumsulfates wiedergibt. Hier sind das anhydrische Salz Na_2SO_4 , das Heptahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und das Dekahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper, das heißt als sich lösende Körper, behandelt. Das anhydrische Salz und das Dekahydrat haben den Umwandlungspunkt $32,382^\circ$, das anhydrische Salz und das Heptahydrat haben den Umwandlungspunkt $24,4^\circ$. Die auf labile Gleichgewichte bezüglichen Kurven und Kurventeile sind wieder punktiert gezeichnet. Aus der Figur ergibt sich evident, daß der Knickpunkt der ausgezogenen Kurve, welche die Konzentrationen aller gesättigten, aber für keinen der drei Stoffe übersättigten Lösungen wiedergibt, nichts ist als der Schnittpunkt zweier Kurven, die sich auf zwei verschiedene Bodenkörper beziehen. Man begegnet häufig, auch in vielgebrauchten Lehrbüchern, der Annahme, der Knick in der Kurve sei die Folge von Änderungen, welche die in Lösung vorhandenen Stoffe erlitten. Diese Annahme ist jedoch durchaus unberechtigt, weil die Erscheinung einerseits genügend erklärt wird durch die nachweisbare Umwandlung des Bodenkörpers in dem fraglichen Punkte, und weil andererseits die Eigenschaften der Lösung (Dichte, Lichtbrechung, Leitfähigkeit u. s. w.) in bezug auf ihre Konzentration an dieser Stelle keine Unstetigkeit aufweisen.

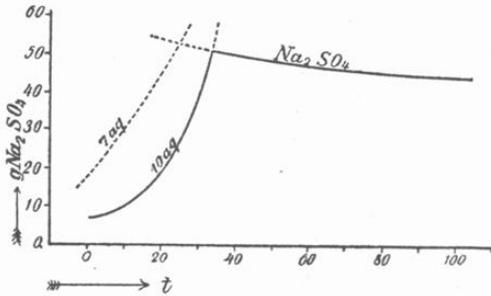


Fig. 111.
Löslichkeit von Natriumsulfat.

Es ist wohl kaum nötig, darauf hinzuweisen, daß das anhydrische Natriumsulfat und das Dekahydrat im Umwandlungspunkt gleiche Löslichkeit besitzen müssen, 49,6 g Na_2SO_4 in 100 g Wasser; es folgt dies aus dem oft angewendeten Satze: „Wenn zwei Phasen auf eine Weise im Gleichgewicht sind, so müssen sie auch auf jede andere Weise im Gleichgewicht sein“.

Ebenso selbstverständlich ist es, daß zwei im Verhältnis der Polymorphie stehende Stoffe, wie z. B. rhombischer und monokliner Schwefel, beim Umwandlungspunkt gleiche Löslichkeit haben müssen, daß aber außerhalb der Umwandlungstemperatur die unbeständige Form die löslichere sein muß, gerade so, wie sie den höheren Dampfdruck hat (S. 211).

Von der Tatsache, daß Löslichkeitslinien da Knicke zeigen, wo Umwandlungen des Bodenkörpers erfolgen — seien es nun polymorphe Umwandlungen, Änderungen des Kristallwassergehaltes oder sonstige, chemisch tiefer greifende Umwandlungen —, macht man mit großem Vorteil Gebrauch, um Umwandlungen zu konstatieren und Umwandlungspunkte aufzusuchen. Man bestimmt die Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen, verbindet die gefundenen Punkte sachgemäß und sieht zu, ob und wo der so entstandene Kurvenzug Knicke erkennen läßt.

Einen anderen wichtigen und oft mißverstandenen Fall einer zusammengesetzten Löslichkeitskurve gibt die Figur 112 wieder.

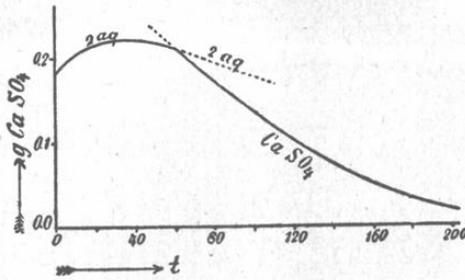


Fig. 112.
Löslichkeit von Calciumsulfat.

sind Gips und Anhydrit miteinander im Gleichgewicht, ihre gesättigten Lösungen enthalten 0,200 g CaSO_4 in 100 g Wasser.

Die Figur 113, die Löslichkeitsverhältnisse des Natriumcarbonates darstellend, zeigt eine stabile (ausgezogene) Löslichkeitskurve mit zwei Knicken, einem sehr stumpfen, leicht zu übersehenden, und einem sehr scharf ausgeprägten. Der erste entspricht dem Umwandlungspunkt von Dekahydrat (Soda) und Heptahydrat β bei $31,85^\circ$, der zweite dem Umwandlungspunkt von Heptahydrat β und Monohydrat bei $35,1^\circ$. Außer dem hier erwähnten, rhombisch kristallisierenden Heptahydrat β gibt es noch ein bedeutend löslicheres hexagonal (rhomboedrisch) kristallisierendes Heptahydrat α .

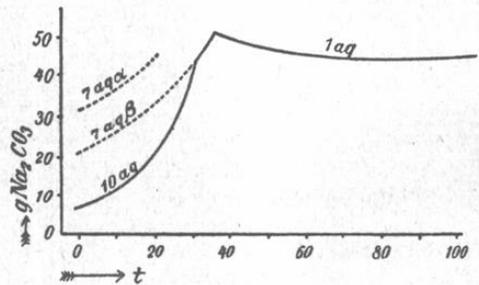


Fig. 113.
Löslichkeit von Natriumcarbonat.

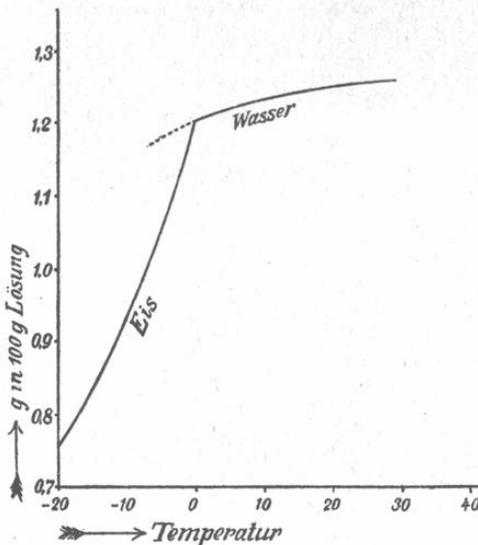


Fig. 114.
Löslichkeiten von Eis und Wasser in Äther.

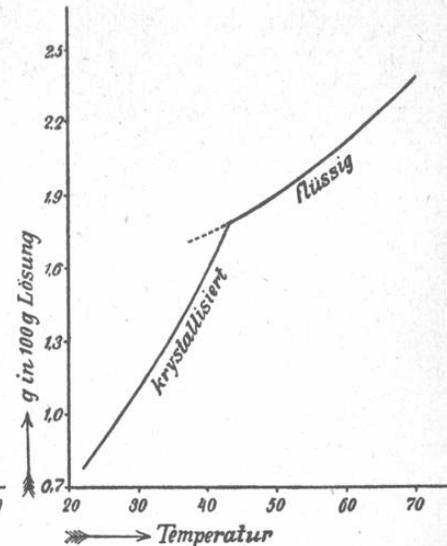


Fig. 115.
Löslichkeit von p-Toluidin in Wasser.

Schließlich mag noch darauf hingewiesen werden, daß ein kristallisierter Stoff und seine Schmelze bei Schmelztemperatur gleiche Löslichkeit haben, daß aber die unterkühlte Schmelze löslicher ist als der Kristall gleicher Temperatur. Diese Verhältnisse ergeben sich als notwendig aus den früher besprochenen Dampfdrucken dieser Phasen (vergl. Seite 194). Die Löslichkeitskurven des Kristalles und seiner Schmelze treffen deshalb bei der Schmelztemperatur im Winkel zusammen. In den Figuren 114 und 115 sind die Löslichkeiten von Eis und Wasser in Äther und von p-Toluidin kristallisiert und flüssig in Wasser dargestellt.³⁵³ Die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeiten ist durch die punktierten Kurvenstücke dargestellt. Auffallend ist, daß der Temperatureinfluß auf die Löslichkeit von Wasser nur klein, auf die von Eis aber sehr groß ist. Beim flüssigen und kristallisierten p-Toluidin ist der Unterschied bei weitem nicht so groß.

238. Lösungswärme und Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur. Wenn eine Lösung gesättigt ist, das heißt, wenn die flüssige Phase bei der gegebenen Temperatur mit der kristallisierten Phase im Gleichgewicht ist, so wird dieses Gleichgewicht im allgemeinen gestört werden dadurch, daß Wärme zugeführt oder entzogen wird. Durch Wärmezuführung wird die Temperatur stets erhöht, gleichzeitig kann die Lösung ungesättigt werden, so daß neue Stoffmengen zur Wiederherstellung des gestörten Gleichgewichtes in Lösung gehen — der häufigere Fall der Löslichkeitszunahme mit steigender Temperatur —, es kann aber auch die Lösung übersättigt werden, so daß sich das Gleichgewicht durch Ausscheidung von Bodenkörper wieder einstellt — der seltenere Fall der Löslichkeitsabnahme mit steigender Temperatur.

Entsprechend ist auch der Lösungsvorgang im allgemeinen mit einer Wärmeänderung verbunden; die Auflösung kann Wärme verbrauchen, sie kann aber auch Wärme liefern. Daß nun ein Zusammenhang zwischen dieser Wärmeänderung oder Wärmetönung und der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur bestehen muß, läßt sich ohne weiteres einsehen, wenn wir uns des Satzes von der Wirkung eines Zwanges auf ein Gleichgewicht erinnern. Dieser schon mehrfach herangezogene Satz (Seite 214) sagte aus, daß sich bei Ausübung eines störenden Zwanges auf ein Gleichgewicht von den möglichen Begleiterscheinungen stets diejenigen einstellen, die sich diesem Zwange widersetzen, die einen Teil des Zwanges in sich aufnehmen, verbrauchen. Wenn also das Löslichkeitsgleichgewicht durch Wärmezufuhr (Temperaturerhöhung) gestört wird, so tritt die Konzentrationsänderung als Begleiterscheinung auf, welche die zugeführte Wärme zum Teil verbraucht. Demnach wird bei steigender Temperatur die Konzentration größer werden, wenn die Konzentrationsvergrößerung Wärme verbraucht; die Konzentration wird aber kleiner, wenn die Konzentrationsverringering Wärme verbraucht. Diese Forderung der Theorie ist durch sehr zahlreiche Beobachtungen bestätigt worden.³⁵⁴ So ist z. B. die Lösungswärme des Calciumhydroxydes in

³⁵³ Nach J. WALKER, Z. f. physik. Ch. 5, 196 (1890).

³⁵⁴ Z. B. LE CHATELIER, Arch. néerl. 20, 53 (1886); J. H. VAN'T HOFF, C. R. 100, 441 (1885).

Wasser nach BERTHELOT positiv; die Konzentrationsverringering verbraucht Wärme, und dementsprechend verringert sich die Konzentration der gesättigten Lösung, wenn Wärme zugeführt, die Temperatur gesteigert wird. Übrigens fällt auch bei allen Gasen die Löslichkeit mit der Temperatur, da sich alle Gase unter Wärmebildung lösen.

Und doch schien es Ausnahmen von diesem Satze zu geben. So besitzt das Calciumisobutytrat, wie aus Figur 110 zu ersehen, als Penta-hydrat eine mit der Temperatur steigende Löslichkeit, so daß man dementsprechend erwarten sollte, daß sich das Salz unter Wärmeverbrauch löst. Im Gegensatz hierzu wurde aber Wärmebildung beim Auflösen des Salzes beobachtet.³⁵⁵ Es stellte sich jedoch heraus, daß dieser Gegensatz nur scheinbar vorhanden ist.³⁵⁶ Wenn man nämlich das Calciumisobutytrat in reinem Wasser bis zur Sättigung löst, so findet in der Tat Wärmebildung statt, löst man aber das Salz in einer noch nicht ganz gesättigten Lösung bis zur Sättigung, so findet Wärmeverbrauch statt. Aber nur letzteres kommt augenscheinlich in Betracht. Nicht die Wärmetönung des ganzen Lösungsvorganges von der Konzentration Null bis zur Sättigung ist das Ausschlaggebende, sondern die Wärmetönung der Konzentrationsänderung, die „Lösungswärme in der gesättigten Lösung“, die „letzte“ Lösungswärme, wie es OSTWALD treffend nennt. Es kommt aber sehr häufig vor, daß die Lösungswärme von Stoffen nicht nur den Betrag, sondern sogar das Vorzeichen mit der Annäherung an den Sättigungspunkt ändert.³⁵⁷

239. Der Temperatureinfluß auf die Löslichkeit der gasförmigen und der kristallisierten Stoffe. Während die Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten ganz allgemein mit steigender Temperatur stark, oft sehr stark, abnimmt, trafen wir bei den kristallisierten Stoffen die Regel, daß ihre Löslichkeit in Flüssigkeiten mit steigender Temperatur meist stark, oft sehr stark, zunimmt. Jedoch darf hieraus noch kein gegensätzliches Verhalten der Kristalle gegen die Gase bezüglich der Löslichkeit hergeleitet werden, denn es ist hierbei — worauf schon bei der Besprechung der Löslichkeit von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten hingewiesen wurde — ganz außer acht gelassen, daß die Löslichkeit der Gase auch bei verschiedenen Temperaturen auf konstanten Teildruck der letzteren bezogen zu werden pflegt, während die kristallisierten Stoffe bei steigender Temperatur wachsenden Teildruck, also auch wachsende wirksame Konzentration besitzen. Will man deshalb die Löslichkeit der kristallisierten Stoffe mit derjenigen der Gase vergleichen, so muß man auch bei ersteren auf konstanten Teildruck beziehen. Geschieht dies, so zeigen die kristallisierten Stoffe hinsichtlich der Temperaturänderung die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die Gase. Wenn auch von keinem kristallisierten Stoff vollständige Messungsreihen der Löslichkeit und des Dampfdruckes bei verschiedenen Temperaturen vorliegen, die hier als Beispiel dienen könnten, so mögen doch für das Jod die diesbezüglichen Verhältnisse hier näher betrachtet werden.

³⁵⁵ G. CHACEL und F. PARMENTIER, C. R. 104, 474 (1887).

³⁵⁶ LE CHATELIER, C. R. 104, 679 (1887).

³⁵⁷ REICHER und DEVENTER, Z. f. physik. Ch. 5, 559 (1889); E. v. STACKELBERG, Z. f. physik. Ch. 20, 159 (1896); 26, 533 (1898).

Vom Jod sind die Löslichkeiten in Schwefelkohlenstoff für Temperaturen von -25° bis $+42^{\circ}$ ausführlich bekannt³⁵⁸, während Dampfdruckbestimmungen nur für wenige Temperaturen ausgeführt sind.³⁵⁹ Mit Hilfe des Gesetzes von RAMSAY und YOUNG (siehe Seite 160) und der vollständig bekannten Dampfdruckkurve des kristallisierten p-Dibrombenzoles³⁶⁰ läßt sich nun aber auch die Dampfdruckkurve des Jods mit genügender Annäherung ergänzen, so daß sich die folgende Übersicht ergibt:

Löslichkeit und Dampfdruck des Jods.

Temper. t°	g Jod in 100 g Lsg.	p Druck cm Hg	$\frac{1}{10} \cdot \frac{g}{p}$
-5	6,58	0,0012	548
0	7,89	0,0027	292
+5	9,21	0,0044	209
10	10,5	0,0077	136
15	12,3	0,0125	98,4
20	14,6	0,0190	76,7
25	16,9	0,0294	57,5
30	19,3	0,0463	41,7
35	22,7	0,0750	30,3
40	25,2	0,127	19,8
42	26,7	0,157	17,0.

Wird die Löslichkeit des kristallisierten Jodes in Schwefelkohlenstoff auf den konstanten Teildruck des Jodes von 1 mm Quecksilber reduziert, so nimmt diese reduzierte Löslichkeit, wie die letzte Spalte zeigt, mit steigender Temperatur stark ab, und zwar läuft diese Abnahme sehr nahe parallel der Abnahme, welche die Löslichkeit des nahe verwandten Bromdampfes in Wasser mit steigender Temperatur zeigt. Es erscheint für manche Zwecke angemessen, bei dem Vergleich der Löslichkeiten kristallisierter und flüssiger Stoffe bei wechselnden Temperaturen auf gleiche Teildrucke oder gleiche wirksame Konzentrationen zurückzugreifen.

240. Wahre und scheinbare Löslichkeit. Wenn sich eine Molekelart A in einer Flüssigkeit B auflöst, so kann diese Molekelart A in der Lösung unverändert erhalten bleiben, sie kann aber auch in irgendeiner Weise Veränderungen erleiden. Diese Veränderungen können etwa die folgenden sein:

1. die Molekeln A können sich polymerisieren, $nA \rightleftharpoons A_n$ (z. B. Essigsäure in Benzol $2CH_3CO_2H \rightleftharpoons (CH_3CO_2H)_2$);
2. die Molekeln A können sich dissoziieren oder ionisieren, $A \rightleftharpoons A_1 + A_2$ (z. B. salzsaures Anilin in Wasser, $C_6H_5NH_3Cl \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + HCl$ und $C_6H_5NH_3Cl \rightleftharpoons C_6H_5NH_3 + Cl'$);
3. die Molekeln A können sich mit einem Teile des Lösungsmittels B verbinden (hydratisieren, wenn das Lösungsmittel Wasser ist), $A + nB \rightleftharpoons AB_n$ (z. B. Salpetersäure in Wasser, $HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 \cdot H_2O$).

³⁵⁸ ARCTOWSKI, Z. f. anorgan. Ch. 6, 405 (1894).

³⁵⁹ ARCTOWSKI, Z. f. anorgan. Ch. 12, 427 (1896).

³⁶⁰ F. W. KÜSTER und G. DAHMER, Z. f. physik. Ch. 51, 232 (1905).

Es ist klar, daß solche Vorgänge, die zudem vielfach gleichzeitig verlaufen, weit kompliziertere Systeme schaffen, als wenn die Molekeln A in der Lösung unverändert bleiben. Die Gesetze dieser einfachen, primären Lösungen müssen durch die sekundären Vorgänge überdeckt werden, so daß kompliziertere Beziehungen platzgreifen. Wo starke Abweichungen von den einfachen Lösungsgesetzen beobachtet werden, wie z. B. bei der Löslichkeit von Chlorwasserstoffgas in Wasser, oder von Joddampf in Jodkaliumlösung, dürften stets derartige sekundäre Vorgänge mitwirken. Es sind nun gerade die Salze, bei deren Lösung in Wasser stets mehr oder weniger weitgehende sekundäre Vorgänge eintreten, Ionenspaltung, Komplexbildung und wohl auch Hydratation, und es war deshalb für die Erkenntnis von Löslichkeitsgesetzen wenig vorteilhaft, daß zunächst und fast ausschließlich die Löslichkeiten von Salzen in Wasser studiert wurden. Um die Löslichkeitsgesetze zu erkennen, ist es aber durchaus notwendig, die wirkliche Konzentration der gelösten Molekeln A in der Lösung scharf zu trennen von der Gesamtmenge des Stoffes A, die in Lösung gegangen, aber zum Teil in mannigfacher Weise verändert ist. So wie die wirkliche oder wahre Konzentration zu trennen ist von der Gesamtkonzentration, so ist die wirkliche oder wahre Löslichkeit zu trennen von der scheinbaren oder Gesamtlöslichkeit, welche letztere zunächst allein durch die Analyse gefunden wird. Ein Beispiel mag zeigen, wie große Unterschiede zwischen der scheinbaren und der wirklichen Löslichkeit bestehen können. In der folgenden Tabelle steht zunächst die scheinbare Löslichkeit des Kaliumchlorates in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, das heißt also, die gesamten Salzmengen, welche von 100 g Lösungsmittel aufgenommen werden. Dahinter steht die Normalität der entstandenen Lösungen und der Prozentteil des Salzes, welcher in der Lösung nicht ionisiert, als unveränderte Molekeln, vorhanden ist. Man darf nämlich annehmen, daß dieses Salz in den Lösungen außer der Ionisation andere Veränderungen in nennenswertem Betrage nicht erleidet, der Ionisationsgrad aber ist aus der Leitfähigkeit mit genügender Annäherung bekannt. Aus der scheinbaren Löslichkeit und dem Prozentsatz des nicht ionisierten Salzes ergibt sich dann die in der letzten Spalte verzeichnete wahre Löslichkeit, die in 100 g Wasser vorhandene Menge unveränderten Salzes.

Scheinbare und wahre Löslichkeit der Kaliumchlorates
in Wasser.

Temp. t°	scheinb. Löslichk.	Norma- lität	% nicht ionisiert	wahre Löslichk.
0°	0,71	0,051	11,5	0,082
25°	1,96	0,141	15,5	0,304
50°	5,34	0,385	20,5	1,09
100°	18,7	1,35	27,0	5,05

Dies Beispiel zeigt, wie stark sich die Kurve der scheinbaren Löslichkeit von derjenigen der wahren Löslichkeit unterscheidet. So kann z. B. die scheinbare Löslichkeit mit steigender Temperatur abfallen, während die wahre Löslichkeit tatsächlich zunimmt. Es kann dies eintreten, wenn bei niedrigerer Temperatur Vorgänge in der

Lösung stattfinden (z. B. Hydratbildung, stärkere Jonenspaltung, Assoziation), welche die wahre Konzentration der gelösten Molekeln verringern, die aber bei steigender Temperatur mehr und mehr in den Hintergrund gedrängt werden.

241. Chemische Beziehungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem; ihr Einfluß auf die Löslichkeit. Wie schon bei den Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten erwähnt wurde, ist der Grad der Löslichkeit eines Stoffes in einem Lösungsmittel oft ganz augenfällig abhängig von den chemischen Beziehungen der beiden Stoffe zueinander. Doch machen sich durchgreifende Gesetzmäßigkeiten nur bei den organischen Verbindungen bemerkbar, während gerade die am häufigsten und sorgfältigsten studierten Löslichkeiten der Salze in Wasser zwar Regelmäßigkeiten innerhalb engerer Gruppen, aber keine grundlegenden Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen. So ist das Nitrat des Silbers sehr leicht, sein Chlorid aber sehr schwer löslich. Warum es nicht gerade umgekehrt ist, wissen wir nicht. Ebenso ist es lediglich Erfahrungstatsache, daß das Sulfat des Baryums so sehr viel schwerer löslich ist als das des Calciums, während sich die Hydroxylverbindungen beider Metalle doch gerade umgekehrt verhalten.

Wenn wir so auch davon Abstand nehmen müssen, ein Grundgesetz der Löslichkeit der Salze aufzustellen, so sollen doch einige der innerhalb verwandter Gruppen hervortretenden Gesetzmäßigkeiten erwähnt werden, da sie dem Gedächtnis als wertvolle und leicht zu behaltende Regeln zu Hilfe kommen. Das meist zutreffende Grundgesetz dieser Regeln lautet: Die Löslichkeiten analoger Verbindungen verwandter Elemente ordnen sich steigend oder fallend nach der Größe der Atomgewichte. Bei den Metallen der Magnesiumgruppe Mg, Ca, Sr und Ba nimmt z. B. die Löslichkeit der Hydroxylverbindungen mit steigendem Atomgewicht zu, umgekehrt aber fällt die Löslichkeit bei den Sulfaten, Chromaten, Nitraten und Chloriden, während die Karbonate bei allen so gut wie unlöslich sind. Die Chloride, Bromide und Jodide zeigen beim Silber und Blei abnehmende, beim Kalium aber zunehmende Löslichkeit. Zahlreiche andere Regelmäßigkeiten sind namentlich von KREMERS³⁶¹ zusammengestellt worden.

Was nun die organischen Verbindungen betrifft, so zeigen sie im allgemeinen um so größere Löslichkeit, je näher sie ihrer chemischen Natur nach dem Lösungsmittel stehen. Die Hydroxylverbindung Wasser löst Kohlenwasserstoffe (Benzol, Naphtalin etc.) so gut wie nicht. Man kann nun das Wasser und die Kohlenwasserstoffe chemisch einander näher bringen, indem man entweder Wasserstoff des Wassers durch Alkyle ersetzt, ROH und ROR, oder indem man in die Kohlenwasserstoffe Hydroxyle einführt R(OH), R(OH)₂, R(OH)₃ u. s. w.

Naphtalin löst sich (praktisch) nicht in Wasser, ziemlich in Methylalkohol CH₃OH, weit reichlicher in Äthylalkohol C₂H₅OH oder Äthyläther C₂H₅·O·C₂H₅; je mehr das Lösungsmittel sich durch Eintritt größerer oder zahlreicherer Alkylgruppen in der procentischen Zusammensetzung vom Wasser entfernt und dem Kohlenwasserstoff nähert, desto reichlicher lösen sich Naphtalin und andere Kohlenwasserstoffe in ihm.

³⁶¹ Pogg. Ann. 92, 497 (1854) und 94, 87 u. 255 (1855).

Wie die Einführung von Hydroxyl auf die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Wasser wirkt, zeigen die folgenden Beispiele:

Das Hexan C_6H_{14} ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht, in Äther noch leichter löslich.

Der Hexylalkohol $C_6H_{13}(OH)$ ist in Wasser wenig löslich, in Alkohol leicht, in Äther weniger leicht löslich.

Das Hexylenglykol $C_6H_{12}(OH)_2$ ist in Wasser schon leicht löslich, schwerer in Alkohol und noch schwerer in Äther.

Das Hexylglyzerin $C_6H_{11}(OH)_3$ ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer und in Äther sehr wenig löslich.

Der Quercit $C_6H_7(OH)_5$ löst sich schon in acht Teilen Wassers, wenig in heißem Alkohol, fast nicht in Äther.

Der Mannit $C_6H_8(OH)_6$ schließlich braucht nur sechs Teile Wasser zur Lösung, in Alkohol aber löst er sich nur wenig, in Äther gar nicht.

Analoge Verhältnisse trifft man bei den Säuren und Oxysäuren, sowie bei den Phenolen der aromatischen Reihe. Zum Beispiel nimmt Wasser von Benzol C_6H_6 fast nichts auf, von Phenol $C_6H_5(OH)$ etwa 2%, von Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ etwa 6%, von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ schließlich sehr viel. Kohlenwasserstoffe lösen sich besonders leicht in dem Kohlenwasserstoff Benzol, Säuren in Essigsäure u. s. w.

Außer diesen allgemeinen, jedem Chemiker vom Arbeiten her geläufigen Gesetzmäßigkeiten haben sich nun noch Regelmäßigkeiten aufstellen lassen, die für die Löslichkeit isomerer Stoffe gelten³⁶²:

1. fast stets (in 1755 von 1778 untersuchten Fällen) löst sich von isomeren Verbindungen die niedriger schmelzende leichter;

2. fast stets (in 138 von 143 untersuchten Fällen) sind bei isomeren Säuren nicht nur die niedriger schmelzenden die löslicheren, sondern auch die Salze zeigen diese Reihenfolge der Löslichkeit;

3. stets (in 666 untersuchten Fällen) blieb in einer Gruppe isomerer Verbindungen die Reihenfolge der Löslichkeit für verschiedene Lösungsmittel dieselbe;

4. Isomere zeigen verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber konstante Löslichkeitsverhältnisse.

242. Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit kristallisierter Stoffe. Wie früher (Seite 180 und 187) dargelegt wurde, haben kleinste Kriställchen, gerade so wie kleinste Tröpfchen, größeren Dampfdruck, als größere Kristallflächen oder größere Flüssigkeitsflächen. Deshalb müssen feinste Kristallpulver notwendig auch löslicher sein als gröbere Kristalle. Eine Folge dieser Tatsache ist die jedem Analytiker bekannte Erscheinung, daß sehr feine kristallinische Fällungen dadurch grobkristallinisch (und damit leichter abfiltrierbar und auswaschbar) werden, daß sie längere Zeit unter der womöglich heißen Mutterlauge stehen. Die von vornherein etwas größeren Kriställchen wachsen dann auf Kosten der kleineren, die schließlich ganz verschwinden — ein Vorgang, der sich unter dem Mikroskop sehr gut verfolgen läßt.

Die größere Löslichkeit der kleineren Kristalle hat nun auch durch Messung in mehreren Fällen direkt quantitativ nachgewiesen werden können.

³⁶² Vgl. A. THOMSON, Journ. Chem. Soc. 1888, 782.

So wurde die Löslichkeit des roten Quecksilberoxydes durch anhaltendes Zerreiben um einige Prozent vergrößert³⁶³, bei Gips steigt sogar die Löslichkeit durch sehr feines Pulverisieren um 20%.³⁶⁴ Dieser um 20% erhöhten Löslichkeit entspricht eine Korngröße von $3 \cdot 10^{-5}$ cm, während Körner von $2 \cdot 10^{-4}$ cm schon die gleiche Löslichkeit zeigen wie größere Kristalle. Man darf deshalb bei der Herstellung von gesättigter Gipslösung, wie sie als Standardlösung für Leitfähigkeitsmessungen benutzt wird, nicht dauernd schüttelein oder röhren, weil sonst durch das Zermahlen des sehr weichen Gipses erhöhte Löslichkeit auftritt. Es wurden so fehlerhafte Erhöhungen von $5\frac{1}{2}\%$ beobachtet.

Noch größere Unterschiede ergab das Baryumsulfat. Kristallpulver von $1,8 \cdot 10^{-4}$ cm Durchmesser zeigte eine Löslichkeit von 0,229 mg in 100 g Wasser. Durch anhaltendes Zerreiben ließ sich das Pulver auf eine Korngröße von $1 \cdot 10^{-5}$ cm bringen, wovon sich jetzt aber 0,415 mg in 100 g Wasser lösten. Die Löslichkeit war demnach durch Pulvern um 80% gestiegen. Aber der Effekt konnte noch dadurch verstärkt werden, daß das Pulver anhaltend mit Quarzpulver verrieben wurde. Jetzt war die Löslichkeit 0,46 mg in 100 g Wasser, also gegen das gröbere Kristallpulver gerade um 100% vergrößert. Die Löslichkeiten des Gipses und Baryumsulfates wurden übrigens durch Leitfähigkeitsmessung ermittelt.

Die größten Löslichkeitsunterschiede aber ergab schließlich Quecksilberoxyd. Von dem rein roten Pulver mit einer Korngröße von mehr als $1 \cdot 10^{-4}$ cm Durchmesser (bis $3 \cdot 10^{-3}$ cm) lösen sich in 100 g Wasser 5,0 mg, von dem sehr fein zerriebenen und dadurch bräunlichgelb gewordenen Oxyd aber nehmen 100 g Wasser 15,0 mg auf, so daß die Löslichkeit durch Verkleinerung der Korngröße verdreifacht ist.

243. Einfluß von Pressung oder Druck auf die Löslichkeit kristallisierter Stoffe. Wie wir früher sahen, wird der Dampfdruck flüssiger und kristallisierter Stoffe durch Pressung geändert (siehe Seite 182), es muß deshalb Pressung auch von Einfluß auf die Löslichkeit sein.

Auch das Phasengesetz führt zu dem Schluß, daß die Löslichkeit einer kristallisierten Phase mit dem Druck, der Pressung, veränderlich sein muß. Nach dem Phasengesetz (siehe Seite 224) ist

$$F = B + 2 - P,$$

die Zahl der Freiheiten gleich der Zahl der Bestandteile plus 2, weniger der Zahl der Phasen. Haben wir nun einen kristallisierten Stoff in Berührung mit seiner gesättigten Lösung und darüber den gesättigten Dampf der Lösung, so haben wir zwei Bestandteile, denn das System ist aus Bodenkörper und Lösungsmittel herstellbar, also ist $B = 2$; ferner sind drei Phasen vorhanden, Bodenkörper, Lösung und Dampf, also $P = 3$. Demnach

$$F = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Es ist also nur eine Freiheit vorhanden, welche uns gestattet, die Zusammensetzung der veränderlichen Phasen zu variieren. Der Druck ist gleich dem Dampfdruck der Lösung, wenn die Temperatur festgelegt ist. Die Verfügung über den Druck und die Temperatur kann

³⁶³ W. OSTWALD, Z. f. physik. Ch. 34, 500 (1900).

³⁶⁴ G. A. HULETT, Z. f. physik. Ch. 37, 393 (1901).

aber dadurch erreicht werden, daß die Dampfphase durch einen verschiebbaren Stempel ersetzt wird. Dann sind nur zwei Phasen vorhanden und wir erhalten zwei Freiheiten

$$F = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Wir können also, nachdem wir durch Festlegung der Temperatur über eine derselben verfügt haben, durch die andere, den Druck, ebenfalls auf die Zusammensetzung der Phasen, auf die Konzentration der Lösung, einwirken.

Noch eine dritte Betrachtungsweise läßt vorhersehen, daß die Löslichkeit von Pressung abhängig sein wird. Durch Pressung wird Volumverringerng herbeigeführt, denn Lösungen sind kompressibel. Aber auch dadurch wird Volumänderung bewirkt, daß sich in der vorher gesättigten Lösung eine weitere Menge des Bodenkörpers auflöst, resp. aus ihr ausscheidet. Die Auflösung, resp. Ausscheidung von Bodenkörper ist also ein Vorgang, der befähigt ist, einen Teil der Pressung, des auf das im Gleichgewicht befindliche System ausgeübten Zwanges, aufzunehmen, die Störung zu beseitigen, ein neues Gleichgewicht herzustellen. Deshalb werden die Kristalle, welche sich in der ungepreßt gesättigten Lösung unter Kontraktion lösen, durch Pressung löslicher werden, während die wenigen Stoffe, die sich, wie Chlorammonium, unter Dilatation lösen, aus der gesättigten Lösung durch Pressung ausgeschieden werden. Man kann ganz allgemein sagen: Komprimiert man ein im Gleichgewicht befindliches System bei konstant gehaltener Temperatur, so tritt eine mit Volumverminderung verknüpfte Reaktion ein.

Bezüglich der Löslichkeit haben nun die Versuche die zu erwartenden Einflüsse in der Tat ergeben. Die untersuchten Salze³⁶⁵ waren Ammoniumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Kupfersulfat, Kaliumferricyanat und Kaliumferrocyanat. Von all diesen Salzen löst sich nur das erstgenannte unter Dilatation, alle anderen unter Kontraktion. Dementsprechend wurde nur beim Ammoniumchlorid die Löslichkeit durch Drucksteigerung vermindert, bei allen anderen aber vermehrt. Die folgende Übersicht gibt einen Anhalt zur Beurteilung der Größenordnung des Druckeinflusses auf die Löslichkeit.

Ammoniumchlorid	— 0,637
Natriumchlorid	+ 0,419
Kaliumsulfat	+ 2,914
Kupfersulfat	+ 3,183
Kaliumferrocyanat	+ 0,335
Kaliumferricyanat	+ 2,485.

Die Zahlen bedeuten die Vermehrung der Löslichkeit in Prozenten durch eine Pressung von 100 Atmosphären. Sie gehen nicht etwa der Änderung des Volums beim Lösen parallel, denn während z. B. die Kontraktion beim Lösen des Natriumchlorides fast dreimal so groß ist, als beim Lösen des Kupfersulfates, wird des letzteren Löslichkeit durch Pressung doch ungleich stärker beeinflusst.

Die Zahlen zeigen, daß die gewöhnlichen Barometerschwankungen bei Löslichkeitsbestimmungen unberücksichtigt bleiben dürfen. Macht doch bei den am stärksten beeinflussbaren Salzen eine Änderung des Ba-

³⁶⁵ K. MÖLLER, Pogg. Ann. 117, 386 (1862); SORBY, Jahresber. 1863, 94; F. BRAUN, Wied. Ann. 30, 250 (1887); E. v. STACKELBERG, Z. f. physik. Ch. 20, 337 (1896).

rometerstandes von 10 % erst eine Änderung der Löslichkeit von 0,003 % aus — eine Differenz, die außerhalb der Nachweisbarkeit liegt.

244. Übersättigte Lösungen kristallisierter Stoffe. Wie wir gesehen haben, ist der Begriff der Sättigung von Lösungen ein durchaus relativer, der erst dadurch einen Sinn erhält, daß ein ganz bestimmter Bodenkörper angegeben wird. Es sei z. B. eine Lösung von Natriumkarbonat gegeben, die bei 20° 33½ g Na_2CO_3 auf 100 g Wasser enthält. Wie wir aus der Figur 113 ersehen können, ist diese Lösung gerade gesättigt für das rhombisch kristallisierende β -Heptahydrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, sie ist aber sehr stark übersättigt für das Dekahydrat, die gewöhnliche Soda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, und umgekehrt stark ungesättigt für das rhomboedrische α -Heptahydrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, noch mehr für das Monohydrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Abgesehen von der Fähigkeit, Kristalle auszuscheiden, unterscheiden sich die übersättigten Lösungen durch nichts von den gesättigten und ungesättigten, all ihre Eigenschaftskurven gehen stetig durch die Konzentration der Sättigung hindurch. Der Sättigungspunkt ist deshalb in keiner Weise ein ausgezeichneter Punkt der Lösungen für sich allein betrachtet er gewinnt seine Bedeutung erst dadurch, daß der Bodenkörper als neue Phase hinzutritt.

Daß die Eigenschaften der Lösungen sich bei dem Durchgang durch den Sättigungspunkt stetig ändern, wurde nachgewiesen für den Gefrierpunkt³⁶⁶, die elektrische Leitfähigkeit³⁶⁷, die spezifischen Gewichte³⁶⁸, die spezifischen Wärmen³⁶⁸ und die Lösungswärmen.³⁶⁸

Übersättigte Lösungen können auf verschiedenem Wege hergestellt werden. Einfach und bequem ist es, ungesättigte Lösungen durch Abkühlen oder Erwärmen in übersättigte überzuführen, je nachdem, ob der gelöste Stoff seine Löslichkeit durch Erwärmen oder durch Abkühlen vermehrt. Es ist hierbei natürlich notwendig, jede Spur des gelösten Bodenkörpers fernzuhalten, da sonst die Keime sofort bei Überschreitung des Sättigungspunktes Kristallisation hervorrufen würden. Unter Umständen erhält man auch stark übersättigte Lösungen dadurch, daß man den fraglichen Stoff erst in der Lösung durch chemische Reaktion entstehen läßt. Hier ist dann von vornherein die Gegenwart von störenden Kristallkeimen ausgeschlossen. Auf diesem Wege ist es z. B. gelungen, Wasser für Baryumsulfat auf das mehr als vierfache zu übersättigen, was wohl auf keinem anderen Wege möglich gewesen wäre, und zwar hielten sich diese so stark übersättigten Lösungen tagelang unverändert, büßten aber die Übersättigung binnen weniger Minuten vollständig dadurch ein, daß Baryumsulfat als Kristallpulver zugegeben wurde.³⁶⁹

Gerade so wie bei den unterkühlten Schmelzen kann Übersättigung von Lösungen auch dadurch aufgehoben werden, daß nicht Kristalle des gelösten Stoffes, sondern anderer, mit ihm isomorpher Stoffe mit der Lösung in Berührung gebracht werden.

³⁶⁶ DE COPPET, Ann. chim. phys. 23, 366 (1871).

³⁶⁷ C. HEIM, Wied. Ann. 27, 643 (1886); BEETZ, Pogg. Ann. 117, 1 (1862); F. KOHERAUSCH, Wied. Ann. 6, 28 (1879).

³⁶⁸ K. BINDEL, Wied. Ann. 40, 370 (1890).

³⁶⁹ F. W. KÜSTER, Z. f. anorgan. Ch. 12, 261 (1896).

Die Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden, ist bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden stark ausgebildet. Viele Stoffe, namentlich auch organische, bilden so leicht sehr stark übersättigte Lösungen, daß es oft große Schwierigkeiten macht, sie zum Kristallisieren zu bringen. Bei den in dieser Hinsicht am besten studierten Salzen der anorganischen Chemie ist diese Fähigkeit kaum in diesem Maße ausgebildet, doch kann man von manchen, wie Natriumthiosulfat, Natriumsulfat, Alaune verschiedener Zusammensetzung, Magnesiumsulfat, Gips u. s. w., auch recht stark übersättigte Lösungen leicht gewinnen. Andere Stoffe, wie Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Kaliumnitrat, lassen sich nur wenig oder überhaupt nicht nachweisbar übersättigen.

Ordnet man die Salze nach ihrer Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden, so findet man, daß die Salze, deren Lösungen sich nicht oder nur wenig übersättigen lassen, im allgemeinen einfache chemische Formeln haben und meist wasserfreie Kristalle bilden. Im Gegensatz hierzu sind die leicht übersättigte Lösungen bildenden Salze meist kompliziert zusammengesetzt, Doppelsalze und kristallwasserhaltige Salze. Dieser unzuweideutige und schon wiederholt hervorgehobene Zusammenhang legt eine Deutung im Sinne der Kristallstruktur nahe.

245. Bildung der Kristalle aus übersättigter Lösung. Viele Forscher nehmen heute noch an, und bis vor wenig Jahren war diese Annahme eine fast allgemeine, daß der Abscheidung von Kristallen aus Lösung die Bildung komplizierter, zusammengesetzter Aggregate, der Kristallmolekeln, vorhergehen müsse. Wie schon an früheren Stellen mehrfach betont wurde (siehe Seite 83 und 145), ist jedoch eine derartige Annahme eine ganz unnötige Komplikation, die hierfür angeführten Gründe³⁷⁰ sind insofern nicht zwingend, als Polymorphie, verschiedener Kristallwassergehalt und dergleichen auch ihre genügende und einfachere, deshalb vorzuziehende Erklärung finden durch die Annahme, daß dieselben Molekeln, verschiedene Punktsysteme bildend, verschiedene Stoffe hervorbringen. Schon die Tatsache, daß Auflösung polymorpher oder durch Kristallwassergehalt verschiedener Stoffe stets und sofort identische Lösungen ergibt, ist ein sehr gewichtiges Argument zugunsten der einfacheren Annahme, daß die Bausteine der Kristalle nicht verschieden, sondern nur verschieden angeordnet waren. Deshalb muß die Verschiedenheit gleichzeitig mit der Anordnung verschwinden, während ein Zerfall komplexerer Kristallmolekeln im allgemeinen eine beobachtbare Zeit erfordern würde, was aber noch nie konstatiert werden konnte.

Zahlreiche Forscher³⁷¹ glaubten wahrgenommen zu haben, daß der Entstehung eines Kristalles aus einer Lösung stets die Abscheidung flüssiger Tröpfchen vorhergehe, die dann erst kristallisierten. Es ist ja nun eine einem jeden Chemiker geläufige Erscheinung, daß z. B. beim Fällen einer alkoholischen Lösung eines Stoffes mit Wasser zunächst eine Emulsion von Tröpfchen auftritt, die dann plötzlich zu Kristallen erstarren. Jedoch hat dieser Vorgang mit der Kristallbildung an sich nichts zu tun,

³⁷⁰ Vgl. z. B. W. OSTWALD, Lehrbuch I, 1039.

³⁷¹ H. F. LINK, Pogg. Ann. 46, 258 (1839); C. SCHMIDT, Lieb. Ann. 53, 171 (1845); FRANKENHEIM, Pogg. Ann. 111, 1 (1860).

es ist lediglich eine Schichtbildung innerhalb der Flüssigkeit: die Tröpfchen sind nicht der später kristallisierende Stoff in flüssiger Form, sondern sie sind eine übersättigte Lösung des Stoffes in relativ viel Alkohol und wenig Wasser, eingebettet in die mehr wässrige zweite Schicht. Man darf deshalb nicht sagen, daß hier zunächst eine labile Form des Stoffes aufträte, die nachher in die stabile Form übergehe.

Wenn nun in anderen Fällen tatsächlich zunächst labile Formen entstehen, die sich erst nachträglich in stabile Formen verwandeln, so dürfte das darauf zurückzuführen sein, daß die labilen Formen die einfacheren Gebilde sind, deren Existenzbedingungen sich leichter, häufiger darstellen, als die der komplizierteren stabilen Gebilde. Wie schon an früherer Stelle ausgeführt wurde (Seite 327), genügt zur Entstehung eines Tröpfchens, daß eine Mindestzahl von Molekeln in beliebiger Anordnung überhaupt zusammentreffen. Damit aber ein Kriställchen entstehe, muß eine vielleicht gleiche Mindestzahl von Molekeln in bestimmter Anordnung zusammentreffen. Und das wird naturgemäß weit seltener der Fall sein. Deshalb ist es durchaus verständlich, wenn sich Dämpfe kristallisierender Stoffe auch unterhalb des Schmelzpunktes weit häufiger zu Tröpfchen, als zu Kriställchen verdichten. Es erscheint aber nicht richtig, hieraus zu schließen, daß mögliche labile Formen vor den endgültigen stabilen immer erscheinen müßten und häufig nur wegen der Schnelligkeit der Umwandlung nicht wahrgenommen werden könnten. Es steht nichts im Wege, das direkte Auftreten der stabilen Form anzunehmen, zumal die zahlreichen Beobachtungen von Tröpfchen, welche der Bildung von Kriställchen aus Flüssigkeiten vorhergehen sollten, sich als Täuschungen herausgestellt haben.³⁷² Beobachtet man nämlich die Entstehung von Kristallen (z. B. KJ , NaNO_3 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{NH}_4]_4\text{Fe}[\text{CN}]_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) unter dem Mikroskop, so glaubt man in der Tat zunächst Tröpfchen zu sehen, die erst später zu Kristallen werden. Jedoch ist das lediglich eine optische Täuschung, denn die Veränderungen an den eben entstandenen Kriställchen verlaufen zunächst so rasch, daß ihnen das menschliche Auge nicht zu folgen vermag, nur deshalb erscheinen die Kriställchen zuerst formlos, als Tröpfchen. Die Momentmikrophotographie aber zeigt noch bei mehr als viertausendfacher Vergrößerung einwandfrei, daß die auftretenden Gebilde schon vom ersten Moment an wirkliche Kriställchen sind, sowohl nach ihrer Gestalt wie auch nach ihrem Verhalten gegen das polarisierte Licht. Niemals zeigte die Mikromomentphotographie Kügelchen oder Tröpfchen.

246. Beständigkeit übersättigter Lösungen.³⁷³ Die Zeit, während welcher übersättigte Lösungen bestehen können, bis Kristallisation eintritt, ist sehr verschieden lang. Sie schwankt zwischen Bruchteilen von Minuten bis zu Stunden, Tagen, Monaten und Jahren, ohne daß sich eine Grenze angeben oder auch nur absehen ließe.

Will man Beobachtungen über die Zeit der Beständigkeit anstellen, so müssen natürlich alle Einwirkungen vermieden werden, welche geeignet sind, die Übersättigung aufzuheben. Namentlich müssen die Versuchsanordnungen so getroffen werden, daß nicht Kristallkeime des ge-

³⁷² TH. W. RICHARDS und E. H. ARCHIBALD, Amer. Chem. J. 26, 61 (1901).

³⁷³ Vgl. hierzu hauptsächlich W. OSTWALD, Lehrbuch II³, 704—785.

lösten Stoffes von außen her in die Lösung gelangen können. Deshalb ist vor allem auch der Staub von der Lösung fernzuhalten, da dieser stets nachweisbare Spuren vieler häufiger vorkommender Stoffe enthält. In dieser Hinsicht sehr interessant ist, daß der sich aus der Luft absetzende Staub stets die Übersättigung von Ammoniumnitratlösungen aufhebt³⁷⁴, und es ist ja bekannt, daß Ammoniumnitrat ein ständiger Bestandteil der Luft ist. Ferner enthält die Luft fast immer Natriumsulfat, und zwar in der Großstadt weit mehr als auf dem Lande. Von Großstadtluft genügt meist der Bruchteil eines Liters, um Keime zu liefern, welche die Kristallisation von übersättigter Natriumsulfatlösung herbeiführen, von Landluft aber rufen erst 60—80 Liter diesen Effekt hervor. Es ist dies verständlich, da in der Stadt durch massenhafte Verbrennung schwefelhaltiger Steinkohle fortwährend Schwefelsäure in die Luft gelangt, das erforderliche Natrium aber ist in jedem Staub überreichlich vorhanden.

Verständlich ist ferner, daß die Übersättigung von Natriumacetatlösungen durch den Staub des Laboratoriums nur selten, durch den Staub der freien Natur aber nicht aufgehoben wird. Die übersättigte Lösung erscheint hiermit als äußerst empfindliches Reagens auf minimale Spuren von Stoffen, die sonst auf keine Weise, auch nicht durch Spektralanalyse mehr nachweisbar wären. Es ist auch untersucht worden, wie groß Kristallkeime mindestens noch sein müssen, damit sie hier noch wirksam sind³⁷⁵, und zwar geschah das in derselben Weise, wie es bei den unterkühlten Schmelzen angegeben wurde (siehe Seite 205). Das kleinste noch wirksame Natriumchloratteilchen, welches eine Lösung von 107 g Natriumchlorat in 100 g Wasser bei Zimmertemperatur noch zum Kristallisieren brachte, wog 10^{-9} g. Nach früheren Darlegungen (Seite 180) würde eine solche Menge von Natriumchlorat immer noch aus einer ungeheuer großen Zahl von Molekeln zusammengesetzt sein. Es gelang denn auch, auf anderem Wege noch Keimwirkungen zu erzielen durch Stoffmengen von 10^{-12} g — eine Empfindlichkeit der Reaktion, die Staunen erregt. —

Sorgt man nun für vollständigen Ausschluß von Kristallkeimen, so gelangt man, wenn man von verdünnteren zu konzentrierteren Lösungen fortschreitet, zunächst aus dem Gebiete der stabilen, ungesättigten Lösungen über die gesättigten hinaus zu solchen, welche freiwillig, sich selbst überlassen, keine Kristalle absetzen, sich aber doch als übersättigt erweisen dadurch, daß ein zu ihnen gebrachter Kristall des gelösten Stoffes weiterwächst. Solche Lösungen nennt man metastabil übersättigte. Überschreiten die Lösungen den Sättigungspunkt immer weiter, so werden sie labil übersättigt, sie scheiden dann auch ohne Keimwirkung freiwillig Kristalle ab.

Das Gebiet der metastabilen Zone ist bei den Lösungen der verschiedenen Stoffe sehr verschieden breit, oft unauffindbar schmal, oft sehr breit. Im übrigen ist es überhaupt nicht möglich, experimentell eine Grenze festzulegen, denn es ist nie möglich, zu behaupten, daß eine Lösung, welche bisher keine Kristalle abgesetzt hat, es auch in alle Zukunft nicht tun wird. Sehr lehrreich sind in dieser Hinsicht Versuche, welche mit Lösungen von Natriumsulfat angestellt worden sind.³⁷⁶ In

³⁷⁴ D. GERNEZ, C. R. 60, 833, 1027; 61, 289 (1865).

³⁷⁵ W. OSTWALD, Z. f. physik. Ch. 22, 289 (1897).

³⁷⁶ L. C. DE COPPET, Bull. Soc. Chim. Paris (3), 25, 388 (1901).

39 Röhren war übersättigte Natriumsulfatlösung eingeschmolzen, so daß Keimwirkung gänzlich ausgeschlossen war. Die Temperatur schwankte nur wenig. In den ersten 24 Jahren war in sechs der Röhren Glaubersalz auskristallisiert, im 25. Jahre kristallisierte die siebente, im 26. Jahre die achte Röhre, so daß nach dieser sehr langen Zeit noch 31 Röhren unverändert waren. Die Lösungen dieser 31 Röhren sind also sicher im Sinne obiger Definition metastabil übersättigt, ebenso sicher aber ist es, daß nach Verlauf von einigen hundert Jahren auch die letzte der Röhren kristallisiert sein wird. Hieraus folgt, daß eine scharfe Unterscheidung metastabil und labil übersättigter Lösungen in obigem Sinne nicht zugänglich ist. Man kann dadurch höchstens andeuten, ob eine Lösung voraussichtlich in gewisser Zeit Kristalle bilden wird. In molekulartheoretischem Sinne wäre eine solche Trennung der übersättigten Lösungen auch gar nicht verständlich. Läßt doch die Vorstellung der unregelmäßigen Bewegung der Molekeln in der Lösung sogar zu, daß vorübergehend Kristalle auch in ungesättigter Lösung zustande kommen (vergl. Seite 320). Muß doch selbst die Möglichkeit zugegeben werden, daß ein Stück Würfelzucker, das in einer Tasse Kaffee aufgelöst wurde, einmal wieder in seiner ursprünglichen Gestalt in dem Kaffee erscheint. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung ermöglicht sogar anzugeben, innerhalb welcher Zeitperioden derartige Konstellationen zu erwarten sind.³⁷⁷ Daß in Lösungen Unstetigkeiten überhaupt vorkommen, ergibt sich schon aus der Tatsache, daß übersättigte Lösungen überhaupt freiwillig kristallisieren können.

247. Das Gebiet der metastabilen Übersättigung. Wenn nach Obigem die Zeit, nach welcher übersättigte Lösungen freiwillig kristallisieren, nicht brauchbar erscheint, den Begriff der metastabil übersättigten Lösung festzulegen, so kann doch auf einem anderen Wege eine scharfe Definition gewonnen werden.

Wie sich weiter oben gezeigt hat, ändert sich die Löslichkeit eines kristallisierten Stoffes sehr beträchtlich mit der Korngröße (siehe Seite 280), so daß sich fein zerriebene Kristallpulver um mehrere hundert Prozent löslicher zeigen können als grobe Kristalle. Als normale und zugleich minimale Löslichkeit kann man deshalb die der unbegrenzten Kristallfläche ansehen, wobei zu bemerken ist, daß Flächen von etwa 10^{-3} cm Ausdehnung dieses Minimum praktisch schon erreichen.

Wenn man nun durch fortgesetztes mechanisches Zerkleinern auch nur bis zu Pulvern von etwa 10^{-5} cm Durchmesser gelangt, so darf man doch annehmen, daß noch weit feinere Pulver möglich sind, die doch noch die den kristallisierten Stoff charakterisierenden Eigenschaften zeigen, die aber eine der Verfeinerung des Pulvers entsprechende, noch erhöhte Löslichkeit besitzen. Unsere Vorstellungen von der Natur und dem Aufbau des Kristalles gestatten nun aber nicht, die Zerkleinerung des Stoffes ohne Vernichtung seiner ihn charakterisierenden Eigenschaften fortgesetzt zu denken bis dahin, wo die einzelne Molekel als Produkt der fortgesetzten Teilung auftritt; denn um einen Kristall des Stoffes, ein Gebilde mit im Raume orientierten Eigenschaften, aufzubauen, ist eine größere Anzahl von Molekeln erforderlich. Man kann sich deshalb von jedem

³⁷⁷ Derartige Berechnungen sind von BOLTZMANN durchgeführt worden.

Stoff ein kleinstes Gebilde, ein Gebilde mit einer Minimalzahl von Molekeln vorstellen, das noch als der fragliche Stoff bezeichnet werden kann.³⁷⁸ Ist diese Minimalzahl von Molekeln nicht mehr in der den kristallisierten Stoff charakterisierenden Weise miteinander vereinigt, so hat der Stoff seine ihn charakterisierenden Eigenschaften verloren, er ist also nicht mehr der kristallisierte Stoff, wie das so schön aus den früher besprochenen Versuchen OSTWALDS (siehe Seite 205) hervorgeht, in denen das an Quarzpulver adsorbierte Salol seine Keimwirkung eingebüßt hat.

Ein solches kleinstes Gebilde, das noch einen kristallisierten Stoff mit den ihm zukommenden Eigenschaften darstellen kann, wollen wir einen „Primitivkristall“ des fraglichen Stoffes nennen. Hätten wir von einem Stoff ein Pulver, das aus lauter solchen Primitivkristallen bestünde, so würde es die maximale Löslichkeit des fraglichen Stoffes besitzen. Denn würden diese Primitivkristalle auch noch zertrümmert, so würde zwar die Löslichkeit sich noch größer erweisen, aber es wäre dann eben nicht mehr die Löslichkeit des ursprünglichen, des kristallisierten Stoffes. Die Zone der metastabil übersättigten Lösungen wird eingeschlossen einerseits durch die für die ausgedehnte Kristallfläche gesättigte Lösung, andererseits durch die für den Primitivkristall gesättigte Lösung. Noch konzentriertere Lösungen sind für den kristallisierten Stoff absolut übersättigt, sie werden kristallisieren, sobald durch günstiges Zusammentreffen der erforderlichen Molekeln in ihnen ein Primitivkristall entsteht. Jede der metastabil übersättigten Lösungen ist gerade gesättigt für ein Kristallpulver ganz bestimmten Feinheitsgrades, für feineres Pulver ungesättigt, für gröberes übersättigt. Die Lösung von 0,3 mg Baryumsulfat in 100 ccm Wasser ist stark übersättigt für gröberes Baryumsulfatpulver, von dem sich nur 0,229 mg lösen, sie ist aber stark ungesättigt für feinstes Pulver von der Korngröße 10^{-5} cm; denn von diesem werden 0,415 mg aufgenommen.

Wenn die hier gegebene Definition für die metastabil übersättigte Lösung auch theoretisch eine scharfe Abgrenzung gegen die labile oder für den kristallisierten Stoff absolut übersättigte Lösung ergibt, so gibt sie in Übereinstimmung mit der Erfahrung andererseits auch das Resultat, daß eine praktische Festlegung der Grenze ausgeschlossen ist; denn die unendliche Mannigfaltigkeit der Verteilung der gelösten Molekeln in der Lösung kann jederzeit an jedem Punkte der Lösung einen Kristall jeder Größe hervorbringen. Da aber die größeren Kristalle seltener entstehen als die kleineren, so ist es notwendig, daß die Lösungen im allgemeinen um so früher kristallisieren, je stärker sie übersättigt sind, oder je kleiner die Kristalle sind, für die sie gesättigt sind.

Die hier entwickelten Vorstellungen ermöglichen nun weiterhin einen Zusammenhang zu suchen zwischen der Fähigkeit kristallisierter Stoffe, übersättigte Lösungen zu bilden, und anderen ihrer Eigenschaften. Es läßt sich nämlich leicht einsehen, daß die Kompliziertheit des Baues des Primitivkristalles eines Stoffes dessen Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, bedingen wird. Ein Primitivkristall entsteht dadurch, daß eine gewisse Mindestzahl von Molekeln in einer ganz bestimmten gegenseitigen Stellung innerhalb der Lösung zusammentrifft (wobei noch weitere Bedingungen, z. B. die Temperatur der Molekeln, zu beachten sind). Diese

³⁷⁸ Vgl. hierzu und zum folgenden F. W. KÜSTER, Z. f. anorgan. Ch. 33, 363 (1903).

Mindestzahl muß um so größer sein, je komplizierter der Bau des Primitivkristalles ist. Man wird aber annehmen dürfen, daß die Kompliziertheit der Primitivkristalle im allgemeinen in direktem Verhältnis steht zur Kompliziertheit der chemischen Zusammensetzung der fraglichen Stoffe und zur Kompliziertheit des Aufbaues ihrer Kristalle aus Punktsystemen, zur kristallographischen Kompliziertheit.

Andererseits aber wird ein einmal entstandener Primitivkristall, ohne Rücksicht auf die Kompliziertheit seines Baues, allemal dann weiter wachsen, wenn eine weitere Molekel aus der Lösung an geeigneter Stelle und von genügend niedriger Temperatur ihn trifft. Das Zahlenverhältnis der Molekeln, welche zur Entstehung des Primitivkristalles zusammentreffen müssen, zur Molekel, welche zum Fortwachsen des zuerst entstandenen Kriställchens günstig auftreten muß, wird deshalb um so größer sein, je mehr Molekeln der Primitivkristall enthält. Je größer dieses Zahlenverhältnis ist, um so breiter ist aber auch die Zone der metastabilen Übersättigung der Lösung.

So weit nun das zur Zeit noch sehr lückenhafte experimentelle Material ein Urteil zuläßt, besteht allerdings der erwartete Zusammenhang zwischen der Fähigkeit der Stoffe, übersättigte Lösungen zu bilden, und ihrer chemischen und kristallographischen Kompliziertheit. Chemisch und kristallographisch einfache Stoffe, wie Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Kaliumnitrat, bilden kaum merklich übersättigte Lösungen, während die Virtuosen in dieser Fähigkeit, wie die Alaune, die Vitriole, Doppelsulfate, Arseniate, Thiosulfate u. s. w., teils an sich, teils durch hohen Kristallwassergehalt komplizierte Formeln aufweisen, so daß sie im Sinne der SOHNCKESCHEN Kristallstrukturlehre als aus vielen Punktsystemen zusammengesetzt angesehen werden müssen.

248. Zwei kristallisierte Stoffe neben ihrer flüssigen Mischung.
Eutektische Gemische. Wenn man Eis und Kochsalz miteinander mischt, so tritt bekanntlich teilweise Verflüssigung ein, man hat schließlich Eis und Kochsalz in Berührung mit einer wässrigen Kochsalzlösung bestimmter Konzentration bei bestimmter Temperatur. Da diese Temperatur eine sehr tiefe, etwa -22° ist, so bedient man sich der Mischung von Kochsalz und Eis seit langem mit Vorliebe, um tiefe Temperaturen herzustellen. Derartige Mischungen, welche aus zwei kristallisierten Stoffen in Berührung mit ihrer gegenseitig gesättigten, flüssigen Mischung bestehen, haben eine gewisse Wichtigkeit, so daß sie hier eingehender besprochen werden sollen.

Wir wollen von dem allgemeinsten Falle ausgehen, daß sich die beiden kristallisierten Stoffe A und B gegenseitig gar nicht, flüssig aber in allen Verhältnissen lösen. Wir wollen alle möglichen Mischungen der Flüssigkeiten als Abszissen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eintragen, so daß die Molprocente von B in der Mischung die Abszissen sind, die Gefrierpunkte der Mischungen aber sollen die Ordinaten sein. In der umstehenden Figur 116 sind dann die Punkte A und B die Gefrierpunkte der reinen Stoffe A und B. Setzt man nun zu A steigende Mengen von B, so wird der Gefrierpunkt von A dadurch nach bekannten Gesetzen erniedrigt, die Kurve verläuft mehr oder weniger geradlinig etwa wie AC_1 . Diese Kurve gibt demnach die Gleichgewichtsbedingungen für die Koexistenz von kristallisiertem A und Lösungen steigender Konzentration

von B in flüssigem A. Der Druck, welcher nach früherem die Gleichgewichtstemperatur nur äußerst wenig beeinflußt, sei dauernd der Atmosphärendruck.

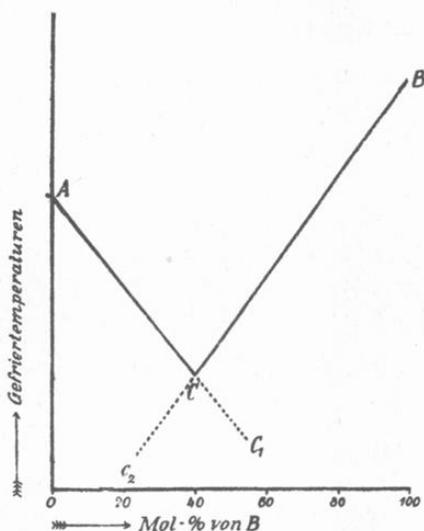


Fig. 116.
Gefrierpunktskurve binärer Gemische.

Linie BC_2 bedeutet er andererseits das Gleichgewicht des Kristalles B mit derselben flüssigen Mischung von A und B. Der Punkt C gibt demnach die Bedingungen bezüglich Temperatur und Zusammensetzung einer flüssigen Mischung von A und B an, bei welchen diese mit den kristallisierten Stoffen A und B im Gleichgewicht steht. Die Kurvenstücke CC_1 und CC_2 entsprechen also labilen Gleichgewichten; die dazugehörigen Systeme sind übersättigt bezüglich des kristallisierten Stoffes B resp. A.

Im Punkte C ist die Flüssigkeit gerade gesättigt für die beiden kristallisierten Stoffe A und B.

Daß die flüssige Phase nur bei bestimmter Zusammensetzung und bestimmter Temperatur mit den beiden kristallisierten Phasen A und B unter Atmosphärendruck im Gleichgewicht sein kann, folgt schon aus dem Phasengesetz. In der Gleichung

$$F = B + 2 - P$$

ist $B = 2$, die beiden Stoffe A und B bedeutend, P ist gleich 3, Kristall A, Kristall B und Flüssigkeit, also

$$F = 2 + 2 - 3 = 1,$$

über diese eine Freiheit aber ist durch die Bestimmung verfügt, daß der Druck Atmosphärendruck sei. Der Zustand, und damit die Zusammensetzung der Flüssigkeit, ist somit eindeutig bestimmt.

Den Punkt C nennt man den eutektischen; in dem Falle, daß der eine Bestandteil des Systemes Eis ist, auch den kryohydratischen. Die durch den Punkt C gegebene Mischung nennt man die eutektische resp. kryohydratische Mischung. Mischt man die Flüssigkeiten von vornherein im Verhältnis der eutektischen oder kryohydratischen Mischungen, so tritt, wenn keine Überschreitungserscheinungen Platz greifen, bei fortgesetzter Wärmeentziehung notwendig Erstarrung bei

Analog erhält man die mehr oder weniger gerade Linie BC_2 als Kurve der Koexistenz von kristallisiertem B neben den Lösungen von A in flüssigem B. Die beiden Linien AC_1 und BC_2 werden im allgemeinen gegen die Horizontale ziemlich gleich stark geneigt sein, da nach dem dritten RAOULTSchen Näherungssatze (S. 265) ein Mol B in 100 Molen A des letzteren Gefrierpunkt etwa eben so stark erniedrigt, nämlich rund $0,6^\circ$, wie ein Mol A in 100 Molen B den Gefrierpunkt von B.

Infolge ihrer Lage müssen sich die beiden Linien notwendig einmal schneiden. Es fragt sich nun, welche Bedeutung dieser Schnittpunkt C hat. Als Punkt der Linie AC_1 bedeutet er einerseits das Gleichgewicht des Kristalles A mit einer flüssigen Mischung von A und B, und als Punkt der

konstant bleibender Temperatur ein. Ebenso bleibt die Zusammensetzung der Flüssigkeit bei fortschreitender Erstarrung notwendig konstant; denn nur dann kann sie ja mit den beiden Kristallphasen im Gleichgewicht bleiben. Wenn die flüssige Mischung aber dauernd ihr Mischungsverhältnis beibehalten soll, so müssen die beiden Stoffe A und B notwendig auch in dem Verhältnis auskristallisieren, in dem sie in der Flüssigkeit vorhanden sind. Die eutektischen Gemische oder Kryohydrate kristallisieren — und schmelzen — also ganz unter denselben Erscheinungen wie die einheitlichen Stoffe. Da zudem die entstehende Kristallmasse häufig eine so innige Durchdringung der Kristalle von A und B darstellt, daß auch unter dem Mikroskop keine Auflösung in die Komponenten zu beobachten ist, so ist es verständlich, daß eutektische Gemische und Kryohydrate sehr häufig für chemische Verbindungen, für einheitliche Stoffe gehalten worden sind.³⁷⁹

Daß aber die eutektischen Gemische und Kryohydrate keine chemischen Verbindungen sind, folgt schon aus dem Umstande, daß die Zusammensetzung nicht einfachen stöchiometrischen Verhältnissen entspricht, sich ihr höchstens einmal zufällig mehr oder weniger nähert. So enthält das zuerst und besonders sorgfältig untersuchte Kryohydrat des Natriumchlorides nach dem Mittel zahlreicher, untereinander sehr gut stimmender Analysen 23,60% NaCl. Dies würde sehr gut zur Formel $2\text{NaCl} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ passen, die 23,62% NaCl verlangt, doch ist eine so komplizierte Formel an sich sehr unwahrscheinlich, und die nächstliegende, an sich wahrscheinliche Formel $\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ verlangt 24,51% NaCl, was wieder mit dem Analysenbefund ganz unvereinbar ist.

Schwerlösliche Salze ergeben naturgemäß Kryohydrate, die wegen ihres enormen Wassergehaltes schon nicht als „Verbindungen“ betrachtet werden dürften. So entspricht das Kryohydrat des Kaliumchlorates der Formel $\text{KClO}_3 + 222\text{H}_2\text{O}$; das des Kaliumbichromates der Formel $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 292\text{H}_2\text{O}$; das des Gipses der Formel $\text{CaSO}_4 + 4254\text{H}_2\text{O}$ und das des Baryumsulfates sogar der Formel $\text{BaSO}_4 + 7633000\text{H}_2\text{O}$. Da zwischen diesen extrem zusammengesetzten Kryohydraten und denen, die sich durch kleine Indizes ausdrücken lassen, alle Übergänge vorhanden sind, so folgt schon hieraus, daß es sich bei den Kryohydraten nicht um Verbindungen handeln kann.

Als jetzt selbstverständlich erscheinend braucht hier nur erwähnt zu werden, daß ein Salz in verschiedenen Hydratationsstufen, oder auch in verschiedenen Formen, die zueinander im Verhältnis der Polymorphie stehen, verschiedene Kryohydrate ergibt, verschieden durch ihre Zusammensetzung und durch ihre Gefrieretemperatur. So bildet beim Natriumsulfat das gewöhnliche Dekahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ das Kryohydrat mit 4,0 g Na_2SO_4 in $100\text{H}_2\text{O}$ vom Gefrierpunkt $-1,2^\circ$; das Kryohydrat des Heptahydrates $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jedoch enthält 14,5 g Na_2SO_4 auf 100 g H_2O und gefriert erst bei $-3,55^\circ$.

Werden Kryohydrate oder sonstige eutektische Gemische unter Ausschluß aller Kristallkeime unterkühlt, so kann man nach Belieben den Stoff A oder B zum Auskristallisieren bringen, je nachdem, welche Kristallart man einsät. Als Erstarrungstemperatur gelangt dann natürlich nicht der Gefrierpunkt des Kryohydrates zur Beobachtung, sondern die

³⁷⁹ GUTHRIE, Phil. Mag. (4), 49, 1 (1875); (5) 1, 49; 2, 211 (1876); VIGNON, Bull. Soc. Chim. 7, 387 ff. (1892).

tieferer Gefrierpunkt der für den nicht abgeschiedenen Kristall übersättigten Lösung.

Auch in jeder anderen Hinsicht verhalten sich die kristallisierten Kryohydrate nicht wie chemische Verbindungen, sondern wie mechanische Gemische; denn ihre Eigenschaften sind ganz allgemein berechenbar aus den Eigenschaften der Komponenten und den Mischungsverhältnissen, so daß die individuellen Eigenschaften der selbständigen Stoffe ganz fehlen.³⁸⁰ Nachgewiesen wurde dies für die Lösungswärmen, die Volume, die Löslichkeitsverhältnisse und die kristallographischen Verhältnisse.

Schließlich möge hier noch der wirkliche Verlauf einiger vollständiger Gefrierkurven binärer Gemische mitgeteilt werden, welcher zeigt, wie die Zusammensetzung der eutektischen Gemische von der verhältnismäßigen Lage der Gefrierpunkte der Komponenten A und B abhängig ist. Es sind zur Darstellung gelangt³⁸¹:

in Figur 117 das Gemisch Äthylbromid (Gefrierpunkt $9,5^{\circ}$) und Benzol (G.P. $5,4^{\circ}$);

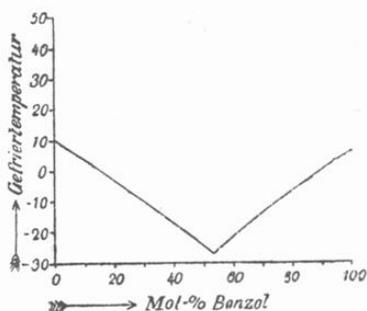


Fig. 117.

Gefrierpunkttemperaturkurve der Gemische von Äthylbromid und Benzol.

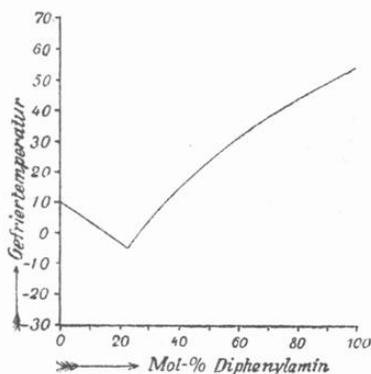


Fig. 118.

Gefrierpunkttemperaturkurve der Gemische von Äthylbromid und Diphenylamin.

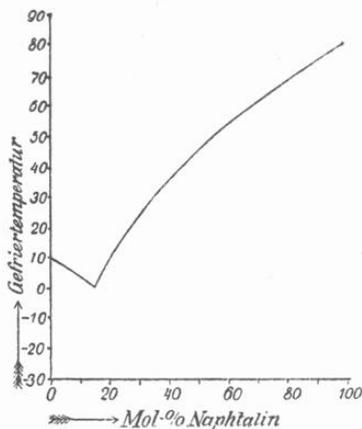


Fig. 119.

Gefrierpunkttemperaturkurve der Gemische von Äthylbromid und Naphthalin.

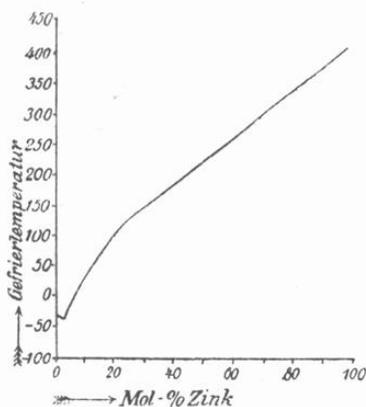


Fig. 120.

Gefrierpunkttemperaturkurve der Gemische von Quecksilber und Zink.

³⁸⁰ Siehe hierzu besonders OFFER, Wien. Akad. Ber. 81, II, 1058 (1880).

³⁸¹ A. DAHMS, Wied. Ann. 54, 486 (1895); N. A. PUSCHIN, Z. f. anorg. Ch. 36, 201 (1903).

- in Figur 118 das Gemisch Äthylenbromid (G.P. 9,5°) und Diphenylamin (G.P. 54°);
- in Figur 119 das Gemisch Äthylenbromid (G.P. 9,5°) und Naphtalin (G.P. 80,1°);
- in Figur 120 das Gemisch Quecksilber (G.P. — 39°) und Zink (G.P. 419°).

Die Komponenten des ersten Gemisches, Äthylenbromid und Benzol, haben fast gleichen Schmelzpunkt, deshalb enthält auch die eutektische Mischung fast die gleiche Anzahl von Molen beider Komponenten.

Bei dem zweiten Paar, Diphenylamin und Äthylenbromid, schmilzt die eine Komponente schon beträchtlich höher als die andere. Die erstere beteiligt sich deshalb nur mit etwa $\frac{1}{3}$ der Mole an der Bildung der eutektischen Mischung.

In noch viel stärkerer Weise macht sich der Schmelzpunktunterschied bei dem dritten Paare, Äthylenbromid und Naphtalin, geltend, und bei dem letzten Paare schließlich, Quecksilber und Zink, wo die Schmelzpunktdifferenz sehr groß, nämlich rund 450° geworden ist, enthält die eutektische Mischung nur noch wenige (etwa 4) Atomprozent der hochschmelzenden Komponente. Der Gefrierpunkt liegt dementsprechend nur etwa $3\frac{1}{2}$ ° unter dem Schmelzpunkt der niedrig schmelzenden Komponente (— 42,5° und — 39°).

Bei sehr großen Schmelzpunktsdifferenzen der Komponenten kommt es oft vor, daß die eutektische Mischung so wenig von der höher schmelzenden Komponente enthält, daß weder dieser geringe Gehalt quantitativ bestimmt werden kann, noch daß dementsprechend der niedrigere Schmelzpunkt des Eutektikums gegenüber dem der niedriger schmelzenden Komponente deutlich in Erscheinung tritt.³⁸² Mit anderen Worten ausgedrückt, die kristallisierte, höher schmelzende Komponente ist in der verflüssigten, niedriger schmelzenden Komponente bei deren Gefrierpunkt praktisch unlöslich, während mit steigender Temperatur die Löslichkeit sehr schnell zunimmt, so daß bei entsprechenden Temperaturen Mischungen in allen Verhältnissen herstellbar sind.

Mischen sich aber die flüssigen Komponenten nicht in allen Verhältnissen, so daß flüssige Schichten verschiedener Zusammensetzung entstehen, so nimmt die Gefrierpunktskurve eine ganz andere Gestalt an. Hierher gehören die zahlreichen, dem organisch arbeitenden Chemiker oft vorkommenden Fälle, daß „die Stoffe unter der Lösung schmelzen“, wie der Vorgang gewöhnlich genannt wird. Die Erscheinung tritt z. B. ein bei Wasser und Phenol schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei Wasser und Benzoesäure oder Salizylsäure erst bei höherer Temperatur. Auch Benzol und Resorzin geben die Erscheinung. Ein gut untersuchtes Beispiel, das hier der Besprechung zugrunde gelegt werden soll, ist Wasser und Bernsteinsäurenitril.³⁸³ Der Fall ist in der Figur 121 in der üblichen Weise zur Darstellung gebracht.

Der Gefrierpunkt des Wassers fällt durch allmählichen Zusatz von Bernsteinsäurenitril von 0 bis — 1,2°, entsprechend der Linie AC. Bei C tritt Sättigung für das Nitril ein; es ist also der kryohydratische Punkt, wo die Lösung, Eis und kristallisiertes Nitril zusammen existieren. Fügt man mehr Nitril hinzu und erwärmt, so erhält man die Gefrierpunktlinie

³⁸² Z. B. bei Überchlorsäure und Wasser, H. J. VAN WYK, Z. f. anorgan. Ch. 48, 1 (1905).

³⁸³ F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. f. physik. Ch. 23, 418 (1897).

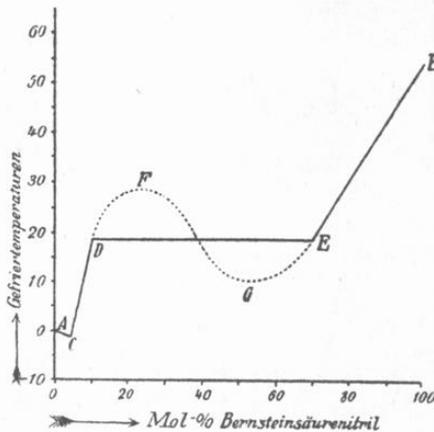


Fig. 121.

Gefrierpunktkurve der Gemische von Wasser und Bernsteinsäurenitril.

des Nitrils CD, wo kristallisiertes Nitril neben der Lösung steigender Konzentration (für Nitril) besteht; anders ausgedrückt, die Sättigungslinie für kristallisiertes Nitril. Bei D tritt nun aber Schichtbildung in der Flüssigkeit ein, die Lösung wird bei Wärmezufuhr nicht mehr konzentrierter für Nitril, sondern es scheidet sich eine zweite, nitrilreichere Flüssigkeitsschicht ab. Es findet also kein einfaches „Schmelzen“ des kristallisierten Nitrils unter der wässrigen Lösung statt, denn das Verflüssigungsprodukt ist kein flüssiges Nitril, sondern eine Lösung von Wasser in flüssigem Nitril. Es liegt demnach nicht das Gleichgewicht (Nitril kristallisiert \rightleftharpoons Nitril flüssig) vor, was ja

die noch gar nicht erreichte Schmelztemperatur des Nitrils voraussetzen würde, sondern es handelt sich um das Gleichgewicht des kristallisierten Nitrils mit einer Lösung von Wasser in flüssigem Nitril.

In D bestehen demnach, Atmosphärendruck vorausgesetzt, nebeneinander 1. kristallisiertes Nitril, 2. nitrilärmere flüssige Phase, 3. nitrilreichere flüssige Phase, alles gebildet aus den beiden Bestandteilen Nitril und Wasser. Nach dem Phasengesetz

$$\begin{aligned} F &= B + 2 - P \\ &= 2 + 2 - 3 = 1 \end{aligned}$$

ist demnach nur eine Freiheit vorhanden, über welche aber schon verfügt wurde durch Festsetzung des Druckes als Atmosphärendruck. Es kann deshalb in dem System weder die Temperatur noch die Zusammensetzung der Phasen variiert werden. Wärmezufuhr bewirkt deshalb lediglich, daß sich auf Kosten der Kristalle und der nitrilärmeren flüssigen Phase die nitrilreichere flüssige Phase vermehrt. Dies geht bis zum Punkte E, wo die letzte Spur der nitrilärmeren flüssigen Phase verschwindet. Dies Verschwinden der einen Phase gibt uns eine Freiheit zurück, wir können die Temperatur steigern, dadurch wird die Zusammensetzung der variablen, der flüssigen, Phase geändert. Wir bewegen uns auf der Linie EB, die in B, dem Schmelzpunkt des reinen Nitrils, die ganze Gefrierpunktkurve abschließt.

Die Figur ist aus Rücksicht auf die Deutlichkeit in ihrem Anfang mit vervierfachen Abszissen gezeichnet. Die wirklichen molekularprozentischen Zusammensetzungen und Temperaturen in den einzelnen Punkten sind:

- A: feste Phase Eis; Flüssigkeit 0 Molprozent Nitril; $t = 0^\circ$.
- C: feste Phasen Eis und Nitril; Flüssigkeit 1,2 Molprozent Nitril; $t = -1,2^\circ$.
- D bis E: feste Phase Nitril; Flüssigkeiten 2,5 und 72 Molprozent Nitril; $t = 18,5^\circ$.
- B: feste Phase Nitril; Flüssigkeit 100 Molprozent Nitril; $t = 54,5^\circ$.

Auch bei der Realisierung einer derartigen Gefrierpunktkurve könnten Überschreitungserscheinungen eintreten. Wenn sich die Lösungen

für Eis oder kristallisiertes Nitril übersättigten, würden sich die Kurventeile AC und DC über C hinaus verlängern, wie das oft beobachtet wird und in der Figur 116 durch die Zeichnung dargestellt wird. Es wäre aber auch denkbar, daß in den Punkten D und E die Abscheidung der zweiten flüssigen Phase ausbliebe, obwohl das nicht beobachtet werden kann, da Übersättigungen für Flüssigkeiten nicht realisierbar sind. Die Kurventeile CD und BE würden sich dann über D und E hinaus verlängern, beide Verlängerungen würden sich vermutlich durch einen Kurvenzug von der Gestalt DFG \bar{E} zusammenschließen, wie es ganz analog in den Figuren 30 und 92 (Seite 175 und 359) dargestellt wurde. Die Analogien sind so auf der Hand liegend, daß es genügt, hier darauf hinzuweisen.³⁸⁴

249. Gefrierpunkt von eutektischen Gemischen oder Kryohydraten und Druck. Wie schon weiter oben abgeleitet wurde, ergibt sich aus dem Phasengesetz eine Abhängigkeit des Gefrierpunktes der Kryohydrate vom Druck. Es ist das schon deshalb zu erwarten, weil die Kristallisation der kryohydratischen Gemische mit einer Volumänderung verbunden zu sein pflegt. Der schon lange vermutete³⁸⁵ Einfluß ist denn auch in der Tat durch Versuche nachgewiesen und auch gemessen worden.³⁸⁶ Es geschah dies in sehr einfacher und eleganter Weise mit Hülfe des beistehend abgebildeten kleinen Apparates, des „Manokryometers“.

Das einseitig offene Glasrohr, dessen Gestalt aus beistehender Figur 122 zu ersehen ist, wurde von A bis B mit dem bei 32,45° schmel-

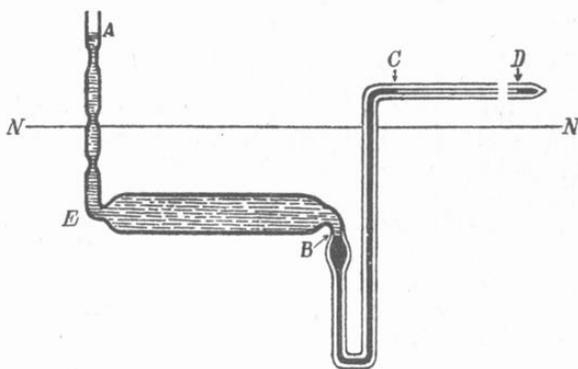


Fig. 122.
Manokryometer.

den Kryohydrat aus 30,1 % Naphtalin und 69,9 % Diphenylamin gefüllt, von B bis C folgt Quecksilber, von C bis D (verkürzt gezeichnet) trockene Luft, von D bis an die zugeschmolzene Spitze wieder Quecksilber. Dieser letzte Quecksilbertropfen dient nur dazu, die Unregelmäßigkeit der Zugschmelzung unschädlich zu machen.

Nachdem das Kryohydrat in dem Teile AE des Rohres vollständig, in EB teilweise geschmolzen war, wurde der Apparat bis NN in ein Flüssigkeitsbad (Thermostat) von 32,45°, dem Schmelzpunkt des Kryohydrates

³⁸⁴ Näheres siehe W. OSTWALD, Lehrbuch II², 867 ff.

³⁸⁵ Schon 1876 von GUTHRIE, Phil. Mag. (5), 1, 450.

³⁸⁶ M. ROLOFF, Z. f. physik. Ch. 17, 325 (1895).

unter Atmosphärendruck, getaucht. Die Substanz in AE wurde bis zur Einstellung des Gleichgewichts geschmolzen erhalten, die Länge der Luftsäule CD gemessen. Dann ließ man das Kryohydrat in AE, soweit es über die Thermostatenflüssigkeit herausragte, erstarren, wodurch sich der Apparat selbsttätig abschloß. Die Einschnürungen im Rohre AE verhinderten, daß der erstarrte Zylinder durch den späteren starken Druck herausgepreßt wurde.

Nun wurde der Thermostat auf eine etwas höhere, konstante Temperatur gebracht. Dadurch schmolz etwas von dem Kryohydrat, die begleitende Volumvermehrung erzeugte den entsprechenden höheren Gleichgewichtsdruck, der durch die Länge der Luftsäule CD gemessen wurde. Der Minderdruck der Quecksilbersäule von B bis C wurde natürlich in Rechnung gesetzt.

Die Beobachtungsergebnisse waren die folgenden:

Temperatur t	Zunahme Δt	Druck p	Zunahme Δp	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
32,45	—	1,00	—	—
32,50	0,05	2,68	1,68	33,7
32,60	0,15	5,92	4,92	32,8
32,70	0,25	9,28	8,28	33,1
32,85	0,40	14,8	13,8	34,5
33,12	0,67	23,2	22,2	33,1
			Mittel	33,4.

Wie die letzte Spalte zeigt, ist das Verhältnis zwischen Druckzunahme und Temperaturzunahme recht nahe konstant, durchschnittlich gleich 33,4, als Mittel aller Versuche (hier ist nur ein Teil aufgeführt) gleich 33,2. Eine Drucksteigerung von 33,4 Atmosphären erhöht also die Gefriertemperatur der eutektischen Mischung um 1°. Eine Barometerschwankung von 0,1 Atmosphäre beeinflusst demnach die Gleichgewichtstemperatur erst um 0,003°, so daß dieser Einfluß für gewöhnliche Zwecke vernachlässigt werden kann, mit einem in Zentigrade (Hundertstelgrade) geteilten Thermometer aber wäre der Einfluß doch schon gerade nachweisbar.

Brächte man das Gemisch von Naphtalin und Diphenylamin in ein Vakuum, so würden bei 32,42° und einem entsprechend kleinen Dampfdruck die vier Phasen: Naphtalin kristallisiert, Diphenylamin kristallisiert, Schmelze mit 30,1 % Naphtalin und 69,9 % Diphenylamin, Dampf beider Stoffe, miteinander im Gleichgewicht sein. Nach dem Phasengesetz ist

$$F = B + 2 - P \\ = 2 + 2 - 4 = 0,$$

so daß hier ein nonvarianter, vierfacher Punkt (vergl. Seite 226) vorliegt. Er erscheint als Durchschnitt von vier univarianten Zustandslinien, welche dadurch auftreten, daß man von den vier im vierfachen Punkt koexistierenden Phasen immer eine fortnimmt.

250. Herstellung und Benutzung von Kryohydraten; Kältemischungen. Kryohydrate oder eutektische Mischungen lassen sich sehr bequem in richtigem Mischungsverhältnis dadurch herstellen, daß man die Komponenten in angenähertem oder auch beliebigem Verhältnis als

Flüssigkeiten vermischt und dann abkühlt, bis konstant bleibende Gefrierpunkte zur Beobachtung gelangen. Unterkühlung ist durch Impfen mit beiden kristallisierten Komponenten zu verhindern. Es kristallisiert dann zunächst der überschießende Bestandteil aus, wenn die Temperatur konstant geworden ist, beide Komponenten im kryohydratischen Verhältnis. Dasselbe richtige Verhältnis besitzt dann der nun abzugießende, noch flüssige Hauptanteil des Gemisches, der nun bei weiterer Wärmenziehung bis zum letzten Tropfen bei konstanter Temperatur gefriert.

Solche gefrierenden kryohydratischen Gemische sind deshalb ganz vorzügliche und bequeme Mittel, um tiefe Temperaturen beliebig lange genau festzuhalten, wobei bemerkt sein mag, daß die gefrierende Mischung die Gleichgewichtstemperatur viel sicherer hält als die schmelzende Mischung.

Wegen der häufigen Anwendung derartiger Kältemischungen im Laboratorium sollen Zusammensetzung und Gefriertemperatur einiger Kryohydrate hier aufgeführt werden, deren erste Komponente stets Eis ist³⁸⁷:

Gefriertemp.	Zweite Komponente.	g anhydr. Salz auf 100 g H ₂ O
— 0,2°	(NH ₄)Al(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	2,6
— 0,5°	Ba(OH) ₂ · 9H ₂ O	1,5
— 0,7°	Ba(NO ₃) ₂	4,5
— 1,0°	K ₂ Cr ₂ O ₇	5,0
— 1,2°	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	4,0
— 1,6°	CuSO ₄ · 5H ₂ O	13,5
— 2,1°	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	6,3
— 2,9°	KNO ₃	12,2
— 3,9°	K ₃ Fe(CN) ₆	ca. 30
— 5,0°	MgSO ₄ · 7H ₂ O	23,5
— 6,55°	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	37,3
— 7,8°	BaCl ₂ · 2H ₂ O	29
— 11,1°	KCl	24,6
— 13,0°	KBr	47
— 15,8°	(NH ₄)Cl	22,9
— 17,35°	(NH ₄)NO ₃	70,0
— 18,5°	NaNO ₃	58,5
— 19,05°	(NH ₄) ₂ SO ₄	62,2
— 21,2°	NaCl · 2H ₂ O	28,9
— 24,0°	Cu(NO ₃) ₂ · 9H ₂ O	56
— 28,0°	NaBr · 5H ₂ O	67,5
— 31°	(NH ₄)Cl · NaNO ₃	?
— 33,6°	MgCl ₂ · 12H ₂ O	26
— 36,5°	K ₂ CO ₃ · 4H ₂ O	65,5
— 55°	CaCl ₂ · 6H ₂ O	42,5
— 62°	ZnCl ₂ · 4H ₂ O	104.

Die Gegenstände, welche man auf diese tiefen, konstanten Temperaturen bringen will, taucht man in die verflüssigten kryohydratischen Mischungen, die man zum langsamen Gefrieren bringt dadurch, daß man sie mit einer etwas kälteren Kältemischung umgibt, z. B. NaCl + Eis,

³⁸⁷ Zusammengestellt nach MEYERHOFFER in den „Physikalisch-Chemischen Tabellen“.

$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Eis}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Eis}$ oder schließlich Alkohol mit festem Kohlendioxyd. Auf diese Weise lassen sich die Temperaturen tagelang festhalten, wobei natürlich für eine möglichst gut isolierende Umhüllung Sorge zu tragen ist, am besten mit loser Wolle oder Watte in dicken Schichten.

251. Das Verdampfen isomorpher Mischungen. Nach den Vorstellungen, die in früheren Kapiteln über das Wesen der Flüssigkeiten und der Kristalle und über die Beziehungen beider Stoffgruppen zueinander entwickelt worden sind, läßt sich erwarten, daß in einfachen Fällen auch die einfachen Beziehungen bezüglich des Verdampfens kristallisierter Stoffgemische angetroffen werden, welche wir hinsichtlich des Verdampfens flüssiger Gemische in einfachen Fällen kennen lernten (siehe Seite 335 und 362).

Ist die kristallisierte Mischung aus den Stoffen A und B zusammengesetzt, welche für sich allein in reinem Zustande bei der Versuchstemperatur die Drucke P_A und P_B ausüben, und besteht die Mischung aus a Molprozenten A und aus $(100-a)$ Molprozenten B, so haben wir aus der Mischung zu erwarten für A den Teildruck

$$p_a = \frac{a}{100} \cdot P_A$$

und für B den Teildruck

$$p_b = \frac{100-a}{100} \cdot P_B,$$

demnach als Gesamtdruck

$$P = p_a + p_b = \frac{a \cdot P_A + (100-a) \cdot P_B}{100}.$$

Dies gilt jedoch, wie bereits bei den flüssigen Gemischen erörtert wurde, nur in einfachen Fällen; das heißt, wenn zunächst die Molekeln der kristallisierten Stoffe und der daraus entstehenden Dämpfe dieselben sind, und wenn sich die Molekeln von A und B in den Mischungen einander kinetisch möglichst vollkommen vertreten. Sind diese Forderungen der Einfachheit nicht erfüllt, so sind Abweichungen zu erwarten, analog denen, welche bei den flüssigen Mischungen ausführlich besprochen worden sind.

Es liegen nur einige wenige Experimentaluntersuchungen über das Verdampfen isomorpher Gemische vor, doch ist durch sie der Nachweis gebracht, daß in der Tat hier dieselben einfachen Verhältnisse angetroffen werden wie bei dem Verdampfen flüssiger Gemische. Bei den isomorphen Mischungen von *p*-Dibrombenzol und *p*-Chlorbrombenzol³⁸⁸ ist der Dampfdruck sehr nahe durch die Formel

$$P = \frac{a \cdot P_A + (100-a)P_B}{100}$$

berechenbar, wie die folgenden Zahlen zeigen:

³⁸⁸ A. SPERANSKI, Z. f. physik. Ch. 51, 55 (1905).

Dampfdrucke isomorpher Gemische von
p-C₆H₄Br₂ und p-C₆H₄BrCl bei 60,3°.

	Mol-% C ₆ H ₄ Br ₂	P gef.	P ber.
1.	0,00	76,7	—
2.	10,69	72,5	70,8
3.	17,98	66,1	66,7
4.	24,54	63,5	63,0
5.	33,73	56,2	57,6
6.	44,71	54,4	51,7
7.	100,00	20,7	—

Unter P sind die Drucke in Höhen von Säulen eines Öles vom Volumgewicht 0,8812 angegeben. Die Abweichungen sind kaum größer als die Unsicherheit der Messungen. Anders jedoch liegt die Sache bei den isomorphen Gemischen von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Dampfdrucke isomorpher Gemische von
p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol bei 50,3°.

	Mol-% C ₆ H ₄ Br ₂	P gef.	P ber.
1.	0,00	103,8	—
2.	20,98	80,5	84,4
3.	30,02	74,2	75,8
4.	36,41	76,8	69,8
5.	49,12	66,3	57,7
6.	75,60	43,9	32,3
7.	100,00	8,9	—

Hier sind die Abweichungen einerseits zu groß, als daß sie nur auf Versuchsfehlern beruhen könnten, andererseits wurden die Abweichungen in sechzehn verschiedenen Versuchsreihen immer nicht nur dem Sinne nach, sondern auch dem Betrage nach wiedergefunden, so daß bei 30 oder weniger Molprozenten Dibromid die gefundenen Dampfdrucke immer kleiner waren als die berechneten, während bei 36 und mehr Molprozenten Dibromid gerade das Umgekehrte der Fall war. Dieser Befund findet zudem noch seine vollkommene Bestätigung durch die Messung der Teildruckkurven, auf welche weiter unten noch zurückzukommen ist. Er findet seine genügende Erklärung durch die Annahme, daß sich die Molekeln des Dichlorides und des Dibromides in der kristallisierten Mischung kinetisch nicht vollständig vertreten, jedenfalls viel weniger vollständig, als das bei den sich auch sonst viel näher stehenden Stoffen p-Dibrombenzol und p-Chlorbrombenzol der Fall ist. Es ist deshalb nicht gerechtfertigt, aus den Abweichungen der berechneten von den gefundenen Dampfdrucken auf Doppelmolekeln (C₆H₄Br₂)₂ zu schließen.³⁸⁹

Noch weniger vollständig als Dichlor- und Dibrombenzol vermögen sich Naphtol und Naphtalin beim Aufbau ihrer Kristalle zu vertreten. Es ist sogar überraschend, daß beide Stoffe überhaupt eine vollständige Mischungsreihe zu bilden vermögen. Es ist das im Sinne früherer Dar-

³⁸⁹ Vgl. Z. f. physik. Ch. 51, 57 (1905).

legungen (siehe Seite 79) dadurch erklärlich, daß der gestaltändernde oder morphotrope Einfluß des Hydroxyles in der großen Molekel $C_{10}H_8$ nicht mehr so stark zur Geltung kommt. Trotzdem sind, wie sich noch zeigen wird, die isomorphen Gemische von Naphtol und Naphtalin unter gewissen Bedingungen sehr unbeständige Gebilde.

Der Dampf isomorpher Gemische von Naphtol und Naphtalin besteht fast nur aus Naphtalin, da die andere Komponente nur äußerst wenig flüchtig ist. Deshalb liefert die Dampfdruckmessung der Mischungen³⁹⁰ praktisch nur den Teildruck des Naphtalins. Es wurde gefunden:

Dampfdruck isomorpher Gemische von
Naphtol und Naphtalin bei 80°.

	Mol-% Naphtol	P gef.	P ber.	P ber. korr.
1.	0,0	99,4	—	—
2.	14,6	88,2	84,9	87,9
3.	17,3	87,6	82,2	87,0
4.	17,4	86,2	82,1	86,9
5.	33,6	75,7	66,0	75,4
6.	46,3	64,1	53,4	66,0
7.	72,2	41,8	27,7	41,7
8.	79,8	38,5	20,0	32,3
9.	100,0	1,2	0,0	0,0.

Unter P gef. ist der Dampfdruck der Mischungen angegeben, gemessen in Millimetern Quecksilber. Unter P ber. ist der Dampfdruck eingetragen, welcher sich unter der Annahme berechnet, daß das Naphtol sich gar nicht an der Druckausbildung beteiligt, das Naphtalin aber proportional der molprozentischen Zusammensetzung der Mischkristalle. Die schlechte Übereinstimmung zeigt, daß diese Voraussetzung ganz und gar nicht zutrifft. Es liegt nun nahe, die Unstimmigkeit darauf zurückzuführen, daß die sehr unähnlichen Stoffe Naphtol und Naphtalin in den Kristallen einander nur sehr unvollkommen vertreten, daß sich deshalb Einflüsse geltend machen der Art, wie sie bei der Dampfbildung aus binären, flüssigen Gemischen dargelegt wurden. Der Versuch, den Dampfdruck des Naphtalins durch die dort entwickelte Formel (Seite 363)

$$p_a = \frac{P_A}{100} \cdot \frac{a}{100} [a + K(100-a) + ka(100-a)]$$

darzustellen, führt denn auch alsbald zum Ziel. Setzt man nämlich $K = 1,9$ und $k = -0,0075$, so erscheinen die unter P ber. korr. aufgeführten Zahlen. Und diese stimmen mit den beobachteten vollständig innerhalb der Messungsfehler überein; nur für die naphtolreichste Mischung wurde eine Zahl gefunden, die viel größer ist (38,5) als die berechnete (32,3). Diese Abweichung war aber vorherzusehen; denn die durch Zusammenschmelzen entstandene Mischung mit 79,8 Molprozenten Naphtol ist ein unbeständiges Gebilde, das langsam zerfällt in Naphtol und naphtolärmere Gemische.³⁹¹ Deshalb kommt der höhere Dampfdruck naphtolärmerer Mischungen zur Messung. Hieraus erklärt sich ferner auch der auffallende Umstand, daß bei mehreren Messungsreihen die Mischungen mit 79,8 Molprozenten Naphtol sogar höhere Dampfdrucke ergaben als

³⁹⁰ A. SPERANSKI, Z. f. physik. Ch. 46, 76 (1903).

³⁹¹ F. W. KÜSTER, Z. f. physik. Ch. 17, 365 (1895).

die Mischungen mit nur 72,2 Molprozenten Naphtol. Hierauf ist weiter unten noch zurückzukommen.

Auch Teildampfdrucke isomorpher Mischungen flüchtiger Stoffe sind in einem Falle gemessen worden³⁹², worüber die folgende Tabelle Auskunft gibt:

Teildampfdrucke isomorpher Gemische von
p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol bei 49,1°.

	Kristalle Mol-% $C_6H_4Cl_2$	Druck des $C_6H_4Cl_2$	Druck des $C_6H_4Br_2$	Gesamt- druck
1.	0,0	0,000	0,031	0,031
2.	10,0	0,054	0,034	0,088
3.	30,0	0,158	0,034	0,192
4.	50,0	0,257	0,029	0,286
5.	70,0	0,350	0,021	0,371
6.	90,0	0,461	0,010	0,471
7.	100,0	0,523	0,000	0,523.

Die Zahlen, welche cm Quecksilber bedeuten, sind in beistehender Figur 123 graphisch dargestellt. Der Gesamtdampfdruck ist von 0 bis etwa 65 Molprozent Dichlorid größer, darüber hinaus kleiner als der nach der Mischungsregel berechnete Druck: es ist das in voller Übereinstimmung mit den oben mitgeteilten Zahlen von A. SPERANSKI, obwohl dieser den Dampfdruck statisch mit dem Manometer maß, während die zuletzt aufgeführten Zahlen erhalten wurden durch Analyse von Luft, die mit den Dämpfen gesättigt war.

Die Teildruckkurve des Dichlorides liegt nicht weit von der geraden Verbindungslinie des Anfangs- und Endpunktes, die Teildrucke des Dibromides aber sind ausnahmslos beträchtlich größer, als nach der Mischungsregel zu erwarten, ja aus den Mischungen mit mehr als etwa 57 Molprozenten Dibromid ist der Teildruck des letzteren größer als der des reinen Stoffes. Hier liegt deshalb die Dampfdruckkurve des Dibromides oberhalb der ausgezogenen Horizontalen, welche dem Dampfdruck des reinen Dibromides

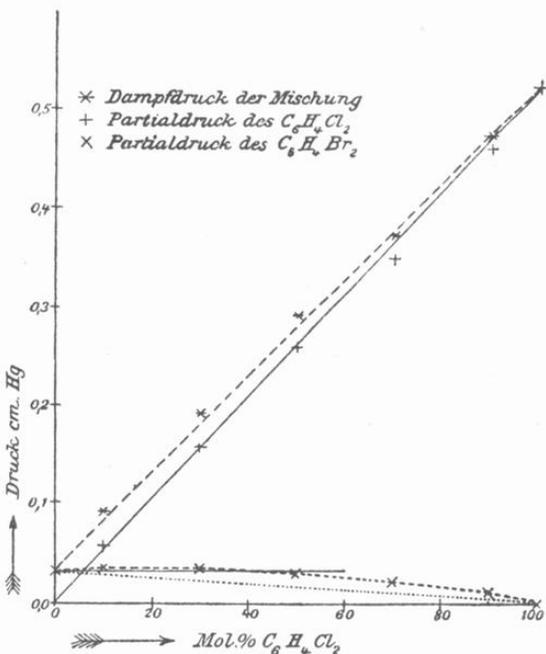


Fig. 123.
Teildampfdrucke isomorpher Mischungen.

³⁹² G. DAHMER und F. W. KÜSTER, Z. f. physik. Ch. 51, 235 (1905).

entspricht. Diese Mischungen sind also für das Dibromid übersättigt, es ist zu erwarten, daß sie allmählich zerfallen in reines Dibromid und an Dibromid ärmere Mischungen. Ein solcher Zerfall konnte denn auch in der Tat experimentell nachgewiesen werden.

Es liegt hier demnach der beachtenswerte Fall vor, daß der Dampfdruck eines Stoffes (Dibrombenzol) erhöht wird durch Zusatz eines zweiten Stoffes (Dichlorbenzol). Wie weiter oben betont wurde (Seite 364), ist dieser Fall an Gemischen zweier Flüssigkeiten noch nicht beobachtet worden, was daraus erklärlich ist, daß für eine Flüssigkeit übersättigte Lösungen in einer anderen Flüssigkeit nicht herstellbar sind. Für einen kristallisierten Stoff übersättigte Lösungen sind aber meist leicht zu bereiten. Der Teildruck eines kristallisierten, flüchtigen Stoffes über einer für letzteren gesättigten Lösung ist nun gleich dem Dampfdruck des reinen Stoffes, deshalb ist der Teildruck eines solchen Stoffes über einer für ihn übersättigten Lösung größer als der Dampfdruck des reinen Stoffes. Analog steigt der Dampfdruck des kristallisierten p-Dibrombenzols durch Zumischen kleinerer Mengen kristallisierten p-Dichlorbenzols.

Es liegt nun nahe zu versuchen, auch die abnormen Teildrucke der kristallisierten Gemische von Dichlor- und Dibrombenzol durch dieselbe Formel (Seite 363)

$$p_a = \frac{P_A}{100} \cdot \frac{a}{100} [a + K(100-a) + ka(100-a)]$$

zur Darstellung zu bringen, welche die abnormen Teildrucke der flüssigen Gemische darzustellen gestattet. Es gelingt dies leicht, wie die folgende Übersicht zeigt:

Teildrucke isomorpher Gemische von p-Dichlorbenzol
und p-Dibrombenzol bei 49,1°.

	Mol.-% C ₆ H ₄ Cl ₂	Teildruck des C ₆ H ₄ Cl ₂			Teildruck des C ₆ H ₄ Br ₂		
		gef.	ber.	ber. korr.	gef.	ber.	ber. korr.
1	0,0	0,000	0,000	0,000	0,031	0,031	0,031
2	10,0	0,054	0,052	0,055	0,034	0,028	0,033
3	30,0	0,158	0,157	0,158	0,034	0,022	0,033
4	50,0	0,257	0,262	0,255	0,029	0,016	0,029
5	70,0	0,350	0,366	0,354	0,021	0,009	0,022
6	90,0	0,461	0,471	0,463	0,010	0,003	0,009
7	100,0	0,523	0,523	0,523	0,000	0,000	0,000

Unter Teildruck ber. sind die Zahlen eingetragen, welche sich unter der Annahme berechnen, daß die Teildrucke lediglich durch den Molprozentgehalt der isomorphen Mischungen bedingt seien. Diese Zahlen stimmen mit den beobachteten bei dem Dichlorid angenähert, bei dem Dibromid aber gar nicht überein.

Unter Teildruck ber. korr. sind dann die Zahlen eingetragen, welche sich aus der obigen, für kinetische Einflüsse korrigierten Formel berechnen, wenn bei dem Dichlorid $K = 1,1$ und $k = -0,003$; bei dem Dibromid $K = 3,1$ und $k = -0,005$ gesetzt wird. Die so berechneten Zahlen weichen von den wirklich gefundenen in keinem Falle mehr ab, als aus der Unsicherheit der Messungen erklärlich ist. Die Formel vermag also auch die Teildrucke der Komponenten isomorpher Gemische darzustellen.

252. Dampfdruck kristallwasserhaltiger Salze. Die Kristallwasser enthaltenden Salze verlieren bekanntlich mehr oder weniger leicht ihr Wasser, indem sie „verwittern“ oder, wie es TSCHERMAK besser nennt, „verstäuben“; denn unter verwittern versteht man durch die Atmosphären herbeigeführte Veränderungen, Wirkungen des Wassers, des Sauerstoffes, des Kohlendioxydes, des Frostes, der Hitze u. s. w., womit aber das Verstäuben nichts zu tun hat. Der Vorgang ist vielmehr lediglich eine Folge der Tatsache, daß jeder Kristallwasser enthaltende Stoff bei gegebener Temperatur Wasserdampf bis zu einem ganz bestimmten Maximaldruck entwickelt und dadurch oft zu Staub zerfällt. Ist dieser Druck größer als der Teildruck des Wasserdampfes in der umgebenden Luft, so kann der Kristall verstäuben, andernfalls nicht.

Es ist betont, der Kristall kann verstäuben; denn es treten hier sehr häufig Überschreitungserscheinungen auf. Man kann oft wahrnehmen, daß aus einem Vorrat von Kristallen eines wasserhaltigen Salzes eine Anzahl der Kristalle schnell und gründlich verstäubt, während andere ganz unverändert bleiben. Letztere zeichnen sich in der Regel durch gute Ausbildung der Flächen und vollständige Unverletztheit aus. Ritzt man aber die Oberfläche so beginnt von der gestörten Stelle aus die Verstäubung und pflanzt sich in ganz derselben Weise fort, wie z. B. in monoklinem Schwefel die Umwandlung in die rhombische Form. Man kann z. B. auch eine spiegelnde Kristallfläche dadurch zum Verstäuben bringen, daß man ihr an einem Punkte nur ganz kurze Zeit die Spitze eines erhitzten Nagels nähert, ohne sie jedoch zu berühren. Die vorübergehende Erhitzung durch Strahlung ruft bald einen Verstäubungsfleck hervor, der sich dann unaufhaltsam weiter ausbreitet. Auch pflegt eine vorher spiegelnde Kristallfläche, wenn sie von selbst zu verstäuben beginnt, dies nicht gleichmäßig an der ganzen Oberfläche zu tun, vielmehr treten zunächst nur vereinzelt kleine Flecken auf, von denen aus sich der Vorgang dann weiter ausbreitet, und zwar oft in Formen, die der Symmetrie des Kristalles entsprechen.³⁹³

Der Dampfdruck der Kristallwasser enthaltenden Salze steigt mit der Temperatur in ganz analoger Weise, wie der Dampfdruck von Flüssigkeiten oder einheitlichen, kristallisierten Stoffen. Für Kaliumkupferchlorid, $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, wurde z. B. gefunden³⁹⁴:

Temp.	mm Hg	Temp.	mm Hg	Temp.	mm Hg
15,5	2,6	51,5	30,9	74,6	131,0
34	8,9	56,1	42,0	89,2	278,5
42,3	18,9	59,1	50,7	91,1	308
46,6	24,0	64,5	73,2	92,6	327

Die Eigenschaft des Verstäubens ist demnach eine durchaus relative, sie hängt ab von der Temperatur und von dem Teildruck des Wasserdampfes in der umgebenden Luft. Das hier als Beispiel gewählte Salz hat bei Zimmertemperatur eine Dampfspannung von 2,6 mm. In der mit Wasserdampf gesättigten Luft ist dessen Teildruck bei gleicher Temperatur

³⁹³ C. PAPE, Pogg. Ann. 124, 329; 125, 513 (1865); 133, 364 (1868); 135, 1 (1869).
SOHNCKE, Z. f. Kristallogr. 4, 225 (1880).

³⁹⁴ J. G. C. VRIENS, Z. f. physik. Ch. 7, 218 (1891).

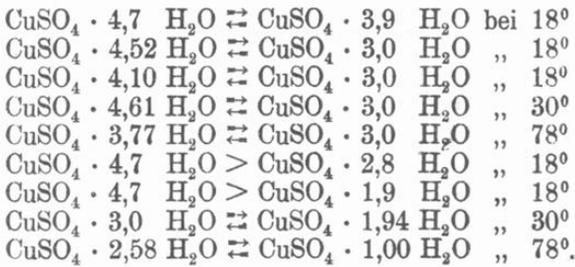
13,14 mm. Das Salz kann also erst in relativ trockener Luft verstäuben, wenn der relative Feuchtigkeitsgehalt unter $\frac{2,6}{13,14} = 20\%$ fällt, was in freier Luft wohl nie vorkommt, in kalten Wintern im geheizten Zimmer jedoch eintreten kann.

Wie der Verlauf der Dampfdruckkurve des Salzes liegt, wird der Dampfdruck bei genügend hoher Temperatur, wenig über 100° , Atmosphärendruck erreichen — vorausgesetzt natürlich, daß das Salz nicht vorher schmilzt oder sich sonst verändert. Das Salz, oder, wenn man es so ausdrücken will, „das in ihm enthaltene Kristallwasser“, hat also gewissermaßen auch einen Siedepunkt. Hat man das Salz an freier Atmosphäre bis auf diese Temperatur erhitzt, so wird durch weiterhin zugeführte Wärme (wenn man von etwa eintretenden Überschreitungserscheinungen absieht) nicht mehr die Temperatur erhöht, sondern nur bei konstanter Temperatur die Entwicklung des Wasserdampfes beschleunigt. Die kristallwasserhaltigen Salze verhalten sich also in dieser Hinsicht ganz so wie diejenigen kristallisierten Stoffe, die, als Ganzes verdampfend, bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur einen dem Atmosphärendruck gleichen Dampfdruck erreichen (vergl. Seite 185). Der Unterschied ist nur der, daß die kristallwasserhaltigen Salze bei ihrem Siedepunkt nicht vollständig fortkochen, sondern daß wasserfreies Salz oder ein niedrigeres Hydrat hinterbleibt. Der Siedepunkt des Gipses, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, liegt z. B. bei $103,3^\circ$, also wenig höher als der Siedepunkt des Wassers.

Vermag ein Salz verschiedene Hydrate zu bilden, so hat jedes derselben als selbständiger Stoff seine eigene Dampfdruckkurve. Verschiedene Hydrate haben nur bei Umwandlungstemperaturen gleiche Dampfdrucke. Bei diesen Temperaturen gelangen ihre Dampfdruckkurven zum Durchschnitt.

253. Konstanz der Dampfspannung kristallwasserhaltiger Salze bei fortschreitender Entwässerung. Entzieht man einer flüssigen Lösung von Salz in Wasser Teile des letzteren durch Verdampfen, so wird die Dampfspannung in dem Maße kleiner, wie die Lösung für das Salz konzentrierter wird. Ganz anders verhält sich aber das kristallisierte Gebilde aus Salz und Wasser, das kristallwasserhaltige Salz. Dieses behält seine ursprüngliche Dampfspannung bei fortschreitendem Wasserverlust so lange bei, bis es vollständig, sei es in das wasserfreie Salz, sei es in ein niedrigeres Hydrat, übergegangen ist. Als Beleg hierfür seien Versuche mitgeteilt, die mit Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ausgeführt worden sind.³⁹⁵ Proben verschieden stark entwässerten Kupfervitrioles wurden in geschlossenen Räumen lange Zeit (bis zu mehreren Monaten) nebeneinander belassen bei verschiedenen Temperaturen, worauf durch Wägung ermittelt wurde, ob und in welchem Sinne ein Wasseraustausch stattgefunden hatte. Bei den folgenden Angaben bedeutet \rightleftharpoons , daß kein Wasseraustausch erfolgt ist, die Dampfdrucke also gleich waren, $>$ bedeutet, daß Wasser von links nach rechts übergang, das Salz links also größeren Dampfdruck hatte. Die Messungsergebnisse sind

³⁹⁵ J. L. ANDREAE, Z. f. physik. Ch. 7, 260 (1891).



Aus diesen Zahlen läßt sich entnehmen, daß alle Sulfate mit einem Wassergehalt von 5,0 bis 3,0 Molen bei allen Temperaturen gleichen Dampfdruck haben. Ebenso haben alle Sulfate mit einem Wassergehalt von 3,0 bis 1,0 Molen einen kleineren, aber unter sich gleichen Dampfdruck. Diese Resultate wurden durch statische Messung durchaus bestätigt.

Die Erklärung dieser Tatsache ist eine sehr einfache: Der ursprüngliche Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, liefert beim Entwässern zunächst das Trihydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. Da sich Pentahydrat und Trihydrat gegenseitig nicht lösen, so behält das noch nicht zersetzte Pentahydrat seine Eigenschaften, also auch seine Dampfspannung, unverändert bei. Die beiden Salze des ersten der oben angeführten Versuche, welche nach der Analyse als $\text{CuSO}_4 \cdot 4,7 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 3,9 \text{ H}_2\text{O}$ angegeben sind, sind also tatsächlich Gemische aus einerseits 85 Molprozent $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ und 15 Molprozent $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, und aus andererseits 45 Molprozent $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ und 55 Molprozent $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. Solche Mischungen müssen aber notwendig gleiche Dampfdrucke haben, da es ja auf die Mengenverhältnisse der Phasen bei der Ausbildung der Gleichgewichtsdrucke gar nicht ankommt.

Analog sind die Entwässerungsprodukte, welche auf ein Mol Sulfat ein bis drei Mole Wasser enthalten, zusammengesetzt aus wechselnden Mengen Trihydrat und Monohydrat. Erst letzteres liefert bei Fortsetzung der Entwässerung das wasserfreie Salz.

Stellt man die Dampfdrucke von Kupfersulfat mit verschiedenem Wassergehalt graphisch dar, indem man die Mole Wasser auf 1 Mol Sulfat als Abszissen, die Drucke als Ordinaten einträgt, so erhält man die Figur 124. Das wasserfreie Salz hat den Wasserdampfdruck Null.

Die erste Spur Wasser, welche man hinzugibt, erzeugt sofort die entsprechende Menge Monohydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der Dampfdruck schnellst sofort bis a empor, dem Dampfdruck des Monohydrates, und bleibt nun bis b konstant, bis das Salz quantitativ in Monohydrat übergegangen ist. Sowie die Grenze von 1 Mol Wasser auf 1 Mol Sulfat überschritten wird, schnellst der Druck von b bis c empor, dem Drucke

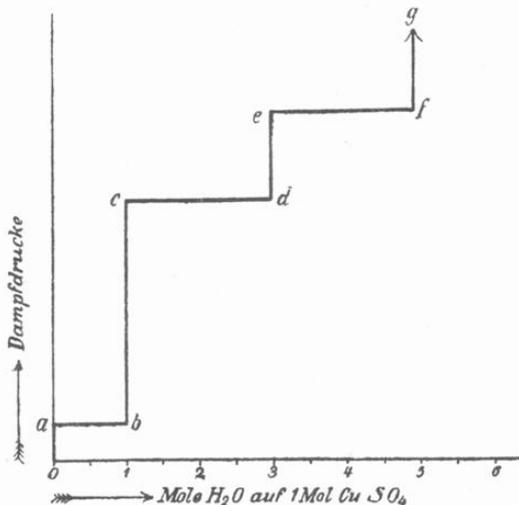


Fig. 124.
Wasserdampfspannung von Kupfersulfat mit verschiedenem Wassergehalt bei 20°.

des Trihydrates, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, der bis d konstant bleibt, worauf wieder mit einem Sprunge der Druck e des Pentahydrates, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, erreicht wird. Dieser bleibt dann bis f, dem Punkte der vollständigen Verwandlung in Pentahydrat, konstant. Wird nun noch etwas Wasser hinzugegeben, so bildet dieses eine gesättigte Lösung des Vitriols neben überschüssigem Salz, der Dampfdruck schnell deshalb wieder empor bis zum Druck der gesättigten Lösung, welcher bei steigendem Wasserzusatz erhalten bleibt, bis alles Salz gelöst ist. Jetzt aber folgt bei weiterem Wasserzusatz ein allmähliches Steigen des Dampfdruckes der immer verdünnter werdenden Lösung, bis bei unendlicher Verdünnung asymptotisch der Dampfdruck des reinen Wassers erreicht wird.

Zu der Figur ist noch zu bemerken, daß die Linien b c und d e im experimentell gefundenen Verhältnis stehen; denn die Druckunterschiede Trihydrat-Monohydrat und Pentahydrat-Trihydrat verhalten sich wie 59:23. Die Länge der Linie o a aber ist willkürlich angenommen, da sie nicht gemessen worden ist.

254. Der Dampfdruck kristallwasserhaltiger Salze und das Phasengesetz. Bringt man einen Kristallwasser enthaltenden Kristall in Wasserdampf der Dichte, welche seinem Dampfdrucke bei der angenommenen Temperatur entspricht, so haben wir zwei Bestandteile (wasserfreies Salz und Wasser) und zwei Phasen (Wasserdampf und Salz). Nach dem Phasengesetz ist demnach

$$F = B + 2 - P = 2 + 2 - 2 = 2,$$

es sind zwei Freiheiten vorhanden. Über eine ist durch Festsetzung der Versuchstemperatur verfügt. Die andere Freiheit läßt erkennen, daß die vorhandene variable Phase, der Wasserdampf, keine festgelegte ist. Sie kann vielmehr verändert werden, so daß das Salz und der Wasserdampf angenommener Dichte gar keinem vollständigen Gleichgewicht entsprechen. Das System kann also auch bei anderem Wasserdampfdruck bestehen. Das Gleichgewicht wird erst dadurch gegeben, daß als weitere Phase das andere Zerfallprodukt des kristallwasserhaltigen Salzes, das wasserfreie Salz oder niedere Hydrat, hinzutritt.³⁹⁶ Dann ist

$$F = B + 2 - P = 2 + 2 - 3 = 1,$$

also das Gleichgewicht durch Festsetzung der Versuchstemperatur vollständig gegeben.

Hiernach besteht also doch ein ganz wesentlicher Unterschied zwischen dem Verdampfen einer homogenen Flüssigkeit, z. B. von Wasser, und dem Verstäuben des kristallwasserhaltigen Salzes; es ist nicht gerechtfertigt, beide Vorgänge als vollständig analog anzusehen. Beim Verdampfen von Wasser verwandelt sich die eine Phase glattauf in die andere, beim Verstäuben des Salzes aber muß notwendig eine dritte Phase nebenher entstehen. Und es ist verständlich, daß die Eigenschaften dieser dritten Phase das Gleichgewicht gerade so gut mitbestimmen wie die Eigenschaften der Dampfphase. Sind nun mehrere dritte Phasen möglich, so wird die Dampfphase verschieden ausfallen, je nachdem, welche dritte Phase durch die Verdampfung entsteht.

³⁹⁶ H. W. B. ROOZEBOOM, Z. f. physik. Ch. 4, 41 (1889).

So können z. B. aus dem gewöhnlichen Hexahydrat des Calciumchlorides, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zwei verschiedene Tetrahydrate entstehen, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$. Das Hexahydrat zeigt nun in der Tat verschiedenen Dampfdruck, je nachdem es zu dem α - oder zu dem β -Tetrahydrat verwittert³⁹⁷:

Dampfdruck p des Calciumchloridhexahydrates bei der Verstäubung zu α - und β -Tetrahydrat:

Temp.	p_α	$p_\alpha : P$	p_β	$p_\beta : P$
— 15°	0,027 cm	0,190	0,022 cm	0,153
0°	0,092	0,200	0,076	0,165
10°	0,192	0,210	0,162	0,177
20°	0,378	0,212	0,315	0,182
25°	0,508	0,216	0,432	0,185
29,2°	—	—	0,562	0,188
29,8°	0,680	0,218	—	—

P ist der Dampfdruck des Wassers gleicher Temperatur. Das Verhältnis der Verstäubungsdrucke p_α und p_β zum Dampfdruck des Wassers ist also nicht konstant, es wird vielmehr mit steigender Temperatur langsam größer. 29,2 und 29,8 sind die Schmelzpunkte der beiden Tetrahydrate. Das α -Tetrahydrat ist also die beständigere Verbindung, dementsprechend ist auch der Verstäubungsdruck zu α der größere. Wenn α und β einen Umwandlungspunkt besäßen, würden hier die Verstäubungsdrucke gleich werden.

Der Verstäubungsdruck des Calciumchloridhexahydrates $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zum beständigeren Tetrahydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$ ist also größer als der zu dem unbeständigeren Tetrahydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$; und ebenso ist, wie wir unten sehen werden, der Verstäubungsdruck des Gipses $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zum beständigeren gewöhnlichen Anhydrit CaSO_4 größer, als der Verstäubungsdruck zum unbeständigeren „löslichen“ Anhydrit. Man wird deshalb fragen, ob die Verstäubung zum beständigeren Produkt notwendig und immer den größeren Druck ergibt. Eine einfache Betrachtung zeigt, daß dies in der Tat immer der Fall sein muß.

In beistehender Figur 125 sei H das verstäubende Hydrat, in Berührung einerseits mit dem bei der herrschenden Temperatur beständigeren Verstäubungsprodukt b , andererseits mit dem unbeständigeren Produkt u ; alles unter einer Glocke; nun entwickeln sich an den Berührungsflächen Hb und Hu die Verstäubungsdrucke p_b und p_u , von welchen wir zunächst annehmen, es sei $p_b > p_u$. Dann

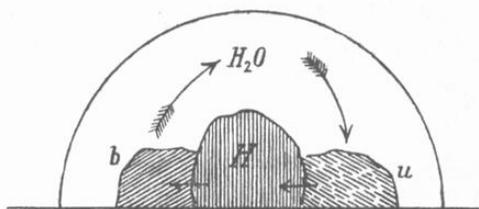


Fig. 125.

Verstäubendes Hydrat (H) in Berührung mit einem beständigen (b) und einem unbeständigen (u) Verstäubungsprodukt und mit Wasserdampf.

wird durch den sich bei Hb ausbildenden Druck der Gleichgewichtsdruck bei Hu überschritten, also nimmt u Wasser auf und geht in H über. Durch die Absorption von Wasser bei Hu sinkt nun aber der

³⁹⁷ H. W. B. ROOZEBOOM, Z. f. physik. Ch. 4, 41 (1889).

Druck bei H b unter den Gleichgewichtsdruck, es geht deshalb H durch Wasserabgabe in b über, welcher Vorgang sich wiederholt, bis alles u in H verwandelt und die entsprechende Menge von H in b übergegangen ist. Diese Umwandlung wird durch die eingezeichneten Pfeile angedeutet. Die Umwandlung von u in b durch Vermittlung von H verläuft also gerade so, als wenn sich u und b direkt berühren, was mit dem bekannten Satze in Übereinstimmung ist, daß ein System, das auf die eine Weise nicht im Gleichgewicht ist, auch auf jede andere Weise nicht im Gleichgewicht ist. Die beiden anderen Voraussetzungen, $p_b = p_u$ oder $p_b < p_u$, führen aber, wie wohl ohne weiteres einleuchtet, zu Widersprüchen. Es ist demnach bewiesen, daß die Verstäubung zum beständigeren Produkt notwendig den größeren Druck hervorruft.

Ein weiteres, klassisches Beispiel für die Abhängigkeit des Verstäubungsdruckes vom Verstäubungsprodukt bietet der Gips, das Calciumsulfatdihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Der Gips kann verstäuben

1. zum gewöhnlichen Anhydrit, CaSO_4 ;
2. zum „löslichen“ Anhydrit, CaSO_4 ;
3. zum Halbhydrat $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Verstäubungsdrucke p_1 , p_2 und p_3 sind³⁹⁸:

Verstäubungsdrucke von Gyps zu Halbhydrat p_3 ;
löslichem Anhydrit p_2 und gewöhnlichem Anhydrit p_1
(cm Quecksilber).

Temp.	p_3	p_2	p_1
0°	0,117	0,152	0,206
10°	0,278	0,355	0,479
20°	0,624	0,777	1,05
30°	1,27	1,61	2,16
40°	2,63	3,18	4,25
50°	5,00	5,99	7,97
60°	9,14	10,8	(63 ^{1/2} °) 14,3.
70°	16,1	18,8	
80°	27,2	31,6	
90°	44,6	51,3	
100°	71,1	(93°) 58,8	
107°	97,1		

In beistehender Figur 126 sind diese Zahlen graphisch dargestellt, und zwar sind von 0 bis 35°, von 35 bis 80° und von 80 bis 110° verschiedene Vertikalmaßstäbe gewählt, um die Figur deutlich und doch nicht zu groß zu machen.

Die oberste, punktierte Kurve W ist die Dampfdruckkurve des Wassers, darunter folgen 1 bis 3 die Verstäubungsdampfdruckkurven des Gipses, 1 gegen den gewöhnlichen Anhydrit, 2 gegen den löslichen Anhydrit, 3 gegen das Halbhydrat.

Sehr zu beachten ist die Lage der drei Verstäubungsdampfdruckkurven zur Wasserdampfdruckkurve: letztere wird von den drei ersteren in den Punkten a ($t = 63,5^\circ$, $p = 17,5$ cm), b ($t = 93^\circ$, $p = 58,8$ cm) und c ($t = 107^\circ$, $p = 97,1$ cm) geschnitten. Bei

³⁹⁸ J. H. VAN'T HOFF. E. F. ARMSTRONG, W. HINRICHSEN, F. WEIGERT und G. JUST. Z. f. physik. Ch. 45, 288 (1903).

höheren als den angeführten Temperaturen würde sich demnach aus dem Gips der Wasserdampf mit stärkeren Drucken ent-

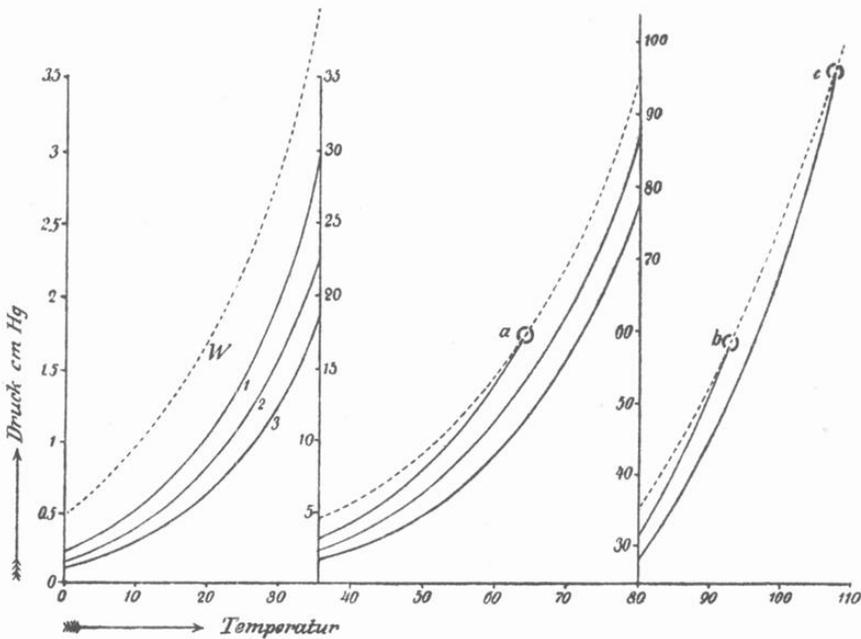


Fig. 126.

Dampfdruck des Wassers (W) und Verstäubungsdrucke des Gipses in Berührung mit 1 gewöhnlichem Anhydrit, 2 „löslichem“ Anhydrit und 3 Halbhydrat.

wickeln, wie aus reinem, flüssigem Wasser. Der Gips würde demnach unter diesen Bedingungen zerfallen in Halbhydrat resp. die Anhydrite und übersättigten Wasserdampf, der bei Aufhebung der Übersättigung in gesättigte Lösung des Halbhydrates resp. der Anhydrite übergehen würde.

Die Punkte a, b und c sind Umwandlungspunkte, die dazu gehörenden Temperaturen 63,5°, 93° und 107° sind Umwandlungstemperaturen. Bei 63,5° und 17,5 cm Druck besteht das Gleichgewicht

Gips \rightleftharpoons gew. Anhydrit + Wasser (Lösung),

bei 93° und 58,8 cm Druck besteht das Gleichgewicht

Gips \rightleftharpoons lösl. Anhydrit + Wasser (Lösung),

und bei 107° und 97,1 cm Druck besteht das Gleichgewicht

Gips \rightleftharpoons Halbhydrat + Wasser (Lösung).

255. Kinetische Vorstellungen über die Abhängigkeit der Verstäubungstension von der neu entstehenden Phase. Es liegt nahe, den Verstäubungsvorgang kristallwasserhaltiger Salze als etwas dem Verdampfen reiner Flüssigkeiten ganz Analoges aufzufassen, deshalb den Einfluß der entstehenden neuen festen Phase ganz zu übersehen, wie das bis vor nicht langer Zeit (1888) auch tatsächlich immer geschehen ist. Man würde deshalb annehmen, daß Gips bei gegebener Temperatur immer denselben Dampfdruck entwickelt, gleichgültig, ob daneben Halbhydrat,

löslicher oder gewöhnlicher Anhydrit entsteht; denn der Gips, der doch das Wasser liefert, ist ja immer derselbe. Gibt doch auch Wasser immer denselben Dampfdruck, gleichgültig, ob daneben als dritte Phase noch Demant oder Gold oder sonst ein in Wasser unlöslicher Stoff vorhanden ist. Und auch die Anhydrite und das Halbhydrat lösen sich nicht im Gips.

Es fragt sich nun, wie sich der tatsächlich doch vorhandene Einfluß des festen Verstäubungsproduktes auf den Wasserdampfdruck mit den kinetischen Vorstellungen, die sich doch sonst als so brauchbare Führer beharren, vereinigen resp. sich aus ihnen herleiten läßt.

Das Hydrat H stehe einmal mit dem Anhydrit A_1 und Wasserdampf bestimmter Dichte W_1 , das andere Mal mit dem Anhydrit A_2 und Wasserdampf einer anderen, bestimmten Dichte W_2 im Gleichgewicht. Nach unseren kinetischen Vorstellungen heißt das nun nicht, daß die fraglichen Umsetzungen im Gleichgewicht gar nicht mehr verlaufen, sondern daß sie vielmehr in entgegengesetztem Sinne mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen, so daß die Summe der Vorgänge Null ist. Diesen Zustand drücken die Gleichgewichtsgleichungen



aus.

Nun darf man von vornherein nicht erwarten, daß die beiden Reaktionen $H \rightarrow A_1 + W_1$ und $H \rightarrow A_2 + W_2$ mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen, gerade so wenig, wie man z. B. erwartet, daß sich bei gegebener Temperatur flüssiger Schwefel gleich schnell in rhombischen oder monoklinen Schwefel verwandelt. Ebenso darf man auch nicht erwarten, daß die umgekehrten Vorgänge $A_1 + W_1 \rightarrow H$ und $A_2 + W_2 \rightarrow H$ gleich schnell verlaufen. Von der Geschwindigkeit dieser Vorgänge hängt aber der Stand der Reaktion, und damit die Dichte, der Druck, des Wasserdampfes ab. Es ist also bei eingehender Betrachtung vom kinetischen Standpunkt aus gar nicht zu erwarten, daß der Wasserdampfdruck über einem kristallwasserhaltigen Salze ein an sich gegebener, vom festen Zerfallprodukt unabhängiger sei.

Weiter könnte es scheinen, daß auch die Größe der Oberflächen der festen Phasen H, A_1 und A_2 einen Einfluß auf das Gleichgewicht haben könnte; denn das Hydrat zerfällt doch an seiner Oberfläche, ebenso wie die Anhydrite an ihrer Oberfläche das Wasser wieder aufnehmen. Stellt sich bei gleicher Oberfläche von H und A_1 das Gleichgewicht mit dem Wasserdampfdruck W_1 her, so gibt in der Zeiteinheit der qcm von H ebensoviel Wasser aus, als der qcm von A_1 aufnimmt. Wird nun die Oberfläche von H verdoppelt, so müßte in der Zeiteinheit doppelt soviel Wasser entstehen als vorher, es müßte sich deshalb ein neuer, höherer Wasserdruck einstellen, der bewirkt, daß die Wasserabgabe von H pro qcm verlangsamt, die Wasseraufnahme durch A_1 pro qcm beschleunigt wird, bis wieder Gleichgewicht vorhanden ist. Tatsächlich aber ist der Dampfdruck ganz unabhängig von dem Mengen-, also auch Oberflächenverhältnis von Hydrat und Anhydrit. Und die Sachlage darf auch gar nicht anders erwartet werden. Aus zwei Gründen.

Einmal ist zu beachten, daß für den Zerfall des Hydrates, ebenso wenig wie für seine Rückbildung, nicht die ganze Oberfläche der festen Phasen gleichmäßig in Betracht kommt. Es hat sich vielmehr gezeigt, wie schon oben mitgeteilt wurde, daß reine Kristallflächen der Hydrate, ohne Wasser abzugeben, in einer Umgebung erweilen können, in welcher der Wasserdampfdruck kleiner ist als der Verstäubungsdruck. Die Wasser-

abgabe beginnt aber sofort, sobald die Hydratfläche mit dem Verstäubungsprodukt infiziert wird, und die regelmäßige Ausbildung von Verstäubungsfiguren lehrt, daß der Vorgang tatsächlich nur an der unmittelbaren Berührungsfläche verläuft (gerade so wie die Kristallbildung aus der Flüssigkeit), zumal wenn der Gleichgewichtsdampfdruck schon sehr nahe erreicht ist (metastabiler Zustand). Analoges gilt vom umgekehrten Vorgang, der Anhydrit nimmt nicht notwendig unter Bildung des Hydrates Wasserdampf auf, auch wenn der Gleichgewichtsdruck ein wenig überschritten ist, wenn nur von dem Hydrat keine Keime zugegen sind. An der Reaktion $H \rightleftharpoons A + W$ beteiligen sich also beim Gleichgewichtsdruck nur die Flächen des Hydrates und des Anhydrites, welche sich gegenseitig direkt berühren. Hydrat und Anhydrit haben deshalb beim Gleichgewicht stets gleiche wirksame Oberflächen, so daß fernere, intakte Oberflächenentwicklung ohne Wirkung ist.

Und zweitens ist folgendes zu beachten. In dem Moment, wo z. B. ein Teil der vorher intakten und deshalb nicht reagierenden Fläche des Hydrates mit in Reaktion träte und dadurch den Wasserdampfdruck steigerte, würde ja durch die Reaktion selbst dieselbe Fläche Anhydrit erzeugt werden, so daß die Gleichheit der reagierenden Flächen auf beiden Seiten im Augenblick der Störung auch wiederhergestellt wäre. Tatsächlich werden durch den unendlich mannigfaltigen lokalen Wechsel der Reaktionen die Oberflächen des Hydrates und Anhydrites alsbald gleichwertig werden, indem sie sich nach Einführung in den Reaktionsraum sofort mit einer zunächst unendlich dünnen, aus Hydrat und Anhydrit gemischten Schicht überdecken, die sich der direkten Wahrnehmung entzieht, da sie zunächst nur von der Dicke der kleinsten noch wirksamen Kristallkeime zu sein braucht.

Die Tatsache, daß kristallisierte Phasen unabhängig von ihrer Oberflächenentwicklung mit konstanter Wirksamkeit an Gleichgewichten teilnehmen, steht hiernach in keiner Weise im Widerspruch mit den kinetischen Vorstellungen, wie wohl früher angenommen worden ist.³⁹⁹ Auch andere Betrachtungsweisen führen zu dem gleichen Resultat.⁴⁰⁰

256. Änderung der Dampfspannung kristallwasserhaltiger Stoffe bei fortschreitender Entwässerung. Wir haben gesehen, daß kristallwasserhaltige Salze bei fortschreitender Entwässerung ihre Dampfspannung nicht, oder, wenn mehrere Entwässerungsprodukte nacheinander auftreten, periodisch und sprungweise ändern. Und wir haben als Bedingung des konstanten Druckes erkannt, daß die verstäubende Phase in den Teilen, die noch nicht reagierten, unverändert bleibt und mit einem festen Verstäubungsprodukt gegebener Eigenschaften in Berührung steht.

Es sind nun aber auch einige Fälle beobachtet worden, wo kristallisierte, wasserhaltige Phasen bei kontinuierlicher Wasserabgabe kontinuierlich kleiner werdenden Wasserdampfdruck zeigten. Es muß ausdrücklich betont werden kristallisierte, wasserhaltige Phasen, weil sonst hier fälschlich an gewisse zwar feste, aber nicht kri-

³⁹⁹ Vgl. z. B. A. HORSTMANN, Z. f. physik. Ch. 6, 1 (1890).

⁴⁰⁰ W. NERNST, Lehrbuch (4), 460, 464.

stallisierte; wasserhaltige Systeme gedacht werden könnte, wie Kieselsäuregel, Eisenhydroxyd, Hyalith, Opal, Hydrophan, Stärke u. s. w.

Bezüglich der kristallisierten, wasserhaltigen Stoffe wurde zunächst gefunden⁴⁰¹, daß Magnesiumplatincyanür, bei Zimmertemperatur aus Wasser kristallisiert, die Formel $\text{MgPt}(\text{CN})_4 \cdot 6,85 \text{H}_2\text{O}$ besitzt. Diese Kristalle zeigen denselben Dampfdruck, wie ihre gesättigte Lösung. Beim Trocknen bleiben sie vollständig homogen und klar, der Dampfdruck nimmt stetig mit dem Wassergehalt ab, bis er bei 19° 0,7 cm beträgt, wo dann die Kristalle die Zusammensetzung $\text{MgPt}(\text{CN})_4 \cdot 6,25 \text{H}_2\text{O}$ haben. Wird die Trocknung noch weiter getrieben, so entsteht unstetig unter Bildung einer neuen Phase das Pentahydrat $\text{MgPt}(\text{CN})_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, und das Salz verhält sich weiterhin wie die gewöhnlichen Hydrate.

Ganz ähnlich verhalten sich die meisten Zeolithe. Von diesen wasserhaltigen, sehr schön kristallisierenden Silikaten war schon lange bekannt⁴⁰², daß sie, ohne ihr homogenes, klares Aussehen zu verlieren, beim Trocknen einen Teil ihres Wassers abgeben können, den sie aber an feuchter Luft wieder aufnehmen. Zudem ändert sich beim Trocknen die Lage der optischen Achsen in stetiger Weise, um beim Wiederaufnehmen des Wassers wieder in die ursprüngliche Lage zurückzukehren. Wird aber die Wiederaufnahme des Wassers durch eine Fettschicht verhindert, so gehen auch die optischen Achsen nicht wieder zurück.

Die Messung des Wasserdampfdruckes der Zeolithe hat nun ergeben⁴⁰³, daß viele von ihnen über Schwefelsäure verschiedener Konzentration beträchtliche Wassermengen abgeben, dabei klar bleiben und Dampfdrucke zeigen, die mit fortschreitendem Wasserverlust ständig kleiner werden. Daß es sich hierbei um wirkliche Gleichgewichtsdrucke handelt, ergibt sich daraus, daß bei der Wiederaufnahme des Wassers wieder dieselben, dem jedesmaligen Wassergehalte, entsprechenden Dampfdrucke auftreten.

Die Tatsache, daß die Zeolithe beim Wasserverlust klar und homogen bleiben, zeigt, daß sich hier nicht, wie beim Verstäuben aller anderen Kristallwasser enthaltenden Salze, eine neue, feste Phase bildet; die kristallisierte Phase bleibt vielmehr trotz der Änderung der Zusammensetzung homogen, sie ist also eine variable Phase, wie eine Lösung, deshalb muß sich mit der Konzentration des Wassers in ihr auch die Konzentration des Wassers im Dampfraum, der Dampfdruck, ändern. Als Beispiel seien hier die Zahlen angeführt, die am Natrolith beobachtet wurden:

Wasserverlust und Dampfdruck des Natrolithes (bei 19°).

Wasserverl.	Dampfdr.	Wasserverl.	Dampfdr.
0,00 %	1,632 cm	0,39 %	0,911 cm
0,21	1,455	0,61	0,208
0,25	1,248	0,79	0,039.

Es fragt sich nun, wie das Homogenbleiben der kristallisierten Phase zu erklären ist. Man kann annehmen, daß höhere Hydrate in niedere Hydrate übergehen und dabei keine Entmischung stattfindet, weil beide Hydrate sich entweder isomorph mischen oder feste Lösungen bilden.

⁴⁰¹ G. TAMMANN, Wied. Ann. 63, 16–22 (1897).

⁴⁰² DAMOUR, Ann. de Chim. et Phys. (3), 53 und MALLARD, Bull. soc. min. 5, 255 (1882); W. KLEIN, Z. f. Kristall. 9, 38 (1884); RINNE, N. Jahrb. f. Min. 2, 17 (1887).

⁴⁰³ G. TAMMANN, Z. f. physik. Ch. 27, 323 (1898).

Beides ist sehr unwahrscheinlich. Denn sonst pflegen verschiedene Hydrate von Salzen weder isomorph zu sein, noch sich gegenseitig zu lösen. Auch treten hier die optischen Anomalien nicht auf, die man sonst beim Zusammenkristallisieren unvollkommen isomorpher Stoffe oder bei festen Lösungen zu finden gewohnt ist. Noch etwas anderes spricht gegen die Annahme, daß es sich um isomorphe Mischungen verschiedener Hydrate handelt.

Wollte man z. B. annehmen, daß es sich bei dem oben erwähnten Magnesiumplatincyranür um isomorphe Gemische des Heptahydrates und Hexahydrates handelte, so wäre zu erwarten, daß die frischen Kristalle die Formel $\text{MgPt}(\text{CN})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und einen ihnen eigentümlichen Dampfdruck besäßen, der bei fortschreitender Entwässerung stetig fiel, bis mit der Formel $\text{MgPt}(\text{CN})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ der dem Hexahydrat eigentümliche Dampfdruck erreicht wäre. Statt dessen zeigt aber das Salz anfangs den Dampfdruck seiner gesättigten Lösung, das ist also der höchste, bei dem es überhaupt existieren kann. Und Analoges findet sich bei den Zeolithen wieder. Ihr Dampfdruck steigt bis zu dem des reinen Wassers und sinkt von da an stetig mit fortschreitendem Wasserverlust. Nirgends macht sich ein den Stoffen eigentümlicher Dampfdruck bemerkbar, so weit Druckabnahme und Wasserverlust gemessen sind. Und noch etwas anderes ist sehr auffällig. Die Zeolithe enthalten nämlich im Anfangszustand, das heißt im Gleichgewicht mit fast reinem Wasser (mit 1% H_2SO_4), wie es scheint, immer ein gut Teil mehr Wasser, als es den einfachen stöchiometrischen Formeln entspricht. Im Endzustand scheint aber oft, wenn nicht immer, die Zusammensetzung den einfachen Formeln zu entsprechen. Sicheres ist darüber leider nicht anzugeben, da vollständige Analysen nicht ausgeführt sind, was in Hinblick auf die äußerst schwankende Zusammensetzung der Zeolithe zur sicheren Beurteilung der Sachlage durchaus nötig gewesen wäre. Es steht deshalb einstweilen nichts im Wege, das Wasser, welches beim Trocknen unter stetiger Verkleinerung des Dampfdruckes fortgeht, als Wasser anzusehen, welches in einem normal zusammengesetzten Hydrat mechanisch gelöst ist. So soll der meist sehr reine Natrolith $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach der Formel 9,46% H_2O enthalten, das benutzte Präparat enthielt aber 10,40% H_2O , also 0,94% H_2O zu viel. Dementsprechend war denn auch der Dampfdruck auf 0,039 cm gefallen, als 0,79% H_2O fortgegangen waren, also praktisch reines $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorlag, das übrigens von Mineralogen überhaupt nicht als kristallwasserhaltig, sondern als das Orthosilikat $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{H}_4(\text{SiO}_4)_3$ aufgefaßt zu werden pflegt.

Analog soll der Laumontit, $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaAl}_2\text{H}_8(\text{SiO}_4)_4$, nach der Formel 15,31% H_2O enthalten. Das benutzte Präparat enthielt aber 17,87%, also 2,56% zu viel, und verlor dementsprechend bei einem Druck von 0,039 cm auch genau 2,58% H_2O . Auch Gmelinit, Phakolith und Chabasit, welche verhältnismäßig viel Wasser verloren, besaßen nach der Wasserbestimmung mehr, zum Teil beträchtlich mehr, Wasser, als nach der Formel zu erwarten ist. Ob die Zusammensetzung hier nach dem Trocknen der einfachen stöchiometrischen Formel entsprach, läßt sich ohne vollständige Analyse dieser in der Zusammensetzung sehr wechselnden Mineralien nicht entscheiden.

Die Annahme, daß das unter stetiger Dampfdruckabnahme beim Trocknen aus den Zeolithen fortgehende Wasser lediglich von den Kristallen mechanisch gelöstes Wasser, kein Kristallwasser, kein am Aufbau

der Kristalle beteiligtes Wasser sei, wird nun noch durch einige andere Tatsachen gestützt. Einmal verhält sich das Wasser in den ohne Zweifel nicht kristallisierten Mineralien Opal, Hyalith und Pechstein ganz gerade so wie das Wasser in den Zeolithen, andererseits besitzen die verschiedenen Vorkommen dieser Mineralien ein sehr verschiedenes Aufnahmevermögen für bewegliches Wasser. Ferner spricht für eine nur mechanische Lösung des Wassers die Tatsache, daß es in seinen Funktionen durch die aller- verschiedensten Stoffe, wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlen- dioxyd, Luft, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Anilin u. s. w., ersetzt werden kann, ein Zeichen, wie leicht gerade diese Kristallgefüge von allen möglichen Stoffen durchdrungen werden. Es er- scheint aber gänzlich ausgeschlossen, daß wesentliche Bestandteile eines Stoffes so wahllos durch andere, ganz unähnliche ersetzt werden können. Die Tatsache, daß Kristalle andere Stoffe, mit denen sie nicht isomorph sind und auch sonst keinerlei Beziehungen haben, mechanisch zu lösen vermögen, ist aber vielfach beobachtet, wie früher ausführlich besprochen worden ist (Seite 163).

Nach allem ist die Wasserabgabe des Magnesiumplatinocyanürhexa- hydrates und der verschiedenen Zeolithe unter stetiger Verminderung des Dampfdruckes ein Vorgang, der mit dem Verstäuben der kristall- wasserhaltigen Salze nichts zu tun hat. Es handelt sich vielmehr um die Abgabe mechanisch gelösten, nicht chemisch gebundenen Wassers.

257. Der Dampfdruck kristallwasserhaltiger, isomorpher Mi- schungen. Wir haben in früheren Kapiteln den Satz aufgestellt, daß die Eigenschaften der Glieder isomorpher Mischungsreihen stetige Funk- tionen der Zusammensetzung aus den Komponenten seien, und daß sich dementsprechend diese Eigenschaften mehr oder weniger genau aus den Eigenschaften der Komponenten und ihrer Vermischung nach Molpro- zenten berechnen ließen (Seite 143).

Bezüglich der Dampfspannung isomorpher Mischungsreihen haben sich nun aber Resultate ergeben⁴⁰⁴, die sich diesem Satz zunächst nicht unterzuordnen scheinen. Die Resultate, welche z. B. an den Mischungs- reihen Aluminiumalaun-Chromalaun, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} - \text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, und Magnesiumvitriol-Zinkvitriol, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, aufgefunden wurden, sind in der beistehenden Figur 127 übersichtlich wiedergegeben.

Beide Salzpaare bilden vollständige Mischungsreihen. Die Dampf- drucke der Magnesium-Zinkvitriolgemische bilden drei stetige Kurven- züge, die sich bei $33\frac{1}{3}$ und bei 50 Molprozent Zink unter scharfen Winkeln schneiden. Die so entstandenen ausgezeichneten Punkte sind so gedeutet worden, daß Magnesiumvitriol und Zinkvitriol keine eigentliche isomorphe Mischungsreihe bilden, sondern daß sie zunächst zu den Doppel- salzen $(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O})$ und $(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O})$ zusammentreten, die ihrerseits unter sich und mit den Komponenten iso- morph sind und deshalb die drei isomorphen Mischungsreihen bilden, die in der Dampfdruckkurve zum Ausdruck kommen. Ähnlich sollen Alumi- nium- und Chromalaun, wie sich aus der Figur ohne weiteres ergibt, zu dem den Komponenten isomorphen Doppelsalz $(\text{KAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCr}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O})$ zusammentreten.

⁴⁰⁴ R. HOLLMANN, Z. f. physik. Ch. 37, 193 (1901).

Diese Deutung des Kurvenverlaufes unterliegt jedoch schweren Bedenken. Einerseits pflegen die Kristallformen der Doppelsalze in gar keiner Beziehung zu stehen zu den Kristallformen der Komponenten, noch viel weniger mit ihnen isomorph zu sein. Andererseits aber dürften die Löslichkeitsverhältnisse dieser Mischungsreihen, die in Figur 128 und 129 dargestellt sind, die Annahme dieser Doppelsalze ausschließen. Wären diese Doppelsalze wirklich vorhanden, so müßten sie sich in den Löslichkeitskurven gerade so gut bemerkbar machen, wie in den Dampfdruckkurven, tatsächlich aber sind diese Löslichkeitskurven geradezu Ideale von Stetigkeit des Verlaufes.

Der Grund für die Unstetigkeit der Dampfdruckkurven muß deshalb in etwas anderem gesucht werden, als in der Bildung von Doppelsalzen innerhalb der Mischungsreihen. Für den Betrag des Dampfdruckes ist nun, wie wir sahen, nicht nur das verstäubende Salz ausschlaggebend, sondern auch das Verstäubungsprodukt. Es genügt deshalb zur Erklärung der Beobachtungen die Annahme, daß in den ausgezeichneten Punkten eine unstetige Änderung des Verstäubungsproduktes Platz greift. Diese Annahme ist zunächst gerade so berechtigt wie die Annahme, daß die Unstetigkeit in dem verstäubenden Körper zu suchen sei, sie hat aber den Vorteil, daß ihr keine experimentellen Beobachtungen entgegenstehen.

Untersuchungen über die Verstäubungsprodukte liegen nun nicht vor, man kann deshalb nur Vermutungen aufstellen, welcher Art die Unstetigkeiten in der Reihe der Verstäubungsprodukte seien.

Als allgemeines Resultat der Untersuchung, der einzigen bisher vorliegenden, bleibt übrig, daß wasserhaltige isomorphe Mischungen, gerade so wie die Hydrate einfacher Salze, vom Entwässerungsgrad unabhängige Gleichgewichtsdampfspannungen besitzen, und daß die Dampfspannung jeder Komponente durch Zusatz der anderen erniedrigt wird. Ob letzteres allgemein gilt, ist fraglich, es ist vielmehr zu erwarten, daß sich auch Fälle finden lassen, in denen der Dampfdruck steigt, wenn der Komponente mit kleinerem Druck diejenige mit höherem Druck zugegeben wird.

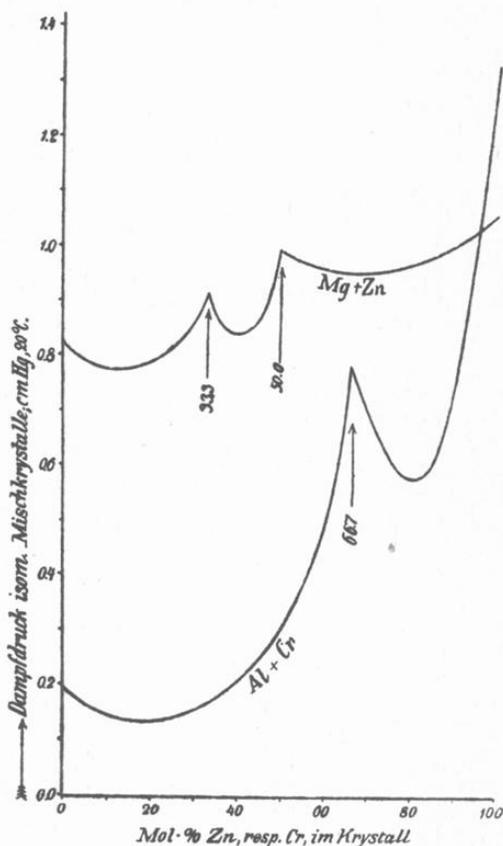


Fig. 127.
Dampfdruck isomorpher Mischungen von Zink- und Magnesiumvitriol und von Aluminium- und Chromalaun.

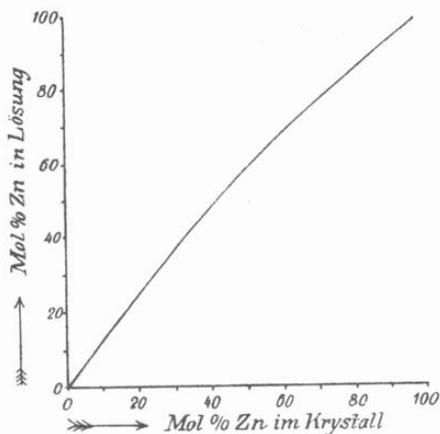


Fig. 128.
Löslichkeit isomorpher Mischungen von
Magnesium- und Zinkvitriol.

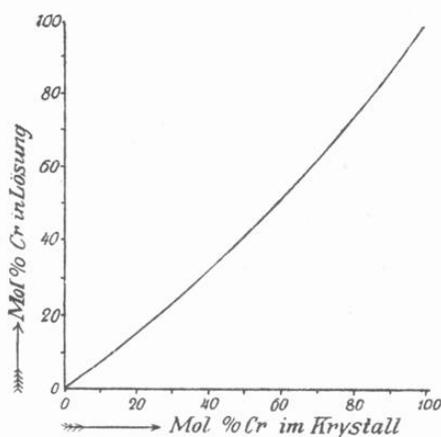


Fig. 129.
Löslichkeit isomorpher Mischungen von
Aluminium- und Chromalaun.

258. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln; Verteilungskoeffizient und Verteilungssatz. Schüttelt man wechselnde Mengen eines Stoffes mit gegebenen Mengen zweier Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht oder nur beschränkt lösen, so verteilt sich der Stoff zwischen beiden Flüssigkeiten nach einem bestimmten, von der Konzentration unabhängigen Verhältnis, gleichgültig, ob der Stoff für sich allein betrachtet ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein Kristall ist. Das Verhältnis bezeichnet man als Verteilungskoeffizienten.

Als Belege für den Satz mögen einige Messungsreihen⁴⁰⁵ angeführt werden, die zugleich zeigen, daß der Satz wie all derartige Sätze nur ein Näherungssatz ist, dessen Forderungen mit den Tatsachen oft innerhalb der Messungsfehler übereinstimmen, oft aber auch ziemlich starke Abweichungen von diesen aufweisen.

Verteilung von Jod zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff (25°).

C_W	C_T	$C_T : C_W$
0,2913	25,61	87,91
0,1934	16,54	85,51
0,1276	10,88	85,30
0,0818	6,966	85,15
0,0516	4,412	85,51. ⁴⁰⁶

Verteilung von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff (25°).

C_W	C_S	$C_S : C_W$
0,2571	167,6	651,8
0,1947	122,0	626,4
0,1229	73,23	595,8
0,0939	55,29	590,5
0,0518	30,36	586,2.

⁴⁰⁵ A. A. JAKOWKIN, Z. f. physik. Ch. 18, 588 (1895).

⁴⁰⁶ Im Original steht fälschlich 85,77.

Verteilung von Brom zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff (25°).

C_W	C_T	$C_T : C_W$
14,42	545,2	37,82
10,80	372,2	34,44
7,901	252,8	32,01
5,651	172,6	30,54
3,216	94,84	29,48
2,054	58,36	28,41
0,7711	21,53	27,92
0,5761	15,72	27,26
0,4476	12,09	27,02
0,3803	10,27	27,00
0,2478	6,691	27,00.

Es bedeuten C_W , C_T , C_S die Konzentrationen in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, das heißt die Gramme Jod oder Brom im Liter der Lösungen.⁴⁰⁷

Der Vergleich dieser Zahlenreihen ist nun außerordentlich lehrreich. In der ersten Tabelle ändern sich die Konzentrationen fast im Verhältnis von 1:6, und doch ist der Verteilungskoeffizient $C_T : C_W$ fast ganz konstant. Die letzte, im Original etwas fehlerhaft berechnete Zahl ist wohl durch Versuchsfehler ein wenig zu groß, sie wird 85,1 heißen müssen.

In der zweiten Tabelle ändern sich die Konzentrationen etwas weniger als in der ersten, und für Wasser sind sie in beiden Tabellen nahe gleich. Die Konzentrationen im Schwefelkohlenstoff aber sind rund siebenmal größer als die im Tetrachlorkohlenstoff, die Verteilungskoeffizienten $C_S : C_W$ deshalb auch entsprechend größer und recht wenig konstant. Sie nehmen in regelmäßiger Weise von 651,8 bis 586,2 oder um 10% ab.

Und noch sehr viel stärker ist die Abnahme des Verteilungskoeffizienten $C_T : C_W$ in der letzten Tabelle. Hier fällt er von 37,82 auf 27,00 oder um 28½%.

In anderen Fällen ändert sich der Verteilungskoeffizient noch weit mehr, so bei der

Verteilung von Phenol zwischen Benzol und Wasser.⁴⁰⁸

C_B	C_W	$C_B : C_W$	$\sqrt{C_B} : C_W$
1,11	1,27	0,874	0,830
3,33	2,57	1,30	0,710
8,04	5,30	1,52	0,535
21,4	8,43	2,54	0,549
49,1	13,0	3,78	0,539.

Hier bedeutet C_B Gramme Phenol in 1000 ccm Benzol und C_W Gramme Phenol in 1000 ccm Wasser. Die Konzentration des Phenoles im Wasser steigt auf das zehnfache, im Benzol aber auf das fünfzigfache, so daß der Verteilungskoeffizient $C_B : C_W$ auf den mehr als vierfachen Betrag steigt. Der Ausdruck $\sqrt{C_B} : C_W$ ist viel konstanter, namentlich bei den

⁴⁰⁷ Sehr wahrscheinlich; denn Exaktes ist darüber in der Originalarbeit nicht angegeben. Es wird nur von „Konzentration“ gesprochen, ohne nähere Definition dieses Wortes.

⁴⁰⁸ W. NERNST, Z. f. physik. Ch. 8, 117 (1891); der besseren Vergleichbarkeit wegen umgerechnet.

größeren Konzentrationen — ein Umstand, auf den in einem späteren Kapitel zurückzukommen sein wird. —

Der Verteilungssatz ist nun auch weiter auf Systeme ausgedehnt worden, die sich aus Flüssigkeiten und amorphen, festen Stoffen zusammensetzen. Gelöste Stoffe verteilen sich hier ganz gerade so wie zwischen zwei tropfbaren Flüssigkeiten. Die folgenden Zahlen⁴⁰⁹ mögen als Beleg dienen:

Verteilung von Äther zwischen Kautschuk und Wasser (18°).

	C_K	C_W	$C_K : C_W$	$\sqrt{C_K} : C_W$
1.	3,85	1,24	3,10	1,58
2.	7,96	2,34	3,41	1,21
3.	16,14	4,26	3,79	0,94
4.	20,12	5,07	3,97	0,88
5.	24,49	5,66	4,33	0,87
6.	28,82	6,37	4,40	0,83
7.	31,43	6,99	4,50	0,80
8.	35,09	7,40	4,74	0,80
9.	38,09	7,93	4,80	0,78
10.	49,18	9,18	5,36	0,76.

Es ist ganz auffallend, wie sich diese Versuchsreihe an die vorher mitgeteilte, betreffend die Verteilung von Phenol zwischen Benzol und Wasser, anschließt. C_K , die Konzentration des Äthers im Kautschuk (g Äther in 100 ccm seiner Lösung in Kautschuk) nimmt im Verhältnis von 3,85:49,18 = 1:12,8 zu; C_W , die Konzentration des Äthers in Wasser (g Äther in 100 ccm der wässrigen Lösung) aber nur im Verhältnis 1,24:9,18 = 1:7,40. Das Verhältnis $C_K : C_W$ nimmt deshalb stark zu, und zwar in der ganzen Reihe gleichmäßig, nirgends zeigt sich eine Neigung zum Konstantwerden. Das Verhältnis $\sqrt{C_K} : C_W$ nimmt umgekehrt ab, jedoch anfangs stark, in der zweiten Hälfte nur noch wenig. In beiden Versuchsreihen weisen also die entsprechenden Zahlenreihen einen ganz ähnlichen Verlauf auf, Phenol und Äther verhalten sich analog, ebenso das flüssige Benzol und der feste Äther. Hiermit ist der Nachweis erbracht, daß sich derartige „feste“ Stoffe als Lösungsmittel ganz gerade so verhalten wie Flüssigkeiten.

Das Verhalten von Pikrinsäure gegenüber Seide und Wasser⁴¹⁰ schließt sich hier an. Sind C_S und C_W die Konzentrationen der Pikrinsäure in diesen beiden Medien, so verteilt sich die Säure zwischen beiden so, daß das Verhältnis $C_S : \sqrt{C_W}$ bei verschiedenen Konzentrationen konstant ist. Wäre nun die Säure in der Seide gelöst, so müßte man hieraus schließen — der Beweis kann erst später erbracht werden —, daß das Mol der Säure in Wasser 2,7mal so groß wäre als in der Seide. In Wasser ist es aber schon das einfache. Dieser Widerspruch führt deshalb zu dem Schlusse, daß die Säure in der Seide nicht gelöst ist (wie verschiedentlich angenommen wurde), sondern daß die Säure an die Oberfläche der Seide adsorbiert ist, ähnlich wie sich Gase, Dämpfe und gelöste Stoffe an die Oberfläche von Kohle adsorbieren.

⁴⁰⁹ F. W. KÜSTER, Z. f. physik. Ch. 13, 454 (1893).

⁴¹⁰ J. WALKER und J. R. APPELYARD, Journ. Chem. Soc. 1896, 1334. Siehe ferner G. C. SCHMIDT, Z. f. physik. Ch. 15, 60 (1894).

Daß hier die Verhältnisse in der Tat ganz analoge sind, zeigen die folgenden Zahlen, von welchen C_B die Konzentration des Jodes in Benzol (g in 100 ccm) und C_K die Konzentration des Jodes in der Kohle (g in 1 g Blutkohle) bedeutet⁴¹¹:

Verteilung von Jod zwischen Benzol und Blutkohle.

	C_B	C_K	$C_B : C_K$	$\sqrt[4]{C_B} : C_K$
1.	4,32	2,106	2,05	0,681
2.	3,63	2,025	1,79	0,680
3.	1,27	1,542	0,825	0,689
4.	0,93	1,448	0,64	0,677
5.	0,65	1,307	0,50	0,685
6.	0,42	1,179	0,36	0,681
7.	0,39	1,147	0,34	0,687
8.	0,27	1,041	0,26	0,693.

Auch hier ändert sich das einfache Verteilungsverhältnis $C_B : C_K$ ganz außerordentlich stark, während das Verhältnis $\sqrt[4]{C_B} : C_K$ eine überraschende Konstanz aufweist. Man müßte, wenn das Jod in der Kohle gelöst wäre, schließen, daß das Jod in der Kohle Molekeln $\frac{1}{4} J_2$ bilde, da die Molekeln im Benzol nachgewiesenermaßen der Formel J_2 entsprechen. Es handelt sich also auch hier, wie von vornherein zu erwarten, nicht um eine Lösung in Kohle, sondern um Adsorption an Kohle.

Ganz ähnliche Verteilungsverhältnisse wie zwischen Flüssigkeiten und der starren, porösen Kohle mit ihrer riesigen Oberflächenentwicklung werden nun merkwürdigerweise auch zwischen Flüssigkeiten und mehr oder weniger gallertig-flüssigen bis festen Kolloiden angetroffen. Als Beispiel hierfür mag eine sehr ausgedehnte Versuchsreihe über die Verteilung von Jod (resp. Jod-Jodkalium) zwischen Wasser und verkleisterter Stärke⁴¹² angeführt werden:

Verteilung von Jod zwischen Wasser und Stärke.

	C_w	C_{St}	$C_w : C_{St}$	$\sqrt[10]{C_w} : C_{St}$	% J_2
1.	623,3	0,3607	1726	5,28	26,51
2.	292,8	0,3261	898	5,41	24,59
3.	154,2	0,3083	500	5,37	23,56
4.	52,36	0,2756	190	5,39	21,60
5.	34,82	0,2550	137	5,59	20,32
6.	25,09	0,2502	100	5,51	20,01
7.	17,63	0,2479	71,1	5,38	19,86
8.	12,67	0,2446	51,8	5,27	19,65
9.	9,092	0,2305	39,4	5,41	18,73
10.	7,284	0,2297	31,7	5,31	18,68
11.	6,095	0,2273	26,8	5,27	18,52
12.	4,610	0,2225	20,7	5,24	18,20
13.	2,217	0,1955	11,3	5,54	16,23
14.	1,173	0,1687	6,95	6,02	14,35
15.	0,8305	0,1558	5,33	6,30	13,40
16.	0,4748	0,1309	3,63	7,09	11,52.

⁴¹¹ G. C. SCHMIDT, Z. f. physik. Ch. 15, 58 (1894).

⁴¹² F. W. KÜSTER, Ann. d. Chem. 283, 360 (1894).

Unter C_w stehen die Gramme titrierbaren Jodes, die in 10000 ccm der wässerigen Lösung vorhanden waren, C_{st} gibt an, wieviel Jod von 1 g trockner Stärke adsorbiert war. Die Konzentration des Jodes im Wasser ändert sich also im Verhältnis von $623,3:0,4748 = 1313:1$. Da aber gleichzeitig die von je 1 g Stärke aufgenommene Jodmenge nur etwa auf $\frac{1}{3}$ fällt, so ändert sich das einfache Verteilungsverhältnis $C_w:C_{st}$ wie $1726:3,63$ oder wie $476:1$. Der Ausdruck $\sqrt[10]{C_w}:C_{st}$ aber zeigt über ein sehr großes Konzentrationsgebiet vollständige Konstanz, nur bei den letzten äußerst verdünnten Lösungen steigt der Wert merklich an, jedoch kann das sehr wohl eine Folge der hier unvermeidlich großen Versuchsfehler sein (Löslichkeit des Glases u. s. w.). Die Konstanz des Ausdruckes $\sqrt[10]{C_w}:C_{st}$ würde verlangen, daß die Molekel des Jodes in der Stärke $\frac{1}{10}$ so groß wäre als im Wasser, wenn es sich nämlich um eine einfache Verteilung von Jod zwischen Wasser und Stärke als Lösungsmittel handelte. Wir dürfen deshalb auch hier schließen, daß das Jod von der Stärke ganz wesentlich durch Oberflächenadsorption gebunden wird. In der letzten Spalte unter $\% J_2$ ist der Jodgehalt der bei den einzelnen Versuchen abgeschiedenen „Jodstärke“ eingetragen. Letztere enthält also je nach Konzentration der bei der Darstellung verwendeten Jodlösung $11\frac{1}{2}$ bis $26\frac{1}{2}\%$ Jod, und zwar in kontinuierlichem Übergang.

Nach ähnlichen Gesetzen verteilen sich andere gelöste Stoffe zwischen Wasser und Kolloiden, z. B. Salzsäure zwischen Wasser und Metazinn-säure⁴¹³ und Kaliumchlorid zwischen Wasser und Kieselsäure.⁴¹⁴

Auch bei der Verteilung eines Stoffes zwischen kristallisiertem und flüssigem Lösungsmittel behält der Verteilungssatz seine Gültigkeit. Es folgt dies schon aus den weiter oben (Seite 270) mitgeteilten Zahlen über den Jodgehalt der Kristalle, zu welchen eine Lösung von Jod in Benzol kristallisiert; denn hier enthielten bei stark wechselnder Konzentration die Kristalle immer zwischen 0,34 und 0,38mal soviel Jod als die flüssige Lösung. Als weiteres Belegmaterial sei hier angeführt⁴¹⁵ die

Verteilung von Thiophen zwischen kristallisiertem
und flüssigem Benzol.

	C_K	C_F	$C_K : C_F$
1	0,48	1,22	0,396
2	0,99	2,28	0,434
3	1,29	2,87	0,449
4	1,49	3,42	0,437
5	1,87	4,50	0,414
6	2,66	6,44	0,413
7	4,38	11,20	0,391
8	6,29	16,60	0,379.

Die Konzentrationen des Thiophens ändern sich hier im Verhältnis von 1 zu 13, die Verteilung zwischen der kristallisierten und flüssigen Phase aber bleibt innerhalb der Versuchsfehler unverändert.

⁴¹³ J. M. VAN BEMMELN, Z. f. anorgan. Ch. 23, 112 (1900).

⁴¹⁴ G. C. SCHMIDT, Z. f. physik. Ch. 15, 62 (1894).

⁴¹⁵ E. BECKMANN, Z. f. physik. Ch. 22, 614 (1897).

Bei der sonstigen großen Ähnlichkeit des Benzoles und Thiophenes in phvsikalischer und chemischer Hinsicht⁴¹⁶ ist es naheliegend, beide Stoffe für wenigstens entfernt isomorph zu halten, so daß die thiophenhaltigen Benzolkristalle entweder isomorphe Mischkristalle wären oder doch von den kristallisierten Lösungen zu diesen überleiteten. Daß aber bei den typischen isomorphen Mischungen der Verteilungssatz gültig ist, beweist das schon früher mitgeteilte Zahlenmaterial (Seite 271). Seine Gültigkeit ist die Voraussetzung für die Tatsache, daß Schmelzen isomorpher Mischungen mehr oder weniger homogen erstarren.

259. Adsorption gelöster Stoffe. Die Adsorption gelöster Stoffe an andere Körper, namentlich kolloidale und solche mit großer Oberflächenentwicklung, hat eine große, praktische Bedeutung, nicht nur für die Arbeiten des Chemikers im Laboratorium und in der Technik, sondern vor allem auch wegen der Rolle, welche Adsorptionen im Haushalt der Natur, im Leben der Organismen spielen.

Der Analytiker hat bei genauen Arbeiten z. B. darauf zu achten, daß das benutzte Filtrierpapier seinen Lösungen Stoffe entzieht. Es stellen sich hierbei gewisse Gleichgewichte her⁴¹⁷, und zwar geschieht das meist so schnell, daß beim Filtrieren die zuerst durchlaufenden Tropfen oft recht beträchtliche Konzentrationsabnahmen zeigen, während die gleich darauffolgenden Fraktionen unveränderte Konzentration behalten haben. Da verschiedene Stoffe durch Papier verschieden schnell und stark adsorbiert werden, so kann man diese Wirkung des Papiers in der einfachsten Weise zur Trennung der Stoffe zwecks qualitativen Nachweises benutzen.⁴¹⁸ Taucht man z. B. einen Streifen von Filtrierpapier mit seinem untersten Ende in eine verdünnte Kaliumhydroxydlösung und wartet, bis die Flüssigkeit einige Zentimeter hoch gestiegen ist, so läßt sich mit Curcuma nur im unteren Zweidrittel des feuchten Papiers Hydroxyl durch Bräunung nachweisen, das obere Drittel ist nur mit reinem Wasser durchtränkt, dem das Kaliumhydroxyd durch die adsorbierende Wirkung des durchströmten Papiers entzogen worden ist. Ähnlich verhalten sich Lösungen anderer Basen, doch machen sich quantitative Unterschiede deutlich bemerkbar.

Besonders auffallend sind solche Unterschiede bei den Säuren. Phosphorsäure wird nicht nachweisbar adsorbiert, sie ist ebenso hoch hinauf zu erkennen, als das Papier überhaupt naß ist. Schwefelsäure läßt sich bis zu $\frac{8}{10}$, Salzsäure bis zu $\frac{7}{10}$ und Salpetersäure nur bis zu $\frac{5}{10}$ der Steighöhe nachweisen, so daß Salpetersäure von diesen Säuren am stärksten adsorbiert wird.

Auch sehr charakteristische Trennungen lassen sich so erzielen. Aus gemischter Lösung von Kaliumhydroxyd und Kaliumjodid steigt ersteres nur bis zur Hälfte, letzteres aber bis fast an die Grenze der feuchten Zone. Setzt man zu blauer Lackmustinktur nur soviel Säure, daß gerade Rötung eintritt, so zeigt der aufsaugende Papierstreifen unten ein rotes Stück, darüber ein blaues Band und oben einen ungefärbten

⁴¹⁶ G. CIAMICIAN, Berichte 22, 27 (1889).

⁴¹⁷ J. G. C. VRIENS, Z. f. physik. Ch. 31, 230 (1899).

⁴¹⁸ SCHÖNBEIN, Pogg. Ann. 114, 275 (1861); F. GOPPELSROEDER, Capillaranalyse (Basel, 1904), 198 Seiten mit 142 Tafeln.

Streifen: die rote Säure ist am stärksten adsorbiert, das blaue Neutral-salz konnte höher emporsteigen.

Bekannt ist ferner die in großem Maßstabe in der Technik ausgeführte Reinigung von Lösungen, denen man gewisse unerwünschte Beimengungen, namentlich Farbstoffe, dadurch entzieht, daß man sie durch Adsorption an unlösliche Stoffe mit großer Oberflächenentwicklung, namentlich Kohle verschiedenen Ursprungs (Tierkohle, Knochenkohle, Blutkohle) ausfällt. Da die Adsorption, wie wir sahen, keine absolute ist, sondern nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht führt, so ist es zweckmäßig, die adsorbierende Kohle nicht auf einmal, sondern in einzelnen Portionen, eventuell nach dem Prinzip des Gegenstromes anzuwenden; denn es gilt hier augenscheinlich das nämliche, was zur Theorie des Ausschüttelns gesagt werden wird (Seite 427f.).

Die dem Reinigen der Lösungen durch Adsorption von Tierkohle genau entgegengesetzte Operation ist das Auswaschen der Niederschläge, die als fein verteilte Stoffe mit starker Oberflächenentwicklung oft sehr bedeutende Adsorptionserscheinung zeigen. Es ist deshalb auch hier vorteilhaft, die erforderliche Waschflüssigkeit in einer größeren Anzahl kleiner Portionen zu verwenden. Da es sich nun auch hier um Adsorptionsgleichgewichte handelt, die oft längere Zeit zu ihrer Einstellung erfordern, so ist es erklärlich, daß es sehr häufig nicht genügt, die Waschflüssigkeit einfach auf dem Filter durch den Niederschlag zu gießen und womöglich dabei noch das Durchlaufen der Flüssigkeit durch Anwendung der Saugpumpe zu beschleunigen. Es ist vielmehr beim Auswaschen stark adsorbierender Niederschläge erforderlich, die letzteren längere Zeit mit der Waschflüssigkeit zu „digerieren“, das heißt unter öfterem Umrühren in Berührung zu lassen. Wenn angängig, wendet man hierbei erhöhte Temperatur an, weil die Adsorptionsgleichgewichte einerseits bei höherer Temperatur schneller erreicht werden, andererseits meist zugunsten der Lösung verschoben werden; denn meist ist die Adsorption mit Wärmebildung verbunden.

Da die Adsorption durch Kohle eine Oberflächenwirkung der letzteren ist, so kommt es darauf an, eine recht poröse Kohle zu benutzen. Kohle, die durch einfaches Verkohlen von Holz, Zucker, Stärke etc. gewonnen ist, ist deshalb nicht geeignet, weil sie zusammengesintert und dadurch dicht geworden ist. Mischt man aber die zu verkohlenden Stoffe, wie Zucker, mit feuerfesten Salzen, z. B. Phosphaten, und verkohlt, so erhält man eine äußerst innige Durchdringung von Kohle und Salz. Zieht man dann letzteres mit Wasser oder verdünnter Säure aus, so hinterbleibt die Kohle in äußerst poröser Form. Hieraus erklärt es sich, warum die Knochenkohle ein so vielmal größeres Adsorptionsvermögen besitzt als Holzkohle.

Auf die Bedeutung des sehr starken Adsorptionsvermögens, welches Kolloide gelösten Stoffen gegenüber zeigen, ist schon an früherer Stelle (Seite 316) hingewiesen worden. Der Ackerboden enthält durchschnittlich an kolloidalen Humusstoffen 5 bis 6 %, die Unentbehrlichkeit des Humus im Boden aber beruht auf seiner adsorbierenden, die Pflanzennährstoffe aufspeichernden Kraft.

260. Die Theorie des Verteilungssatzes und die Erklärung der Abweichungen. Der Verteilungssatz ist vor Aufstellung der Theorie rein

empirisch aufgefunden worden⁴¹⁹, seine Notwendigkeit läßt sich aber ohne weiteres aus dem HENRYschen Satze (cf. Seite 300) herleiten. Es möge sich um die Verteilung eines Stoffes C zwischen den beiden Lösungsmitteln A und B handeln, welche letztere sich gegenseitig nicht merklich lösen sollen, während C aus seinen Lösungen einen merklichen Dampfdruck entwickelt, flüchtig ist.

Werden nun mehrere Lösungen von C in A hergestellt mit den Konzentrationen C_{A_1} , C_{A_2} u. s. w., so ist nach dem HENRYschen Satze

$$C_{A_1} : C_{D_1} = C_{A_2} : C_{D_2} \text{ u. s. w.} = k_A,$$

wenn C_{D_1} , C_{D_2} u. s. w. die Konzentrationen von C im Dampfraum bedeuten.

Analog ist für das Lösungsmittel B

$$C_{B_1} : C_{D_1} = C_{B_2} : C_{D_2} \text{ u. s. w.} = k_B.$$

Die Lösungen in B werden so hergestellt, daß die Konzentrationen von C im Dampfraum ebenso groß sind wie die analogen Konzentrationen in der Reihe mit dem Lösungsmittel A. Dividiert man nun die erste Reihe durch die zweite Reihe, so folgt

$$C_{A_1} : C_{B_1} = C_{A_2} : C_{B_2} \text{ u. s. w. } k_A : k_B = K,$$

das heißt, die Verteilung von C zwischen A und B findet nach einem konstanten Verhältnis K statt, und zwar ist dieses konstante Verhältnis K das Verhältnis der Löslichkeiten k_A und k_B des Dampfes von C in A und B, also auch gleich dem Verhältnis der Löslichkeiten des flüssigen oder kristallisierten Stoffes C in den Flüssigkeiten A und B.

Daß sich ein Stoff C zwischen zwei Lösungsmitteln A und B im Verhältnis der Löslichkeiten seines Dampfes in diesen Lösungsmitteln verteilen muß, folgt auch noch auf einem anderen Wege. Man stelle zwei Lösungen von C in A und B her, derart, daß beide mit demselben Dampfraum im Gleichgewicht sind. Sie enthalten dann C nach Maßgabe der Löslichkeit des Dampfes C in A und B. Bringt man dann beide Lösungen direkt miteinander in Berührung, so darf sich an der Verteilung nichts ändern, nach dem Satze: wenn zwei Systeme auf eine Weise (durch den Dampfraum) miteinander im Gleichgewicht sind, so sind sie auch auf jede Weise im Gleichgewicht (z. B. bei direkter Berührung). Da aus den für C gesättigten Lösungen der Teildruck von C gleich dem Dampfdruck von C ist, so verteilt sich auch zwischen den gesättigten Lösungen der Stoff C ebenso wie zwischen den ungesättigten (und übersättigten) Lösungen. Das Verteilungsverhältnis ist demnach ganz allgemein durch die Löslichkeit in den beiden Lösungsmitteln bestimmt.

Weiterhin besteht nun aber kein Unterschied der Stoffe in ihrem Verhalten in Lösung, der auf einen Unterschied ihrer Flüchtigkeit zurückzuführen wäre. Es ist deshalb anzunehmen, daß man die Schlüsse, die man aus dem HENRYschen Satze für flüchtige Stoffe ziehen muß, auch auf die nicht flüchtigen Stoffe ausdehnen darf. Der Verteilungssatz gilt deshalb ganz allgemein als eine Erweiterung des HENRYschen Satzes, indem an die Stelle der Dampfphase eine zweite flüssige Phase getreten ist. Im übrigen ist auch zu berücksichtigen, daß die Grenze zwischen

⁴¹⁹ BERTHELOT und JUNGFLIECH, Ann. Chim. Phys. (4), 26, 417 (1872).

flüchtigen und nicht flüchtigen Stoffen ja lediglich eine Angelegenheit der Feinheit unserer analytischen Hilfsmittel und Meßmethoden ist, so daß absolute Nichtflüchtigkeit ebensowenig behauptet werden kann wie absolute Unlöslichkeit.

Der Verteilungssatz kann deshalb im allgemeinen nur so weit gültig sein, als der HENRYsche Satz gültig ist. Zeigt aber ein Stoff zwei Lösungsmitteln gegenüber hinsichtlich des HENRYschen Satzes Abweichungen in gleichem Sinne und gleichem relativen Betrage, so wird der Verteilungssatz auch gelten, obwohl der HENRYsche Satz nicht gilt.

Gibt man dem Verteilungssatz eine allgemeinere Fassung (wie sie auch weiter oben, Seite 309, schon für den HENRYschen Satz gewählt wurde), so erklären sich viele scheinbare Ausnahmen schon von selbst.⁴²⁰ Diese Fassung lautet:

„Für jede Molekelart besteht bei gegebener Temperatur ein bestimmtes Verteilungsverhältnis zwischen zwei Lösungsmitteln, unabhängig von der Gegenwart anderer Molekelarten, und gleichgültig, ob letztere sich mit jener im Umsatz befinden oder nicht“.

Es ist demnach in erster Linie gar kein konstantes Verhältnis der Gesamtkonzentrationen zu erwarten überall da, wo der gelöste Stoff in dem einen Lösungsmittel zwar ganz vorwiegend normale Molekeln bildet, wo er aber in dem anderen Lösungsmittel entweder in nähere Bestandteile, z. B. Ionen, zerfällt, oder aber umgekehrt komplexe Molekeln bildet, sei es mit sich selbst (Polymerisation), sei es mit dem Lösungsmittel (Hydratation etc.) oder anderen Molekelarten.

Hierher gehört u. a. das oben mitgeteilte Beispiel der Verteilung von Phenol zwischen Benzol und Wasser. Die Verteilung $C_W : C_B$ ist äußerst wenig konstant, sie nimmt in Benzol viel schneller zu als in Wasser. Eine Überlegung an der Hand der Figur 70 auf Seite 284 erklärt uns das sofort: die Molekel des Phenols in Wasser hat sich bei allen untersuchten Konzentrationen als normal erwiesen, während es in Benzol schon bei kleinsten Konzentrationen um rund 50% zu groß ist, zudem mit steigender Konzentration immer noch wächst. In Wasser bildet demnach das Phenol nur normale Molekeln $C_6H_5 \cdot OH$, in Benzol aber treten neben diesen auch noch komplexe Molekeln auf, beispielsweise $(C_6H_5 \cdot OH)_2$, und zwar steigende Mengen von letzteren bei steigender Konzentration. In einprozentiger Lösung ist etwa die Hälfte des Phenols als $C_6H_5 \cdot OH$, die andere Hälfte als $(C_6H_5 \cdot OH)_2$ vorhanden. Die konstante Verteilung bezieht sich deshalb praktisch nur auf die einfachen Molekeln $C_6H_5 \cdot OH$. Man kann die Konzentration dieser einfachen Molekeln etwa als die wahre Konzentration des Phenols bezeichnen, die scheinbare Konzentration des Phenols im Benzol setzt sich zusammen aus der wahren Konzentration und der Konzentration der komplexen Molekeln. Da letztere Konzentration, wie aus der Figur 70 hervorgeht, weit schneller wächst als die wahre Konzentration, so muß die scheinbare Konzentration im Benzol viel schneller wachsen als die (wahre) Konzentration im Wasser. Deshalb wird der Ausdruck $C_B : C_W$ mit steigender Konzentration so schnell immer größer. In den Fällen, wo das Phenol ganz vorwiegend aus Doppelmolekeln

⁴²⁰ W. NERNST, Z. f. physik. Chemie 6, 36 (1890) und 8, 110 (1891).

besteht, müßte (wie später gezeigt werden wird) der Ausdruck $C_B: \sqrt{C_W}$ konstant sein. Wie die Zahlen der letzten Spalte zeigen, ist diese Forderung für die konzentrierteren Lösungen erfüllt; wenn die Konzentration des Phenols im Wasser auf das x fache steigt, steigt sie im Benzol auf das x^2 fache.

Gründe ganz anderer Art dürften nun aber die Inkonstanz der Verteilung von Jod und Brom zwischen Wasser einerseits und Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff andererseits herbeiführen. Wie die oben mitgeteilten Zahlenreihen zeigen, ist die Inkonstanz allerdings zum Teil sehr groß, jedoch ist zu beachten, daß es sich um Lösungen handelt, bei welchen die Konzentration bis zu sehr hohen Beträgen ansteigt. Hierdurch wird aber eine so beträchtliche Veränderung der Natur des lösenden Mediums herbeigeführt, daß es im Sinne der Ausführungen auf Seite 362 bis 367 ganz ungerechtfertigt erscheint, eine Konstanz des Verteilungsverhältnisses zu erwarten. Es ist deshalb durchaus nicht gerechtfertigt, wie es geschehen ist⁴²¹, aus der Inkonstanz des Verteilungskoeffizienten ohne weiteres auf eine Änderung des Molgewichtes des gelösten Stoffes in einer der Lösungen zu schließen. Die Annahme, daß Brom und Jod in den konzentrierteren Lösungen Doppelmolekeln der Formeln $(Br_2)_2$ und $(J_2)_2$ bildeten, ist sogar direkt unzulässig, indem Brom und Jod in Lösung⁴²², Brom sogar als unvermischte Flüssigkeit⁴²³ nachgewiesenermaßen stets einfaches Molgewicht besitzen. Sie gehören nicht zu den assoziierenden Stoffen.

Bisher war es nun allgemein üblich, den Verteilungskoeffizienten schlechthin als das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen des gelösten Stoffes in beiden Lösungsmitteln zu definieren. Es läßt sich aber gar nicht erwarten, daß dieses Verhältnis konstant bleibt, wenn man Lösungen sehr verschiedener Konzentration ins Auge faßt. Denn der Zusammenhang des Verteilungssatzes mit dem HENRYSCHEN Satz lehrt ja ohne weiteres, daß der Verteilungskoeffizient nur dann konstant bleiben könnte, wenn der Partialdruck des gelösten Stoffes seiner räumlichen Konzentration proportional wäre. Die Untersuchung der Partialdrucke binärer Flüssigkeitsgemische hat nun aber, wie wir sahen, ergeben, daß die Partialdrucke im idealen Grenzfalle den Molenbrüchen oder den molprozentischen Zusammensetzungen proportional sind. Man muß also erwarten, daß sich ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln so verteilt, daß nicht das Verhältnis der Volumkonzentrationen konstant bleibt, sondern das Verhältnis der Molenbrüche oder Molprozentanteile. Räumliche Konzentration und molprozentische Konzentration gehen aber im allgemeinen nur parallel, solange es sich um stark verdünnte Lösungen handelt. Deshalb versagt der Verteilungssatz so oft, auch wenn Komplexbildung nicht vorliegt, wenn eine verdünnte und eine konzentrierte Lösung das Resultat der Verteilung sind. Nur bei verdünnten Lösungen darf man der Einfachheit halber die molprozentische Konzentration durch die räumliche Konzentration ersetzen.

Die Verteilung von Brom zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff soll wieder als Beispiel dienen, um zu zeigen, wie verschieden die Re-

⁴²¹ A. A. JAKOWKIN, Z. f. physik. Ch. 18, 591 (1895).

⁴²² E. PATERNO und R. NASINI, R. Acad. de Lincei (4), 4, 782 (1888).

⁴²³ E. ASTON und W. RAMSAY, Journ. Chem. Soc. 1894, 173.

sultate ausfallen, je nachdem, ob man die räumlichen oder die molprozentischen Konzentrationen des Broms in beiden Lösungsmitteln vergleicht (siehe Seite 417):

Verteilung von Brom zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff (25°).

C_W	C_T	$C_T : C_W$	Mol-% _{OT}	Mol-% _{OT} : C_W
14,42	545,2	37,82	28,84	2,00
10,80	372,2	34,44	20,57	1,91
7,901	252,8	32,01	14,42	1,83
5,651	172,6	30,54	10,07	1,78
3,216	94,84	29,48	5,654	1,76
2,054	58,36	28,41	3,521	1,71
0,7711	21,53	27,92	1,311	1,70
0,5761	15,72	27,26	0,9583	1,66
0,4476	12,09	27,02	0,7375	1,65
0,3803	10,27	27,00	0,6277	1,65
0,2478	6,691	27,00	0,4091	1,65.

Unter Mol-%_{OT} ist der Gehalt der Tetrachlorkohlenstofflösung an Brom in Molprozenten eingetragen. Für die wässrige Lösung kann diese Umrechnung erspart werden, da es sich ja hier nur um sehr verdünnte Lösungen (Maximum 1,44 %) handelt, bei welchen Molprozentgehalt und Volumkonzentration praktisch parallel laufen.

Das Verhältnis Mol-%_{OT} : C ist nun, wie zu erwarten, weit konstanter als der Verteilungskoeffizient $C_T : C_W$; denn ersteres Verhältnis ändert sich von 2,000 auf 1,65 oder von 1,21 auf 1, letzteres aber von 37,82 auf 27,00 oder von 1,40 auf 1.

Da die wässrigen Lösungen in bezug auf Brom alle sehr verdünnt sind, so kann man annehmen, daß der Partialdruck des Broms über diesen Lösungen ihrer Konzentration sehr nahe proportional ist. Aus dem Umstande, daß der Ausdruck Mol-%_{OT} : C_W nicht ganz konstant ist, darf man deshalb schließen, daß der Teildruck des Broms über seinen Mischungen mit Tetrachlorkohlenstoff der molprozentischen Zusammensetzung dieser Mischungen nicht ganz proportional ist, wie ja auch von vornherein zu erwarten, da Proportionalität, wie wir früher sahen, nur ausnahmsweise als Grenzfall angetroffen wird. Wenn es nun möglich ist, im Sinne der Auseinandersetzungen auf Seite 362 bis 367 den Partialdruck des Broms aus seinen Mischungen mit Tetrachlorkohlenstoff durch eine Gleichung der Form

$$p_a = \frac{P_A}{100} \cdot \frac{a}{100} [a + K(100-a) + k a (100-a)]$$

auszudrücken, so muß diese Formel auch die Konzentration des Broms im Wasser in ihrer Abhängigkeit von der molprozentischen Zusammensetzung der Tetrachlorkohlenstofflösung wiedergeben. Das ist auch in der Tat der Fall, denn setzt man in obiger Formel $K = 1,7$ und $k = -0,0028$, so läßt sich aus der Löslichkeit des reinen Broms im Wasser (34,7 g im Liter) und dem Molenbruch der Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff die Konzentration der wässrigen Lösungen mit sehr großer Annäherung berechnen, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Verteilung von Brom zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff (25°).

Mol-% Br ₂	C _w gefund.	C _w berech.
100,00	34,7	34,7
28,84	14,42	14,42
20,57	10,80	10,77
14,42	7,90	7,83
10,07	5,65	5,60
5,654	3,22	3,23
3,521	2,05	2,04
1,311	0,771	0,777
0,9583	0,576	0,562
0,7375	0,448	0,434
0,6277	0,380	0,368
0,4091	0,248	0,239.

Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung der berechneten und der gefundenen Konzentrationen eine recht gute, sie wäre vielleicht noch zu verbessern durch weitere Anpassung der Faktoren K und k. Obige Formel ist demnach geeignet, die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln noch bei so großen Konzentrationen darzustellen, bei denen der auf einfache räumliche Konzentration bezogene Verteilungssatz schon lange versagt.

Es darf naturgemäß nicht erwartet werden, den Verteilungssatz bestätigt zu finden in Fällen, in denen sich die beiden Lösungsmittel gegenseitig nicht unbeträchtlich lösen, und in denen diese wechselseitige Löslichkeit durch Zusatz des dritten Stoffes stark beeinflusst wird.

So lösen sich Wasser und Äther gegenseitig etwas auf, durch Zusatz von Alkohol z. B. wird die wechselseitige Löslichkeit mehr und mehr erhöht, so daß der Äther immer wasserreicher, das Wasser immer ätherreicher wird. Der Alkohol wird sich demnach schon aus diesem Grunde nicht nach einem unveränderlichen Verhältnis zwischen diesen beiden Lösungsmitteln verteilen, die fortlaufend ihre Zusammensetzung stark ändern, bis sie schließlich bei einem bestimmten Alkoholgehalt gleiche Zusammensetzung annehmen, so daß Mischbarkeit in allen Verhältnissen eintritt.

261. Praktische Anwendung des Verteilungsgesetzes. Von der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei sich nicht oder nur wenig mischenden Lösungsmitteln macht man in der Praxis des Laboratoriums häufig Gebrauch, um Stoffe aus Lösungen zu gewinnen.

Ein häufig vorkommender Fall ist z. B. der, daß man eine organische Säure gewinnen möchte aus der wässrigen Lösung eines ihrer Salze. Versetzt man die Salzlösung mit einer starken Säure, z. B. Salzsäure, so bleibt die organische Säure, wenn sie leicht löslich ist, in der Lösung neben dem Chlorid der Base und überschüssiger Salzsäure. Es ist nun sehr bequem, die Säure in ein geeignetes anderes Lösungsmittel überzuführen, das sich leicht beseitigen läßt, z. B. durch Verdampfen, wie Äther. Hierbei ist es aus verschiedenen Gründen vorteilhaft, die Säure möglichst vollständig in möglichst wenig Äther überzuführen. Die Kenntnis des Verteilungssatzes zeigt nun sofort, wie zweckmäßig zu verfahren ist. Es mag das an einem Beispiel gezeigt werden.

Gesetzt, in einem Liter wässriger Lösung seien 100 g einer Säure gelöst, die aus ihrem Natriumsalz durch Salzsäure in Freiheit gesetzt wurde. Die Säure soll möglichst vollständig in 1 Liter Äther übergeführt werden, und zwar verteile sich die Säure zwischen Äther und Wasser im Konzentrationsverhältnis von 2:1, der Verteilungskoeffizient Äther:Wasser sei 2.

Schüttelt man nun das Liter wässriger Lösung gleich mit dem ganzen Liter Äther durch, so sind nach der Scheidung 66,7 g Säure im Äther, 33,3 g noch im Wasser, so daß nur 66,7 % der Säure gewonnen wären.

Schüttelt man aber das Liter wässriger Lösung zuerst mit 500 ccm Äther, so nehmen diese 50 g Säure auf, 50 g bleiben im Wasser, das davon aber wieder die Hälfte an die zweite Hälfte des Äthers abgeben muß. Zweimaliges Schütteln mit je 500 ccm Äther steigert also die Ausbeute an Säure auf 75 %.

Drittens möge nun zehnmal mit je 100 ccm Äther geschüttelt werden. Das Resultat gibt die folgende Übersicht:

Nummer der Ausschüttlung	es geht in den Äther	bleibt im Wasser	in Summa im Äther
0.	—	100,00	—
1.	16,67	83,33	16,67
2.	13,89	69,44	30,56
3.	11,58	57,86	42,14
4.	9,65	48,21	51,79
5.	8,03	40,18	59,82
6.	6,70	33,48	66,52
7.	5,58	27,90	72,10
8.	4,65	23,25	76,75
9.	3,88	19,37	80,63
10.	3,23	16,14	83,86.

Hiernach ist klar, daß es vorteilhaft ist, den zu verwendenden Äther in vielen kleinen Portionen anzuwenden; denn bei einmaliger Ausschüttlung mit 1000 ccm war der Verlust 33,3 %; bei zweimaliger Ausschüttlung mit je 500 ccm war der Verlust noch 25 %, jetzt aber, bei zehnmaliger Ausschüttlung mit je 100 ccm, ist er auf 16,14 % zurückgegangen.

Um alle Verhältnisse zu übersehen, um z. B. die Frage schnell beantworten zu können, welches das Resultat wäre, wenn zwanzigmal mit je 50 ccm ausgeschüttelt würde, soll eine allgemeine Formel für das Resultat des Ausschüttelns aufgestellt werden.

Es seien W ccm der (wässrigen) Lösung gegeben, die wiederholt mit L ccm eines anderen Lösungsmittels geschüttelt werden sollen. Anfangs seien x_0 g des gelösten Stoffes in der ersten Lösung, nach dem ersten Schütteln seien noch x_1 g darin, demnach $x_0 - x_1$ g in das zweite Lösungsmittel übergegangen. Dann ist

$\frac{x_1}{W}$ die Konzentration in der ersten Lösung;

$\frac{x_0 - x_1}{L}$ die Konzentration in der zweiten Lösung; also

$\frac{x_1}{W} : \frac{x_0 - x_1}{L} = k$ der Teilungskoeffizient der ersten zur zweiten Lösung.

Es ist dann

$$x_1 = k W \frac{x_0 - x_1}{L} = x_0 \frac{k W}{k W + L} \quad (1).$$

Wird nun die zweite Ausschüttung vorgenommen, bei welcher x_2 g im Wasser bleiben, so tritt in obige Gleichung (1) x_2 für x_1 und x_1 für x_0 ein, so daß ist

$$x_2 = x_1 \frac{k W}{k W + L} \quad (2).$$

Wird in diese Gleichung (2) für x_1 der Wert aus Gleichung (1) substituiert, so folgt

$$x_2 = x_0 \cdot \frac{k W}{k W + L} \cdot \frac{k W}{k W + L} = x_0 \left(\frac{k W}{k W + L} \right)^2.$$

Allgemein folgt so

$$x_n = x_0 \left(\frac{k W}{k W + L} \right)^n.$$

Kehren wir zu obigem Beispiel zurück, so ist bei zwanzigmaliger Ausschüttung mit je 50 g Äther zu setzen: $n = 20$, $k = 1/2$ (Konzentration Wasser:Konzentration Äther), $W = 1000$, $L = 50$, also

$$x_{20} = 100 \left(\frac{1/2 \cdot 1000}{1/2 \cdot 1000 + 50} \right)^{20} = 14,86.$$

Durch Verdopplung der Ausschüttungen wäre demnach der Verlust nur von 16,14 auf 14,86 % zurückgegangen, ein Gewinn, der die aufgewandte Mühe kaum lohnen wird. Weit vorteilhafter ist es, nicht die Zahl der Operationen zu verdoppeln, sondern die Menge des jedesmal angewandten Äthers, also mit je 200 ccm auszuschütteln; dann ist nämlich

$$x_{10} = 100 \left(\frac{500}{700} \right)^{10} = 3,46,$$

so daß der Verlust dadurch auf 3,46 % gefallen ist.

Sehr viel vorteilhafter gestaltet sich natürlich das Ausschütteln, wenn der Verteilungskoeffizient günstiger ist. Ist z. B. $k = 1/10$, so wird, wenn 1000 ccm zehnmal mit je 100 ccm geschüttelt werden,

$$x_{10} = 100 \left(\frac{1/10 \cdot 1000}{1/10 \cdot 1000 + 100} \right)^{10} = 0,098,$$

so daß nur etwa 1/10 % des gelöst gewesenen Stoffes im Wasser verbleiben. —

Besondere Beachtung erheischen beim Ausschütteln die Fälle, wo der zu gewinnende Stoff in der ursprünglichen, meist wässerigen Lösung in verschiedenen Molekelgattungen vorhanden ist. Handelt es sich z. B. um eine mittelstarke Säure, so ist dieselbe in der wässerigen Lösung teils als ungespaltene Molekel, teils als Ionen vorhanden. Da aber praktisch nur erstere in Äther oder sonstige organische Ausschüttungsmittel übergehen, so muß man die Ionen möglichst vollständig in ungespaltene Molekeln verwandeln, was, wie später noch darzutun ist, leicht erreicht wird durch einen Überschuß einer starken Mineralsäure, z. B. Salzsäure. Daher die Regel, Säuren immer aus möglichst stark saurer Lösung auszuschütteln. Ganz analog gewinnt man Basen am besten aus Lösungen, die einen großen Überschuß von Alkali enthalten. Die Wirkung vermehrt sich noch dadurch, daß durch die Änderung des Mediums der Verteilungskoeffizient in günstigem Sinne verschoben zu werden pflegt. So

kann man die Ausätherung von Phenol aus Wasser sehr begünstigen durch Zusatz von Kochsalz, eine Tatsache, die mit dem Aussalzen in sichtlichem, engem Zusammenhang steht.

262. Die Löslichkeitsverminderung. Die vorstehend besprochene Verteilung eines Stoffes C zwischen den beiden sich gegenseitig nicht lösenden Flüssigkeiten A und B, wobei C immer in untergeordneter Menge vorhanden gedacht wird, kann auch als das Problem der Löslichkeit von C in dem Lösungsmittel A aus der verdünnten Lösung von C in B bezeichnet werden. Wird nun letztere Lösung für C immer konzentrierter, bis C bedeutend überwiegt, so handelt es sich augenscheinlich um die durch Zusatz von B modifizierte Löslichkeit von C in A — ein Problem, das zuerst unter der Bezeichnung der Löslichkeitsverminderung⁴²⁴ Bearbeitung gefunden hat. Die Gesetze der Verteilung und der Löslichkeitsverminderung sind demnach augenscheinlich die Grenzfälle des Gesetzes von der Löslichkeit eines Flüssigkeitsgemisches in einer dritten Flüssigkeit.

Hat die reine Flüssigkeit C in der Flüssigkeit A die Löslichkeit L_0 , so findet man, daß Zusatz des Stoffes B — von dem der Einfachheit halber angenommen wird, daß er sich nicht in A löst — die Löslichkeit auf L erniedrigt. Besteht die Mischung von B und C aus n Molekeln von B und aus N Molekeln von C, so gilt der Satz:

„Die relative Löslichkeitserniedrigung ist gleich dem Molekelverhältnis von gelöstem Stoff und Lösungsmittel“

$$\frac{L_0 - L}{L} = \frac{n}{N}.$$

$L_0 - L$ ist die Löslichkeitsverminderung oder -erniedrigung, $\frac{L_0 - L}{L}$ die relative Löslichkeitserniedrigung.

Als Beleg für den soeben angeführten Satz von der relativen Löslichkeitsverminderung seien die folgenden Zahlen angeführt.

Löslichkeitserniedrigung von Valeriansäure in Wasser durch andere Stoffe.⁴²⁵

Zusatz	g	L	$\frac{L_0 - L}{L}$	$\frac{n}{N}$
—	—	10,48	—	—
Benzol	0,182	9,90	0,0586	0,0573
„	0,431	9,39	0,1161	0,1350
Chloroform	0,150	10,17	0,0305	0,0309
Menthol	0,246	10,11	0,0366	0,0388
Kampfer	0,160	10,18	0,0295	0,0259
„	0,970	8,81	0,1895	0,1550.

Bei den Versuchen wurden immer 10 ccm Wasser und 4,64 g Valeriansäure angewandt.

Wenn auch die Zahlen, welche für die relative Löslichkeitsverminderung⁴²⁶ gefunden wurden, zum Teil recht gut mit dem Molekularver-

⁴²⁴ W. NERNST, Z. f. physik. Ch. 6, 16 (1890).

⁴²⁵ W. NERNST, Z. f. physik. Ch. 6, 24 (1890).

⁴²⁶ Die Löslichkeiten sind in nur relativen Zahlen ausgedrückt.

hältnis der Stoffe in der Valeriansäure nach Herstellung des Gleichgewichts übereinstimmen, so sind doch in anderen Fällen die Abweichungen viel größer als die Versuchsfehler.

Weiter wurde die Löslichkeitsverminderung untersucht, welche Phenol in Kochsalzlösung durch Zusatz verschiedener Stoffe erleidet, und zwar wurden hier die Zusätze zum Teil so weit gesteigert, daß das anfänglich als Lösungsmittel fungierende Phenol schließlich nur noch einen kleinen Bruchteil der entstandenen Mischungen ausmachte. Nachfolgend sind zwei Versuchsreihen wiedergegeben⁴²⁷:

Löslichkeitsverminderung von 10 g Phenol in gesättigter Kochsalzlösung durch Benzol (18°).

	Benzol, g.	L	$\frac{L_0-L}{L}$	$\frac{n}{N}$
1.	0,0000	105,75	—	—
2.	0,2533	102,25	0,0342	0,0305
3.	0,5157	99,30	0,0650	0,0620
4.	0,7341	97,20	0,0880	0,0883
5.	1,0705	93,85	0,127	0,129
6.	1,5740	90,00	0,175	0,189
7.	1,8401	88,40	0,196	0,221
8.	3,4813	79,75	0,326	0,417
9.	4,3272	76,35	0,385	0,518
10.	7,3492	68,05	0,554	0,878
11.	10,914	62,50	0,692	1,302
12.	15,171	58,55	0,806	1,797.

Löslichkeitsverminderung von 10 g Phenol in gesättigter Kochsalzlösung durch Xylol (19°).

	Xylol, g.	L	$\frac{L_0-L}{L}$	$\frac{n}{N}$
1.	0,0000	109,25	—	—
2.	0,1692	107,95	0,0120	0,0150
3.	0,2840	106,85	0,0225	0,0252
4.	0,5678	104,20	0,0485	0,0503
5.	1,547	98,10	0,114	0,137
6.	2,912	92,30	0,184	0,257
7.	6,726	83,35	0,311	0,593
8.	13,30	76,15	0,435	1,17
9.	25,89	69,05	0,582	2,28
10.	51,78	59,45	0,838	4,54
11.	103,6	47,70	1,29	9,06
12.	215,8	33,45	2,27	18,8
13.	431,5	21,25	4,14	37,5.

Die Löslichkeiten L sind in ccm Thiosulfatlösung ausgedrückt, welche bei der titrimetrischen Bestimmung des in der Kochsalzlösung gelösten Phenols verbraucht wurden. Zur Orientierung mag dienen, daß 100 ccm Kochsalzlösung bei Zimmertemperatur 0,9 g Phenol lösen.

⁴²⁷ F. W. KÜSTER, Ber. 1894, 324, und z. T. unveröffentlichte Versuche vom Jahre 1894.

Die beiden Zahlenreihen zeigen, daß die vorausgesetzte Gleichheit der Ausdrücke $(L_0 - L) : L$ und $n : N$ angenähert besteht, solange der Zusatz von Benzol resp. Xylol im Vergleich zum Phenol nur gering ist, doch ist der Löslichkeitsvermindernde Einfluß äquivalenter Mengen Benzol und Xylol keineswegs gleich, vielmehr machen sich individuelle Verschiedenheiten hier, trotz der nahen Verwandtschaft der beiden Kohlenwasserstoffe, gerade so geltend wie bei den weiter oben mitgeteilten Versuchen über die Zusätze anderer Stoffe.

Werden schließlich die Zusätze an den Kohlenwasserstoffen groß im Verhältnis zum Phenol, so werden die Werte für die beiden Ausdrücke sehr weitgehend verschieden, so daß der Satz auch nicht mehr angenähert gültig bleibt. Zum besseren Verständnis dieser Verhältnisse erscheint es zweckmäßig, den Ausdruck $(L_0 - L) : L = n : N$ etwas umzuformen, so daß die Gleichung

$$L = L_0 \cdot \frac{N}{n + N}$$

entsteht. Das ist aber der Ausdruck für den Partialdruck einer Flüssigkeit aus einem Flüssigkeitsgemisch (siehe Seite 361), und da dieser einfache Ausdruck nur in idealen Grenzfällen streng gültig ist, so kann der daraus hergeleitete Ausdruck $(L_0 - L) : L = n : N$ für die Löslichkeitsverminderung auch nur dann gelten, wenn der Teildruck des Lösungsmittels aus den Mischungen mit den beiden anderen Stoffen genügend genau durch die einfache Formel wiedergegeben wird. Wie wir aber früher gesehen haben, sind die Teildrucke von Flüssigkeitsgemischen meist nur durch kompliziertere Formeln, in welchen individuelle Eigenschaften der Komponenten zahlenmäßigen Ausdruck finden, mit genügender Annäherung darstellbar. Es erklärt sich deshalb, daß auch hinsichtlich der Löslichkeitsverminderung die einfache Formel sich den tatsächlichen Verhältnissen meist nur näherungsweise anschließt.

Besondere Beachtung verdienen noch die oben behandelten Fälle der Löslichkeitsbeeinflussung des Phenols durch Benzol und Xylol; denn wir wissen, daß sich Phenol in Wasser mit einfachem, in den Kohlenwasserstoffen aber vorherrschend mit doppeltem Molgewicht löst. Das für die Löslichkeitsverminderung ausschlaggebende Molverhältnis $n : N$ ist deshalb nicht ohne weiteres durch das Mischungsverhältnis von Benzol resp. Xylol und Phenol gegeben, es ist vielmehr zu berücksichtigen, daß sich die Menge der sich verteilenden einfachen Phenolmolekeln in anderem Verhältnis ändert als die Gesamtmenge des Phenols. Wie später gezeigt werden wird, ist die Menge der einfachen Molekeln proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Phenols. Ist also v_0 das Volum des unverdünnten Phenols, v das Volum des mit dem Kohlenwasserstoff versetzten Benzols, N die Menge der einfachen Molekeln im Volum v_0 , so ist die Zahl der einfachen Molekeln im Volum v gleich $N \sqrt{\frac{v}{v_0}}$. Die Löslichkeitsverminderung von Phenol in Wasser durch Benzol oder Xylol ist deshalb gegeben durch den Ausdruck

$$\frac{L_0 - L}{L} = \frac{n}{N \sqrt{\frac{v}{v_0}}} = \frac{n}{N} \cdot \sqrt{\frac{v_0}{v}}$$

Die folgende Zusammenstellung zeigt, inwieweit diese Formel, die natürlich nur eine Näherungsformel sein kann, den Tatsachen Rechnung trägt:

Löslichkeitsverminderung von Phenol durch Benzol.

	$v : v_0$	$\frac{L_0-L}{L}$	$\frac{n}{N}$	$\frac{n}{N} \sqrt{\frac{v_0}{v}}$
2.	1,029	0,0342	0,0305	0,0301
3.	1,059	0,0650	0,0620	0,0600
4.	1,083	0,0880	0,0883	0,0849
5.	1,122	0,127	0,129	0,122
6.	1,179	0,175	0,189	0,174
7.	1,209	0,196	0,221	0,201
8.	1,396	0,326	0,417	0,351
9.	1,492	0,385	0,518	0,424
10.	1,835	0,554	0,878	0,648
11.	2,240	0,692	1,30	0,870
12.	2,724	0,806	1,80	1,08.

Löslichkeitsverminderung von Phenol durch Xylol.

	$v : v_0$	$\frac{L_0-L}{L}$	$\frac{n}{N}$	$\frac{n}{N} \sqrt{\frac{v_0}{v}}$
2.	1,020	0,0120	0,0150	0,0148
3.	1,033	0,0225	0,0252	0,0247
4.	1,070	0,0485	0,0503	0,0487
5.	1,184	0,114	0,137	0,126
6.	1,343	0,184	0,257	0,222
7.	1,787	0,311	0,593	0,444
8.	2,551	0,435	1,17	0,734
9.	4,011	0,582	2,28	1,14
10.	7,012	0,838	4,54	1,72
11.	13,01	1,29	9,06	2,51
12.	26,02	2,27	18,8	3,69
13.	51,02	4,14	37,5	5,25.

Wenn auch die Übereinstimmung der Zahlen für $(L_0-L) : L$ und $\frac{n}{N} \sqrt{\frac{v_0}{v}}$ teilweise noch recht gering ist, so ist doch die Überlegenheit der für die Volumänderung korrigierten Gleichung sehr augenfällig. Würde an Stelle der einfachen Formel für die Teildrucke des Flüssigkeitsgemenges der Berechnung die Formel zugrunde gelegt, welche die individuellen Wechselwirkungen der Komponenten berücksichtigt, so würde die Übereinstimmung noch eine weit bessere werden.

Das Zahlenmaterial der letzten Versuchsreihe soll auch noch benutzt werden, um den Verteilungssatz daran zu prüfen:

Verteilung von Phenol zwischen Wasser (gesättigter Kochsalzlösung) und Xylol bei 19°.

Nr.	Phenol in		Vol. des Xylois	C_w	C_x	$\frac{C_x}{C_w}$	$\frac{\sqrt{C_x}}{C_w}$
	25 ccm H ₂ O	Xylol					
1	0,2300	10,000	10,00	0,9200	100,00	108,7	10,87
2	0,2273	10,003	10,20	0,9092	98,06	107,9	10,90
3	0,2250	10,005	10,33	0,9000	96,87	107,7	10,94
4	0,2194	10,011	10,70	0,8776	93,54	106,6	11,03
5	0,2065	10,023	11,84	0,8260	84,63	102,5	11,14

Nr.	Phenol in		Vol. des Xylols	C_w	C_x	$\frac{C_x}{C_w}$	$\frac{\sqrt{C_x}}{C_w}$
	25 ccm H_2O	Xylol					
6	0,1943	10,036	13,43	0,7772	74,73	96,2	11,12
7	0,1755	10,054	17,87	0,7020	56,26	80,2	10,69
8	0,1603	10,070	25,51	0,6412	39,47	61,5	9,57
9	0,1453	10,085	40,11	0,5812	25,14	43,3	8,62
10	0,1251	10,105	70,12	0,5004	14,41	28,8	7,58
11	0,1004	10,130	130,1	0,4016	7,79	19,4	6,95
12	0,0704	10,160	260,2	0,2816	3,90	13,9	7,02
13	0,0447	10,185	510,2	0,1788	2,00	11,2	7,90

C_w und C_x geben die Gramme Phenol in 100 ccm der Lösungen in Wasser resp. Xylol an. Die erste Lösung ist reines, xylolfreies Phenol. Wie nach vorstehendem zu erwarten war, ändert sich der Quotient $C_x : C_w$ sehr stark, wenn man von reinem Phenol bis zu den für Phenol sehr verdünnten Lösungen vorgeht, der Ausdruck $\sqrt{C_x} : C_w$ ändert sich jedoch viel weniger. Vollständige Konstanz kann auch hier nicht erwartet werden, da die Änderung des Mediums nicht berücksichtigt worden ist.

263. Unregelmäßigkeiten bei Löslichkeitserniedrigungen. In manchen Fällen fällt die Löslichkeitsverminderung von Phenol in Kochsalzlösung viel geringer aus, als es dem Zusatz dritter Stoffe entspricht. So wurde folgendes beobachtet⁴²⁸:

Löslichkeitsverminderung von 10 g Phenol in gesättigter Kochsalzlösung durch Azobenzol (20°).

g Azobenzol	L	$\frac{L_0 - L}{L}$	$\frac{n}{N}$
0,0000	105,15	—	—
0,4280	104,95	0,00191	0,0199
0,5984	104,10	0,0102	0,0278
0,1704	104,10	0,00817	0,00793.

Der erste Zusatz von Azobenzol erniedrigt also die Löslichkeit nur etwa ein Zehntel so stark, als eigentlich zu erwarten wäre, auch beim zweiten Zusatz bleibt die Gesamterniedrigung noch weit hinter der zu erwartenden zurück, wenn auch nicht mehr so stark wie vorher. Berechnet man aber die Wirkung des zweiten Zusatzes von 0,1704 g Azobenzol für sich, indem man also die Löslichkeit 104,95 als L_0 annimmt, so fallen die gefundene und die berechnete Löslichkeit fast zusammen. Der Grund hierfür ist leicht zu erkennen.

Versetzt man nämlich das mit Wasser gesättigte Phenol mit Azobenzol, so trübt sich das Phenol durch Abscheidung von Wassertröpfchen, ein zweiter Zusatz von Azobenzol ruft aber keine merkliche Trübung mehr hervor. Die Löslichkeit des Phenols in Wasser wird nun zwar durch den Zusatz von Azobenzol an sich erniedrigt, durch die Abscheidung von Wasser aber erhöht. Da sich beide Wirkungen fast kompensieren, so muß jedes gelöste Mol Azobenzol fast ein Mol Wasser ab-

⁴²⁸ F. W. KÜSTER, Nicht veröffentlichte Versuche vom Jahre 1894.

scheiden. Würde ein sich lösender Stoff pro Mol mehr als ein Mol Wasser abscheiden, so würde sogar eine Löslichkeitserhöhung zur Beobachtung gelangen. Es ist augenscheinlich, daß die beim Studium der Löslichkeitsverminderung beobachteten Unregelmäßigkeiten größtenteils darauf zurückzuführen sind, daß der dritte Stoff auch die Löslichkeit des Lösungsmittels im sich lösenden Stoff nicht unbedeutend ändert.

Wie beträchtlich der Wassergehalt von Phenol ist, das mit gesättigter Kochsalzlösung im Gleichgewicht ist, ergibt sich aus seinem Gefrierpunkt, der bei $16,5^{\circ}$ gefunden wurde. Reines Phenol schmilzt bei 42° , der Gefrierpunktserniedrigung von $42 - 16,5 = 25,5^{\circ}$ entspricht ein Wassergehalt von $6,87\%$, da der Schmelzpunkt des Phenols durch 1% Wasser um $3,713^{\circ}$ heruntergedrückt wird.⁴²⁹ Es kommen demnach auf 100 Mole Phenol $38,2$ Mole Wasser, so daß der oben angenommene Einfluß des Zusatzes dritter Stoffe sehr verständlich erscheint.

264. Molekulargewichtsbestimmung aus der Löslichkeitsverminderung. Löst man einen Stoff C von unbekanntem Molgewicht in einer Flüssigkeit B von bekanntem Molgewicht und ermittelt, wie sehr dadurch die Löslichkeit von B in einer Flüssigkeit A vermindert wird, so läßt sich daraus das unbekannte Molgewicht von C ableiten⁴³⁰, und zwar aus der Formel für die Löslichkeitsverminderung

$$\frac{L_0 - L}{L} = \frac{n}{N}.$$

L_0 und L werden durch Messung ermittelt. Ist g_s das Gewicht des Stoffes C vom unbekanntem Molgewicht M_s , so ist $\frac{g_s}{M_s} = n$ die Zahl der Mole des Stoffes C, g_s ist durch Wägung ermittelt. g_l sind die Gramme Lösungsmittel, M_l dessen bekanntes Molgewicht, also $N = \frac{g_l}{M_l}$. Für obigen Ausdruck kann man deshalb schreiben

$$\frac{L_0 - L}{L} = \frac{g_s}{M_s} \cdot \frac{M_l}{g_l},$$

worin nur M_s unbekannt ist, so daß es aus der Gleichung

$$M_s = M_l \cdot \frac{g_s}{g_l} \cdot \frac{L}{L_0 - L}$$

berechenbar ist.

Es hat sich gezeigt, daß die nach dieser Formel bestimmten Molgewichte im allgemeinen um 10 bis 15% zu klein ausfallen, wenn der Stoff B Phenol ist, daß man deshalb durchschnittlich richtigere Resultate erhält, wenn man obiger Formel eine Konstante k beifügt,

$$M_s = k \cdot M_l \cdot \frac{g_s}{g_l} \cdot \frac{L}{L_0 - L},$$

welche etwa 1,12 beträgt. Zuweilen aber erhält man auch ganz unrichtige Resultate, z. B. wenn man Azobenzol (siehe oben) oder Naphtalin in Phenol löst. Da die Abweichungen nicht selten und oft recht beträchtlich sind, so hat sich die Molgewichtsbestimmung aus der Löslichkeits-

⁴²⁹ Nach EYKMAN, Z. f. physik. Ch. 4, 503 (1884).

⁴³⁰ W. NERNST, Z. f. physik. Ch. 6, 16 (1890).

erniedrigung trotz ihrer leichten und schnellen Durchführbarkeit⁴³¹ doch nicht eingebürgert, so daß sie wohl noch niemals da angewandt wurde, wo es sich darum handelte, das noch unbekanntes Molgewicht eines neuen Stoffes zu ermitteln.

265. Lösungen isomorpher Mischungen.⁴³² Es läßt sich eine ideale, vollkommene Isomorphie denken, bei welcher sich die beiden isomorphen Stoffe vollkommen ersetzen können, Molekel für Molekel, in den isomorphen, kristallisierten Mischungen wie in den aus diesen entstehenden Lösungen. Vorbedingung hierfür würde sein Gleichheit der Molekularvolumina, der Molekularwärmen, der Ausdehnungs- und Kompressionskoeffizienten in kristallisiertem und in gelöstem Zustande. Nicht erforderlich wäre jedoch Gleichheit der Lichtbrechung, der Lichtabsorption u. s. w.

Eine isomorphe Mischung der Art würde keine gesättigte Lösung bestimmter Zusammensetzung ergeben. Es wäre keine treibende Kraft vorhanden, welche bewirkte, daß eine Molekel der einen Art durch eine Molekel der anderen Art ersetzt würde, daß ein Austausch erfolgte, wenn zwei kristallisierte Mischungen verschiedener Zusammensetzung mit ein und derselben Lösung in Berührung ständen. Es wäre vielmehr lediglich dem Zufall überlassen, wenn eine Molekel der einen Art aus einem Kristall in Lösung ginge und dafür eine Molekel der anderen Art zur Abscheidung gelangte; denn jede Molekel der einen Art soll ja nach der Voraussetzung jede Molekel der anderen Art in den in Betracht kommenden Funktionen ersetzen können. Zwischen der kristallisierten Mischung und der gesättigten Lösung bestünde ein indifferentes Gleichgewicht.⁴³³

Doch wird ein Fall derartiger absoluter Isomorphie wohl niemals aufgefunden werden, die wirklichen Fälle können sich ihm nur mehr oder weniger vollständig nähern. Deshalb wird eine isomorphe Mischung bestimmter Zusammensetzung bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck auch nur mit einer Lösung bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewicht sein. Es wird möglich sein, über die Löslichkeitsverhältnisse der gewöhnlichen isomorphen Mischungen vieles aus dem in früheren Kapiteln Abgehandelten abzuleiten.

Zu diesem Zwecke betrachten wir zunächst diejenigen isomorphen Mischungen, deren Bestandteile meßbare Dampfdrucke haben. Sie verdampfen im idealen Grenzfall so, daß die Teildrucke der Komponenten gleich sind den Produkten aus den Dampfdrucken der reinen Komponenten und den Molenbrüchen, nach welchen sie die Mischung zusammensetzen.

Ist P der Gesamtdruck der Mischung aus den Stoffen A und B , p_a und p_b deren Teildrucke aus der Mischung, P_A und P_B die Dampfdrucke der reinen Stoffe und a schließlich der Gehalt der Mischungen an Molprozenten von A , so ist (vergl. Seite 345)

$$P = p_a + p_b = \frac{a \cdot P_A + (100-a) \cdot P_B}{100} = P_B + \frac{a}{100} (P_A - P_B).$$

⁴³¹ W. NERNST, Z. f. physik. Ch. 6, 16 (1890); F. W. KÜSTER, Ber. 1894, 328; S. TOLLOZKO, Z. f. physik. Ch. 20, 389 (1896).

⁴³² Vgl. W. NERNST, Z. f. physik. Ch. 6, 577 (1890); 9, 137 (1892).

⁴³³ Vgl. hierzu auch H. W. B. ROOZEBOOM, Z. f. physik. Ch. 8, 504 (1891).

Gilt nun für die Dämpfe von A und B einem Lösungsmittel gegenüber der HENRYsche Satz, so ergibt sich ohne weiteres

$$L = l_a + l_b = \frac{a \cdot L_A + (100-a) \cdot L_B}{100}$$

$$= L_B + \frac{a}{100} (L_A - L_B),$$

wenn L die Löslichkeit der Mischung, l_a und l_b die Teillöslichkeiten der Komponenten aus der Mischung, L_A und L_B die Löslichkeiten der reinen Komponenten und a den Gehalt der Mischung an Molprozenten A bedeutet.

Es sind bisher nur von sehr wenig isomorphen Mischungen flüchtiger Stoffe die Löslichkeiten ermittelt worden, doch genügt das Material, die obige Formel zu bestätigen. So ergaben isomorphe Mischungen von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol die folgenden Löslichkeiten⁴³⁴:

	Mol-% $C_6H_4Cl_2$ i. d. Mischung	gelöst gefunden	gelöst berechn.
1.	0,0	1,60	1,60
2.	5,7	1,85	1,77
3.	14,5	1,99	2,03
4.	20,9	2,49	2,22
5.	29,3	2,77	2,46
6.	40,3	2,94	2,79
7.	50,9	3,31	3,10
8.	63,1	3,75	3,46
9.	75,5	4,13	3,83
10.	90,1	4,32	4,26
11.	100,0	4,55	4,55.

Unter „gelöst gefunden“ sind die Mengen angegeben, welche von einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser bei 25° aufgenommen wurden.

Unter „gelöst berechn.“ sind die nach der Formel $L = L_B + \frac{a}{100} (L_A - L_B)$ berechneten Löslichkeiten eingetragen, worin L_B die Löslichkeit des Dibromides, L_A die des Dichlorides und a die Molprocente von letzterem im Bodenkörper bedeutet.

Die berechneten Zahlen stimmen mit den gefundenen recht befriedigend überein. Daß die Übereinstimmung nicht eine noch bessere ist, liegt hauptsächlich daran, daß, wie schon weiter oben angegeben wurde, die Mischung nicht ganz proportional dem Molenbruch verdampft, vielmehr namentlich für das Bromid einen bedeutend erhöhten Teildruck gibt. Infolgedessen entmischen sich die isomorphen Gemische, namentlich die bromidreicheren, unter der Mutterlauge, wodurch etwas verschobene Löslichkeiten erhalten werden.

Auch die Teillöslichkeit des Dichlorides aus den isomorphen Gemischen ist bestimmt worden. Die angegebenen Zahlen beziehen sich wieder auf die Mengen Dichlorid, die von je 50 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser aufgenommen wurden. Es wurde gefunden:

⁴³⁴ F. W. KÜSTER und W. WÜRFEL, Z. f. phys. Ch. 50, 65 (1904).

	Mol-% $C_6H_4Cl_2$ im Bodenkörper	I_a gefund.	I_a berechn.
1.	0,0	0,000	0,000
2.	5,7	0,383	0,259
3.	14,5	0,732	0,660
4.	20,9	1,158	0,951
5.	29,3	1,545	1,333
6.	40,3	1,881	1,833
7.	50,9	2,337	2,316
8.	63,1	2,868	2,871
9.	75,5	3,431	3,435
10.	90,1	3,783	4,100
11.	100,0	4,550	4,550.

Die Löslichkeit des Dichlorides ist also bis zu 40 Molprozenten des Stoffes im Bodenkörper zu groß gefunden worden. Es kommt dies daher, daß sich diese Mischungen unter der Mutterlauge entmischen⁴³⁵, weil sie, wie wir weiter oben gesehen haben, für das Dibromid einen größeren Dampfdruck haben als reines Dibromid. Bei der Entmischung liefern sie neben Dibromid dichloridreichere Mischungen, so daß eine erhöhte Löslichkeit des Dichlorids auftreten muß, wie sie tatsächlich beobachtet wurde. Die Mischungen mit mehr als 40 Molprozenten Dichlorid bleiben unter dem Lösungsmittel unverändert, auch entspricht der Teildruck des Dichlorides aus ihnen sehr nahe der molprozentischen Zusammensetzung, deshalb stimmen auch hier die gefundenen und die berechneten Zahlen vorzüglich miteinander überein. Die etwas größere Abweichung der vorletzten Zahl ist wohl den sich hier häufenden Versuchsfehlern zuzuschreiben.

Bezüglich des Dibromides ist nicht zu erwarten, daß seine Löslichkeit aus den isomorphen Gemischen von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol seiner molprozentischen Beteiligung an der Zusammensetzung der Mischkristalle proportional sei, da sein Teildampfdruck, wie wir sahen (Seite 401), ebenfalls nicht diese Proportionalität aufweist. Die Versuche⁴³⁶ haben diese Annahme bestätigt. Als Lösungsmittel diente verdünnter Alkohol, erhalten durch Auffüllen von 500 ccm „absolutem“ Alkohol mit Wasser zum Liter. Folgende Löslichkeiten wurden beobachtet:

	Mol-% $C_6H_4Br_2$ im Bodenkörper	Mole $C_6H_4Br_2$ im Liter bei 49,1°		
		gef.	ber.	ber. korr.
1.	11,6	8,3	2,4	7,9
2.	54,4	19,9	11,1	19,8
3.	57,4	19,7	11,8	20,1
4.	59,3	20,2	12,2	20,4
5.	80,7	21,0	16,6	22,7
6.	89,4	22,3	18,3	22,7
7.	89,8	23,2	18,4	22,7
8.	90,0	21,9	18,5	22,7
9.	90,6	21,4	18,6	22,7
10.	100,0	20,5	20,5	20,5.

⁴³⁵ G. DAHMER, Z. f. physik. Ch. 51, 242 (1905).

⁴³⁶ G. DAHMER, Z. f. physik. Ch. 51, 242 (1905).

Die gefundenen und die nach dem Molprozentgehalt der Kristalle berechneten Löslichkeiten des Dibromides stimmen ganz und gar nicht überein, berechnet man aber die Teillöslichkeiten für das Dibromid proportional den früher mitgeteilten Teildampfdrücken, so erhält man die unter ber. corr. mitgeteilten Zahlen der letzten Spalte, und diese stimmen mit den gefundenen Löslichkeiten innerhalb der ziemlich großen Messungsfehler überein. Die Fehler sind deshalb ziemlich groß, weil einerseits die Lösungen von 5 bis 9 für das Dibromid übersättigt sind, und zwar in Gegenwart des mit dem Dibromid isomorphen Bodenkörpers, so daß die beobachteten Löslichkeiten nur als untere Grenzen gelten dürfen; andererseits sind auch die Dampfdrucke der Mischungen nur so weit bekannt, daß für die Lösungen von 5 bis 9 als berechnete Löslichkeiten nur ein Mittelwert 22,7 angegeben werden kann. Doch genügen die Zahlen vollständig als Beleg dafür, daß die Teillöslichkeiten dieser isomorphen Gemische den Teildampfdrücken proportional sind.

Ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie Dibrombenzol aus isomorpher Mischung mit Dichlorbenzol zeigt Naphtel aus isomorpher Mischung mit Naphtalin. Da letzterer Fall eingehender untersucht ist und die Resultate wegen sehr scharfer Analysenmethoden sehr zuverlässig sind, so mögen die Resultate als Beispiel hier mitgeteilt werden.⁴³⁷ Da das Lösungsmittel Wasser war, so ist die andere Komponente der isomorphen Mischung, Naphtalin, praktisch unlöslich.

Löslichkeit von β -Naphtol in Wasser bei 18° aus isomorpher Mischung mit Naphtalin.

	Mol-% Naphtol im Bodenkörper	mg β -Naphtol in 100 ccm Wasser				ber.
		1/2 Stunde	4 Stunden	42 Stunden	10 Tage	
1.	4,4	—	11,3	—	—	10,9
2.	9,2	—	21,6	—	—	21,4
3.	18,2	—	38,1	37,8	—	37,8
4.	27,6	—	49,7	50,6	51,2	50,5
5.	37,3	—	57,3	59,5	59,0	59,7
6.	47,0	—	63,1	64,8	64,3	65,3
7.	57,0	—	68,6	65,6	60,7	68,0
8.	67,4	68,5	61,2	59,9	59,9	68,3
9.	78,1	—	59,3	61,1	60,6	66,6
10.	88,9	—	59,3	60,2	60,5	63,6
11.	100,0	—	60,0			60,0.

In der zweiten bis fünften Spalte sind die Mengen Naphtol eingetragen, welche in Lösung gegangen waren, als die pulverisierten Schmelzen 1/2 Stunde, 4 Stunden, 42 Stunden und 10 Tage lang mit dem lösenden Wasser geschüttelt worden waren. Die Resultate sind in umstehender Figur 130 graphisch dargestellt.

Die Löslichkeit des Naphtols ist also anfangs sehr viel größer, als es dem Molprozentgehalt des Bodenkörpers entspricht, so daß das Naphtol aus der Schmelze, die nur etwa 38 Molprozent Naphtol enthält, schon ebenso löslich ist als der reine Stoff. Bei diesen naphtolärmeren Mischungen macht es keinen Unterschied, ob man den Lösungsvorgang nur kurze Zeit oder 10 Tage wahren läßt. Es sind deshalb

⁴³⁷ F. W. KÜSTER, Z. f. physik. Ch. 17, 368 (1895).

auch nicht alle gewonnenen Punkte in die Figur eingetragen, weil sie teilweise zur Deckung gekommen wären.

Enthalten die Bodenkörper nun aber mehr als 38 Molprozent Naphtol, so werden die Lösungen für reines Naphtol übersättigt. Ist die Übersättigung gering, etwa 7 %, wie bei dem Bodenkörper mit 47 Molprozentem Naphtol, so hält sie sich lange, so daß sie auch noch nach 10 Tagen angetroffen wird. Die Lösung befindet sich also im sogenannten metastabilen Zustande, was deshalb auffallend ist, weil die mit dem Naphtol isomorphe Mischung von Naphtol-Naphtalin im kristallisierten Zustande zugegen ist. Die Isomorphie von Naphtol und Naphtalin scheint also nicht nahe genug zu sein, als daß das Naphtalin geringe Übersättigungsgrade des Naphtols aufnehmen könnte.

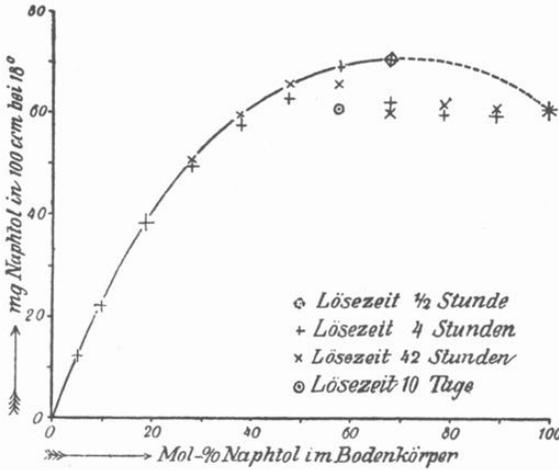


Fig. 130.

Löslichkeit von β -Naphtol in Wasser bei 18° aus isomorphen Mischungen mit Naphtalin.

Bei der Lösung mit 57 molprozentigem Bodenkörper ist die Übersättigung schon 14 %, deshalb ist die Übersättigung durch Abscheidung von Naphtol nach 42 Stunden schon beträchtlich zurückgegangen, nach 10 Tagen ganz verschwunden. Der nach vier Stunden erhaltene Löslichkeitspunkt aber liegt noch auf der normalen Kurve.

Der Bodenkörper mit 67,4 Molprozentem Naphtol liefert bei sehr schnellem Arbeiten, wenn die pulverisierte Schmelze nur etwa 1/2 Stunde mit Wasser in Berührung bleibt, noch die ihm eigentümliche Löslichkeit für β -Naphtol, und zwar ist dieselbe 14 1/2 % größer als die des reinen Naphtols. Aber schon nach vier Stunden ist die Löslichkeit auf die des reinen Stoffes gefallen, und die nächsten Mischungen, mit noch höherem Gehalt an Naphtol, geben alle direkt die Löslichkeit des letzteren. Wenn die Übersättigungen bestehen blieben, würde man etwa die Löslichkeiten finden, welche die punktierte Ergänzung der Kurve angibt.

Die naphtolreicheren, durch Zusammenschmelzen entstandenen isomorphen Gemische von Naphtol und Naphtalin sind also alle bei niedrigerer Temperatur für Naphtol übersättigt. Bei 18° beginnt die Übersättigung mit 38 Molprozent Naphtol, bei 25° aber erst mit 44 Molprozent, so daß es erklärlich ist, daß die Mischung bei Schmelztemperatur (80°) überhaupt entstehen kann. Die kristallisierten übersättigten Gemische scheinen sich nicht oder doch nicht nachweisbar zu entmischen, in Berührung mit einem Lösungsmittel (sehr langsam wohl auch in Berührung mit einem Dampfraum) erfolgt die Entmischung durch die Lösung hierdurch, so daß die Lösung als „Katalysator“ wirkt.

Bei dem augenscheinlichen Zusammenhang, der zwischen dem Verdampfen und dem Sichlösen isomorpher Gemische besteht, liegt es nun

nahe, abnorme, das heißt nicht nach der molprozentischen Zusammensetzung erfolgende Löslichkeiten solcher Gemische durch Formeln auszudrücken, wie diejenigen, welche das abnorme Verdampfen mit guter Annäherung wiederzugeben gestattet. Man wird also (vergl. Seite 363) die Löslichkeit l_a des Naphtols aus einer Mischung mit Naphtalin, die a Molprocente Naphtol enthält, durch die Formel

$$l_a = \frac{L_A}{100} \cdot \frac{a}{100} [a + K(100-a) + k a (100-a)]$$

wiederzugeben versuchen, wenn L_A die Löslichkeit des reinen Naphtols ist, K und k die früher definierten Konstanten bedeuten. Setzt man $K=4,33$ und $k=-0,018$, so ergeben sich die unter ber. in der letzten Spalte der letzten Tabelle eingetragenen Werte für die Löslichkeit des Naphtols aus den betreffenden Mischungen. Die gefundenen und die so berechneten Zahlen stimmen so vollständig überein, daß die Formel die Löslichkeitsverhältnisse streng wiedergibt. Der geringe Grad der Isomorphie von Naphtalin und Naphtol kommt in der Größe der Konstanten K und k zum Ausdruck; je näher die Isomorphie, desto kleiner sind die Konstanten. —

Wenn es möglich war, aus der Lehre von dem Verdampfen isomorpher Gemische flüchtiger Stoffe Schlüsse zu ziehen auf die Löslichkeit solcher Gemische, Schlüsse, die durch Versuche gute Bestätigung fanden, so wird man nicht Bedenken tragen, auch bei isomorphen Gemischen nicht flüchtiger Stoffe dieselben Löslichkeitsverhältnisse vorauszusetzen, indem der Begriff der Flüchtigkeit doch lediglich ein relativer, mit der Feinheit der analytischen Hilfsmittel verschiebbarer ist.

Wenn nun die Zahl der auf ihre Löslichkeitsverhältnisse hin untersuchten isomorphen Mischungsreihen flüchtiger Stoffe eine leider nur sehr kleine ist, so ist das hinsichtlich der nicht flüchtigen Stoffe nicht der Fall. Es sind hier vielmehr sehr zahlreiche Stoffpaare untersucht worden, doch waren es wohl ausschließlich Salzpaare, deren Löslichkeit in Wasser bestimmt wurde. Wie wir schon wissen, sind aber gerade diese Systeme sehr ungeeignet zur Auffindung und Prüfung einfacher Gesetzmäßigkeiten, indem weitgehende Komplikationen durch die Bildung von Ionen und Komplexen, und durch deren gegenseitige Beeinflussung hervorgerufen werden.

Von den zahlreichen, eingehender auf ihre Löslichkeitsverhältnisse hin untersuchten Mischungsreihen isomorpher Salze⁴³⁸ sind zum Aufsuchen der zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten diejenigen Reihen die geeignetsten, welche über die ganze Reihe hin gesättigte Lösungen geben, die eine angenähert konstante molekulare Konzentration besitzen. Wie wir nämlich später sehen werden, ist in diesen Lösungen das Verhältnis der ungespaltenen Molekeln jeder Komponente zur Gesamtkonzentration der Komponente konstant, so daß es hier nicht erforderlich ist, die sehr unsichere Berechnung der Konzentration der ungespaltenen Molekeln aus der Gesamtkonzentration auszuführen.

Bei Salzpaaren, welche vollständige Mischungsreihen geben, ergaben die Mischungen Löslichkeiten, welche im allgemeinen ganz den Löslich-

⁴³⁸ Siehe z. B. H. W. B. ROOZEBOOM, Z. f. physik. Ch. 8, 532 (1891); A. FOCK, Z. f. physik. Ch. 12, 657 (1893); Ber. 28, 2734 (1895); Z. f. Kristall. 28, 337 (1897); MUTHMANN u. KUNTZE, Z. f. Kristall. 23, 368 (1894); STORTENBECKER, Z. f. physik. Ch. 17, 643 (1895); 22, 60 (1897); 34, 108 (1900); HOLLMANN, Z. f. physik. Ch. 37, 201 (1901).

keiten der Mischungen von Nichtelektrolyten entsprechen. Im einfachsten Falle ist also das Verhältnis der Salze in den Lösungen gleich oder doch sehr nahe gleich dem Verhältnis der Salze in den Bodenkörpern. Dieser einfachste Fall wurde z. B. angetroffen bei den Mischungen von Magnesiumsulfat-Zinksulfat und von Aluminiumalaun-Chromalaun⁴³⁹, deren Löslichkeitsverhältnisse schon früher in den Fig. 128 u. 129 (S. 416) graphisch dargestellt wurden. Auch primäres Kaliumarseniat-Kaliumphosphat⁴⁴⁰ kristallisieren aus gemischter Lösung fast genau in dem Verhältnis aus, in dem sie in der Lösung vorhanden waren.

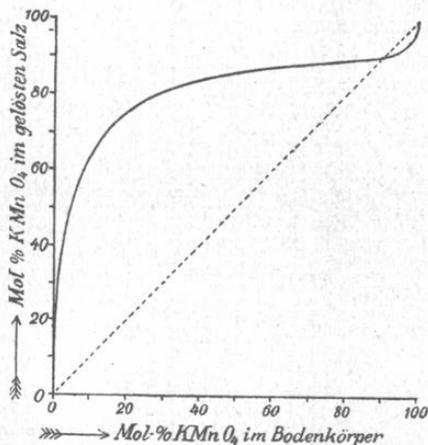


Fig. 131.
Löslichkeit isomorpher Mischungen von
Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat.

Bodenkörper im gleichen Verhältnis auch die einzige Mischung beider kristallisieren läßt, während sich alle anderen Mischungen beim Umkristallisieren in der aus der Kurve leicht zu entnehmenden Weise entmischen.

Die Analogie mit der Verdampfung von Flüssigkeitsgemischen ist augenfällig. Der Fall entspricht einem Flüssigkeitspaar, das in allen Verhältnissen mischbar ist, aber eine ausgezeichnete Mischung mit maximalem Dampfdruck besitzt, so daß durch fraktioniertes Verdampfen resp. Lösen alle Mischungen zerlegt werden können in diese verdampfende resp. sich lösende ausgezeichnete Mischung und den überschießenden Bestandteil.

Die Figur 132 stellt die Löslichkeitsverhältnisse der isomorphen Mischungen von Kalium- und Ru-

In komplizierteren Fällen zeigen sich Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Mischungsreihen, die qualitativ und quantitativ ganz an das Verdampfen von Flüssigkeitsgemischen erinnern. Am schnellsten lassen das die beistehenden Figuren übersehen. In Figur 131 ist die Löslichkeit der isomorphen Mischungen von Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat dargestellt. Hier stehen die beiden Salze in den Lösungen im allgemeinen in ganz anderem Verhältnis zueinander als in den dazu gehörenden Bodenkörpern, nur bei 88 Molprozent Kaliumpermanganat, wo die Kurve einen Wendepunkt hat und die punktiert gezeichnete, gerade Verbindungslinie der Endpunkte schneidet, stehen die Salze in Lösung und im zueinander. Es ist dies demnach Salz, welche sich unverändert um-

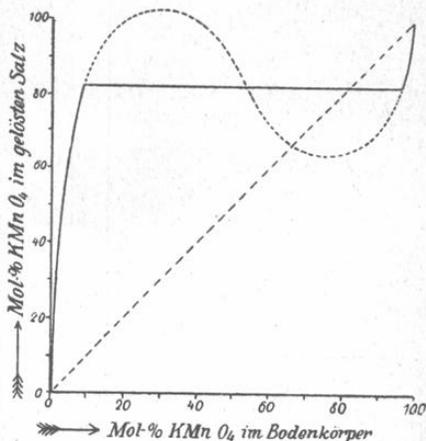


Fig. 132.
Löslichkeit isomorpher Mischungen von
Kaliumpermanganat und Rubidiumpermanganat.

⁴³⁹ R. HOLLMANN, Z. f. physik. Ch. 37, 202 (1901).

⁴⁴⁰ W. MUTHMANN und O. KUNTZE, Z. f. Kristall. 23, 368 (1894).

bidiumpermanganat dar. Beide Salze bilden eine Mischungsreihe mit einer großen Lücke, es sind darstellbar Mischungen mit 0 bis 8 und mit 97½ bis 100 Molprozenten Kaliumpermanganat. Läßt man also z. B. eine Lösung kristallisieren, welche 50 Molprozent jedes Salzes enthält, so kristallisiert zunächst eine Mischung mit 8 Molprozent Kalium- und 92 Molprozent Rubidiumpermanganat aus, wodurch die Lösung relativ immer kaliumreicher wird. Verhält sich Kalium:Rubidium in der Lösung wie 81:19, so geht die Abscheidung der Mischung mit 8 Molprozent Kaliumsalz weiter, daneben erscheint nun aber als zweiter Bodenkörper die Mischung mit 97½ Molprozent Kaliumsalz. Die Gegenwart zweier verschiedener Bodenkörper nebeneinander bedingt, daß sich die Zusammensetzung der Lösung bis zur vollständigen Austrocknung nun nicht mehr ändern kann; denn nach dem Phasengesetz (drei Bestandteile: Kaliumpermanganat, Rubidiumpermanganat, Wasser; vier Phasen: Mischung a, Mischung b, Lösung, Dampf) bleibt nur eine Freiheit:

$$F = B + 2 - P = 3 + 2 - 4 = 1,$$

worüber durch Festsetzung der Arbeitstemperatur verfügt ist, so daß die Zusammensetzung der Lösung eine bestimmte sein muß. Dieser Fall entspricht demnach vollständig der Dampfbildung aus Flüssigkeitsgemischen, welche sich nur begrenzt mischen. Auch hier ist die Zusammensetzung des Dampfes unveränderlich, solange zwei Schichten vorhanden sind (cf. Seite 359). Im übrigen ist die Analogie des Verhaltens so augenfällig, daß der Hinweis darauf genügen dürfte.

Ließe sich die Lücke in der Mischungsreihe beider Salze durch Herstellung übersättigter Mischungen schließen, so dürfte die Löslichkeitskurve durch die punktiert gezeichnete Ergänzung zur stetig verlaufenden Kurve geschlossen werden. Die Erfahrungen, welche an den Mischungen von Naphtol und Naphtalin gemacht worden sind, lassen es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß einmal die Schließung einer derartigen, nicht zu breiten Lücke gelingt, so daß es möglich wäre, die so interessante Kurve an einer durch Übersättigung vollständig gewordenen isomorphen Mischungsreihe zu realisieren.