universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

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

Sechstes Buch. Die Umwandlung der Stoffe

urn:nbn:at:at-ubi:2-6924

Sechstes Buch.

Die Umwandlung der Stoffe.

B. Umwandlungen mit Änderung von Molekelarten.

b. Chemische Kinetik umkehrbarer Reaktionen. Chemische Statik.

304. Allgemeines über umkehrbare Vorgänge. In dem vorhergehenden Buche haben wir uns mit den chemischen Vorgängen beschäftigt, welche darin bestehen, daß sich Molekelarten praktisch vollständig, ohne nachweisbaren Rest, in andere umwandeln. Voraussetzung hierfür ist augenscheinlich der Umstand, daß die Reaktionsprodukte die Ausgangsstoffe unter den herrschenden Bedingungen nicht (d. h. nicht mit in Betracht kommender Geschwindigkeit) zurückbilden; denn sonst müßten die Ausgangsstoffe dauernd als Produkte der Rückbildung nachweisbar bleiben, so daß die primäre Reaktion nicht mit vollständigem Umsatze enden könnte.

Die große Mehrzahl der chemischen Reaktionen, so namentlich die zuerst näher bekannt gewordenen der anorganischen Chemie gehören nun zur Gruppe derjenigen, welche praktisch zu Ende verlaufen. Wenn z. B. Salzsäure mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd versetzt wird, so bildet sich praktisch vollständig Natriumchlorid; denn in der Lösung bleibt weder Salzsäure noch Natriumhydroxyd nachweisbar durch die bekannten Reaktionen der Säuren oder Basen. Analog entsteht keine analytisch nachweisbare Menge der Säure oder der Base, wenn man das fertige Salz, das Chlornatrium, in Wasser auflöst. Und dennoch ist die Reaktion keine vollständige. Denn die Hilfsmittel der neueren allgemeinen Chemie gestatten zu zeigen, daß einerseits die Lösung nach dem Vermischen von Säure und Base, und daß andererseits die Lösung des Salzes tatsächlich Hydroxyl- und Wasserstoffionen enthält. Es haben sich also einerseits Säure und Base nicht vollständig neutralisiert, andererseits hat das fertige Salz beim Lösen in Wasser Säure und Base gebildet. Die Angabe, eine Lösung enthalte Chlorionen, Natriumionen, Hydroxylionen und Wasserstoffionen, ist ja nur, wie noch eingehender dargelegt werden wird, eine andere Ausdrucksweise für die Angabe, die Lösung enthalte Chlornatrium, Salzsäure und Natriumhydroxyd.

Ganz Analoges wie für die Reaktion zwischen Salzsäure und Natronlauge gilt nun für die Reaktion zwischen allen starken Säuren und starken Basen, alle bilden miteinander praktisch vollständig die entsprechenden Salze. Andere Verhältnisse aber treten auf, wenn bei der Salzbildung entweder die beteiligten Säuren oder die Basen oder aber beide schwach sind. Wird Salzsäure mit der äquivalenten Menge

Ammoniak versetzt, so ist die Lösung nicht neutral, wie empfindliche Indikatoren zeigen. Sie reagiert vielmehr, wenn auch nur schwach, sauer. Folglich enthält sie neben Chlorammonium eine analytisch nachweisbare Menge Salzsäure. Daneben muß dann aber auch die entsprechende Menge freien Ammoniaks vorhanden sein. Das läßt sich auch daraus erkennen, daß die Lösung bei langem Stehen an der Luft, noch mehr beim Eintrocknen an der Luft, nicht unbedeutende Mengen von Ammoniak verliert. Daher die jedem Analytiker geläufige Tatsache, daß sich Salmiak nicht ohne Verlust durch Eintrocknen seiner wässerigen Lösung gewinnen läßt. Salzsäure und Ammoniak haben also tatsächlich in Wasser nicht quantitativ Salmiak gebildet, die Reaktion ist nicht zu Ende verlaufen.

Eine Lösung, die durch Vermischen äquivalenter Mengen Salzsäure und Ammoniaks entstanden ist, ist nun in jeder Hinsicht identisch mit einer Lösung von Salmiak in Wasser von gleichem Chlorgehalt unter sonst gleichen Bedingungen. Sie reagiert ebenso sauer und verliert ebenso Ammoniak an der Luft. Salmiak bildet also in Wasser Salzsäure und Ammoniak, geradeso wie Salzsäure und Ammoniak in Wasser Salmiak bilden. Es liegen hier demnach zwei Reaktionen vor, welche unter gleichen Bedingungen verlaufen, und von welchen jede die Umkehrung der anderen ist. Diese beiden Reaktionen kann man vorteilhaft durch die Formeln

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

und

$$NH_3 + HCl \leftarrow NH_4Cl$$

wiedergeben, wenn der Pfeil $\rightarrow$ die Richtung der Reaktion andeutet. Man zieht die beiden Formeln zweckmäßig in den Ausdruck

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$$

zusammen, welcher qualitativ aussagt, daß Salzsäure und Ammoniak unter den Versuchsbedingungen Ammoniumchlorid bilden, letzteres seinerseits aber auch Ammoniak und Salzsäure. Nach der quantitativen Seite hin ist aus dem Ausdrucke jedoch nichts zu entnehmen.

Wie später noch ausführlich dargelegt werden wird, ist der Grund der leicht wahrnehmbaren Unvollständigkeit der Reaktion zwischen Ammoniak und Salzsäure die „Schwäche" des Ammoniumhydroxydes als Base.

Analog bleibt nun die Reaktion ebenfalls leicht wahrnehmbar unvollständig, wenn der starken Base Natriumhydroxyd eine schwache Säure, z. B. Kohlensäure, zugesellt wird. Denn leitet man zu einer Lösung von Natriumhydroxyd die äquivalente Menge Kohlendioxyd, so findet die Reaktion

$$2\,NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

nur teilweise statt, wie schon aus der stark alkalischen Reaktion der entstehenden Lösung folgt. Daß in letzterer entsprechend tatsächlich auch noch unverbundenes Kohlendioxyd vorhanden ist, beweist der unlängst geführte Nachweis, daß dieses Gas aus einer Sodalösung abdunstet.[548] Soda bildet also umgekehrt in Wasser Natriumhydroxyd und Kohlendioxyd, so daß hier wieder zwei Reaktionen vorliegen, welche

---

[548] F. W. Küster und M. Grüters, Z. f. Elektr. *9*, 679 (1903).

unter gleichen Bedingungen verlaufen und von welchen jede die Umkehrung der anderen ist:

$$2\,NaOH + CO_2 \rightleftarrows Na_2CO_3 + H_2O.$$

Nach Vorstehendem ist es nicht überraschend, wenn Kohlendioxyd und Ammoniak in äquivalenter Menge in Wasser zusammengebracht erst recht nicht vollständig zu Ammoniumkarbonat[549] zusammentreten, und wenn letzteres Salz in Wasser gelöst seinerseits Ammoniak und Kohlendioxyd bildet:

$$2\,NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3.$$

Da hier Säure und Base schwach sind, so ist es verständlich, daß die Salzbildung noch viel weniger weit geht, als wenn nur eine der Komponenten zu den schwachen Vertretern ihrer Klasse gehört. Dementsprechend dunsten die beiden Gase Ammoniak und Kohlendioxyd gleichzeitig ziemlich reichlich aus den betreffenden Lösungen ab.

305. Gleichgewichte als Folgen von Gegenreaktionen. Wenn in einem Systeme eine umkehrbare Reaktion einsetzt, so wird deren Effekt sofort beeinträchtigt durch die gleichzeitig eintretende Gegenreaktion, welche die Produkte des primären Vorganges fortlaufend in die Ausgangsstoffe zurückverwandelt, wodurch die Geschwindigkeit des letzteren verkleinert erscheint.

Da die Geschwindigkeit der primären Reaktion ebenso wie die der Gegenreaktion nach dem Massenwirkungsgesetz mit der Konzentration der reagierenden Stoffe steigt und fällt, so muß die Geschwindigkeit der ersteren im Anfang am größten sein und dann infolge des Verbrauches der reagierenden Stoffe abfallen. Die Geschwindigkeit der Gegenreaktion ist umgekehrt im ersten Momente Null, weil hier auch die Konzentration der Produkte der primären Reaktion noch Null ist. Nach Maßgabe der Ansammlung der letzteren steigt aber die Geschwindigkeit der Gegenreaktion an.

Wenn nun die Geschwindigkeit der primären Reaktion von einem Maximum ausgehend immer weiter abfällt, während die Geschwindigkeit der Gegenreaktion von Null ausgehend immer weiter steigt, so muß einmal ein Punkt erreicht werden, in welchem die primäre Reaktion und die Gegenreaktion praktisch gleich schnell verlaufen, so daß eine Änderung des Mischungsverhältnisses der Stoffe nicht mehr wahrnehmbar ist, die Reaktionen also scheinbar praktisch stillstehen: Es ist ein dynamischer Gleichgewichtszustand erreicht worden, ein Zustand scheinbarer Reaktionslosigkeit.

Ein solcher Gleichgewichtszustand ist augenscheinlich unabhängig davon, daß man die primäre Reaktion und die Gegenreaktion ihre Rollen tauschen läßt. Wie oben schon erwähnt, ist der Zustand einer Sodalösung, das Gleichgewicht in ihr, unabhängig davon, ob Natriumhydroxyd und Kohlendioxyd in äquivalenter Menge in Wasser zusammengebracht wurden, oder ob man unter sonst gleichen Bedingungen die äquivalente Menge Natriumkarbonat in Wasser löste.

Der Umstand, daß sich ein echtes oder wahres Gleichgewicht von beiden Seiten her gleich einstellt, unterscheidet es scharf von

[549] Von den Nebenreaktionen soll hier abgesehen werden.

einem sogenannten falschen Gleichgewicht. Dieses wird dadurch vorgetäuscht, daß die Zusammensetzung einer Reaktionsmischung sich (praktisch) nicht ändert, weil die möglichen Vorgänge nicht mit nachweisbarer Geschwindigkeit verlaufen. So behält z. B. feuchtes Knallgas bei Zimmertemperatur in einem sauberen Glasgefäß aufbewahrt jahrelang seine Zusammensetzung bei, so daß man annehmen könnte, es läge ein Gleichgewicht hinsichtlich des umkehrbaren Vorganges *E*

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

vor, was jedoch nicht der Fall ist, indem sich auch jedes andere Mischungsverhältnis der drei Komponenten praktisch unverändert erhält. Hieran ist das falsche Gleichgewicht ohne weiteres als solches zu erkennen.

306. Der Gleichgewichtskoeffizient. Ist ein Gleichgewichtszustand als Resultat eines chemischen Vorganges zur Beobachtung gelangt, so können aus ersterem zwar nicht die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen abgeleitet werden, wohl aber ihr Verhältnis. Wir stellen die zum Gleichgewicht führende Reaktion durch das allgemeine Schema

$$n_1A_1 + n_2A_2 + n_3A_3 + \ldots \rightleftarrows m_1B_1 + m_2B_2 + m_3B_3 + \ldots$$

dar, worin A_1, A_2, A_3 u. s. w. die Molekelarten bedeuten, aus denen durch die betrachtete Reaktion die Molekelarten B_1, B_2, B_3 u. s. w. entstehen. n_1, n_2, $n_3 \ldots$; m_1, m_2, m_3 u. s. w. bedeuten die Anzahl der Molekelen, mit welchen jeder der genannten Stoffe an der Reaktion beteiligt ist.

Sind ferner a_1, a_2, $a_3 \ldots$; b_1, b_2, $b_3 \ldots$ die Konzentrationen der Stoffe A_1, A_2, $A_3 \ldots$; B_1, B_2, $B_3 \ldots$ und k_a die Geschwindigkeitskonstante der von links nach rechts, k_b die Geschwindigkeitskonstante der von rechts nach links verlaufenden Reaktion, so ist nach Früherem (siehe Seite 466ff.) die Geschwindigkeit der von links nach rechts verlaufenden Reaktion

$$\frac{dx}{dt} = k_a \cdot a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \cdot a_3^{n_3} \ldots,$$

und die Geschwindigkeit der von rechts nach links verlaufenden Reaktion

$$\frac{dx}{dt} = k_b \cdot b_1^{m_1} \cdot b_2^{m_2} \cdot b_3^{m_3} \ldots$$

Der analytisch allein nachweisbare Fortschritt der Gesamtreaktion ist demnach gleich der Differenz dieser beiden Teilreaktionen

$$\frac{dx}{dt} = k_a \cdot a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \cdot a_3^{n_3} \ldots - k_b \cdot b_1^{m_1} \cdot b_2^{m_2} \cdot b_3^{m_3} \ldots$$

Im Gleichgewichtszustande wird nun der Fortschritt der Gesamtreaktion Null,

$$\frac{dx}{dt} = 0,$$

folglich

$$k_a \cdot a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \cdot a_3^{n_3} \ldots = k_b \cdot b_1^{m_1} \cdot b_2^{m_2} \cdot b_3^{m_3} \ldots$$

oder

$$\frac{b_1^{m_1} \cdot b_2^{m_2} \cdot b_3^{m_3} \ldots}{a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \cdot a_3^{n_3} \ldots} = \frac{k_a}{k_b} = K.$$

Dies konstante Verhältnis $\frac{k_a}{k_b}$ der Geschwindigkeitskoeffizienten der

beiden entgegengesetzten Reaktionen nennt man den „Gleichgewichtskoeffizienten" und bezeichnet ihn oft mit K.

307. Der zeitliche Verlauf umkehrbarer Reaktionen. Bei der Ableitung der Zeitgesetze, welche den Verlauf nicht umkehrbarer Reaktionen beherrschen, sind stets nur die behandelten Reaktionen selbst in Betracht gezogen worden. Wenn sich nun in einer Phase irgendeine umkehrbare Reaktion abwickelt, so muß notwendig gleichzeitig auch die Gegenreaktion stattfinden. Es ist deshalb zunächst die Frage aufzuwerfen, ob derartig in einer Phase nebeneinander verlaufende Reaktionen sich in ihrem Verlauf gegenseitig beeinflussen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist, vielmehr verlaufen Reaktionen, welche sich gleichzeitig in einer Phase abwickeln, nebeneinander nach den Gesetzen der Massenwirkung ganz so, als ob jede Reaktion nur für sich allein stattfände. Man bezeichnet diese Tatsache als das Prinzip der Koexistenz der Reaktionen.

Dieser Befund ist verständlich nach den Vorstellungen über Verlauf und Mechanismus der Reaktionen, wie sie früher entwickelt worden sind. Danach finden Reaktionen nur immer in ganz bestimmten Punkten der Phase statt, in welchen die reagierenden Molekeln bestimmte Bedingungen antreffen. Die Punkte, in welchen bei Reaktionen von meßbarer, zeitlich verfolgbarer Geschwindigkeit praktisch gleichzeitig Umsetzungen erfolgen, sind aber räumlich verhältnismäßig so weit voneinander entfernt, durch so viele dazwischen vorhandene, nichtreagierende Molekeln getrennt, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Einzelvorgänge praktisch nicht hervortreten kann, die Unabhängigkeit der Vorgänge vom molekulartheoretischen Standpunkte aus also verständlich ist. Die Gegenreaktionen beeinflussen sich demzufolge nur insofern, als durch den Verlauf der einen die Konzentration der an der anderen beteiligten Stoffe verändert wird, was sich in der bei den nicht umkehrbaren Reaktionen erörterten Weise bemerkbar macht.

An der Hand des Prinzipes der Koexistenz der Reaktionen lassen sich nun die Geschwindigkeitsgesetze der umkehrbaren Reaktionen leicht ableiten, indem man den Gesamtfortschritt der Reaktion darstellt als Differenz der Fortschritte der beiden getrennten entgegengesetzten Reaktionen.

308. Der zeitliche Verlauf umkehrbarer Reaktionen erster Ordnung. Der einfachste der denkbaren Fälle umkehrbarer Reaktionen ist der, daß sich eine einzige Molekelart A umkehrbar umwandelt in eine einzige Molekelart B:

$$A \rightleftarrows B.$$

Reaktion und Gegenreaktion sind von erster Ordnung oder monomolekular.

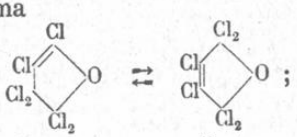
Dieser einfachste der denkbaren Fälle umkehrbarer Reaktionen kann uns bei dem Versuch, ihn messend zu verfolgen, in zweierlei Form entgegentreten: einmal kann in dem Zeitpunkte, in welchem unsere Beobachtung und Messung beginnt, nur einer der beiden Stoffe zugegen sein, z. B. A, so daß B erst als Produkt der Umwandlung von A auftritt; zweitens aber kann schon von vornherein eine Mischung von A und

B vorhanden sein, so daß schon zu Beginn der Messung Reaktion und Gegenreaktion mit in Betracht zu ziehender Geschwindigkeit verlaufen.

Die erste dieser beiden Möglichkeiten ist augenscheinlich die formal einfachere, so daß mit ihrer Behandlung begonnen werden soll.

Zu Beginn der Messung sei also nur der Stoff A vorhanden, seine Konzentration sei a; die Konzentration von B ist noch gleich Null. Die Reaktion setzt deshalb mit der Geschwindigkeit $k_a \cdot a$ ein, wenn k_a die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von A in B ist. In einem ersten, sehr kleinen Zeitabschnitt, während welches die Konzentration von B noch verschwindend klein ist, wird deshalb die ganze Reaktion praktisch als eine einfache monomolekulare Umwandlung von A in B erscheinen; denn die Gegenreaktion $B \rightarrow A$ ist praktisch noch nicht nachweisbar.

Nach einiger Zeit hat sich dann aber schon eine gewisse Menge von B gebildet, so daß auch die Gegenreaktion merklich wird. Dadurch erscheint die erste Reaktion bei der Messung immer mehr verzögert. Berechnet man also eine umkehrbare Reaktion erster Ordnung — etwa infolge von Unkenntnis der Umkehrbarkeit des Vorganges — als gewöhnliche, nicht umkehrbare Reaktion erster Ordnung, so wird sich eine immer kleiner werdende Geschwindigkeitskonstante ergeben. Dieser Schluß wird durch die vorliegenden Messungen durchaus bestätigt. Als Beleg mögen hier die Zahlen angeführt werden, welche bei der Umwandlung des Hexachlor-α-keto-β-R-pentenes in das Hexachlor-α-keto-γ-R-penten erhalten wurden.[550] Die Umwandlung verläuft nach dem Schema



β-Penten γ-Penten

es liegt also eine umkehrbare Reaktion erster Ordnung vor.

Die bei 210,5° durchgeführte Umwandlung ergab bei der Messung die folgenden Resultate:

Umwandlung des β-R-Pentenes in γ-R-Penten bei 210,5°.

t	a	k_a
0	1,000	(0,021)
1	0,954	0,0205
2	0,915	0,0193
4	0,852	0,0174
8	0,745	0,0160
15	0,670	0,0123
36	0,618	0,0058
60	0,617	0,0035
75	0,613	0,0028
100	0,614	0,0021
∞	0,614	0,0000.

Unter t sind die Zeiten angegeben, ausgedrückt in Stunden, während welcher erhitzt wurde. Bei Zimmertemperatur ist nämlich die Geschwindigkeit der Umwandlung praktisch gleich Null. Unter a ist der Bruch-

[550] F. W. Küstfr, Ber. *22*, 2212 (1890); Zeitschr. f. physik. Chem. *18*, 161 (1895).

teil des β-Pentenes aufgeführt, welcher nach den angegebenen Zeiten noch vorgefunden wurde. Diese Zahlen sind den Konzentrationen proportional, so daß sie unmittelbar in die Gleichung $k_a = \frac{1}{t} (\log a_o - \log a_t)$ (siehe Seite 451) eingesetzt werden können. Die so erhaltenen Werte für k_a sind dann nicht die eigentlichen Geschwindigkeitskonstanten, aber diesen proportional, was für den vorliegenden Zweck genügt. Die berechneten Werte sind unter k_a eingetragen.

Wie vorhergesehen wurde, werden die Werte für k_a immer kleiner, sie nähern sich asymptotisch der Null. Extrapoliert man aus den berechneten Zahlen auf die Zeit Null, so erhält man etwa die Zahl 0,021, welche als Anfangsgeschwindigkeit der noch nicht durch die Gegenreaktion gestörten Umwandlung

β-R-Penten → γ-R-Penten

entsprechen würde. Doch ist diese Extrapolation ziemlich unsicher, weil einmal gerade am Anfang der Reaktion die Analysenfehler verhältnismäßig groß sind, andererseits gerade hier erfahrungsgemäß besonders oft Störungen (katalytischer Art?) vorzukommen pflegen.

Wenn man umgekehrt vom Hexachlor-α-keto-γ-R-penten ausgeht und dessen Umwandlungsgeschwindigkeit in das β-R-Penten verfolgt, so erhält man ganz analoge Resultate[551]:

Umwandlung des γ-R-Pentenes in β-R-Penten bei 210,5°.

t	b	k_b
0	1,000	(0,0335)
1	0,927	0,0329
2	0,870	0,0303
4	0,759	0,0300
8	0,617	0,0262
16	0,463	0,0209
32	0,395	0,0126
48	0,384	0,0087
72	0,387	0,0057
∞	0,386	0,000.

Die Messung dieser Gegenreaktion machte anfangs unüberwindliche Schwierigkeiten, weil minimale Verunreinigungen (Spuren von Feuchtigkeit und durch diese entstandener Chlorwasserstoff) den Vorgang außerordentlich stark katalytisch beschleunigten. Erst nachdem das sorgfältigst gereinigte Material über Phosphorpentoxyd in die Versuchsröhren hinein sublimiert wurde, ergaben sich ziemlich konstante Zahlen. Doch sind, wie die Berechnung weiter unten ergeben wird, immer noch kleine Störungen im Reaktionsverlauf vorhanden.

Unter b ist der Bruchteil des γ-R-Pentenes eingeschrieben, das noch unverändert gefunden wurde, nachdem während der unter t eingetragenen Stunden auf 210,5° erhitzt worden war. Unter k_b sind die Zahlen verzeichnet, welche man erhält, wenn man die Reaktion als solche erster Ordnung nach dem Ausdrucke $\frac{1}{t} (\log a_o - \log a_t)$ berechnet. Auch hier wird, wie zu erwarten, die „Geschwindigkeitskonstante" schnell kleiner. Die infolge der Störungen ziemlich unsichere Extrapolation ergibt für die

[551] F. W. Küster, Nicht veröffentlichte Versuche (1898).

Zeit Null den Wert der Konstanten zu etwa 0,0335. Das γ-Penten verwandelt sich demnach sehr viel schneller als das β-Penten; es ist ungefähr

$$k_a : k_b = 0{,}021 : 0{,}0335 = 0{,}63.$$

309. Der zeitliche Verlauf der umkehrbaren Reaktion erster Ordnung. Ableitung einer allgemeinen Formel. In der im vorigen Kapitel durchgeführten Weise ist es nur dann möglich, für die umkehrbare Reaktion erster Ordnung

$$A \rightleftarrows B$$

die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b aus den Messungen herzuleiten, wenn bei letzteren von den beiden reinen Stoffen A und B ausgegangen worden ist und wenn die Mischungsverhältnisse zu Zeitpunkten festgestellt wurden, in welchen die Umwandlungen erst wenig fortgeschritten waren.

Es ist nun aber auch möglich, die Konstanten k_a und k_b aus nur einer der Versuchsreihen herzuleiten, und zwar auch aus Zahlen, welche in späteren Stadien der Reaktion, in welchen die Umwandlung schon ziemlich weit vorgeschritten war und die Gegenreaktion schon bedeutenden Umfang angenommen hatte, erhalten wurden.

Zunächst ist zu beachten, daß sich das Verhältnis $k_a : k_b$, der „Gleichgewichtskoeffizient" K, ohne weiteres aus dem nach genügend langer Zeit sich praktisch nicht mehr ändernden Mischungsverhältnis von A und B, dem Mischungsverhältnis des Gleichgewichts, ergibt (siehe Seite 525).

In der oben (Seite 527) mitgeteilten Versuchsreihe ist nach 75 Stunden das Gleichgewicht praktisch erreicht, denn von hier aus schwanken die für a erhaltenen Zahlen um 0,614. Es ist also a_∞, die Konzentration von A nach „unendlich" langer Zeit, nach praktischer Erreichung des Gleichgewichtes, der Zahl 0,614 proportional, und ebenso ist b_∞, die gleichzeitige Konzentration von B, das ja Mol für Mol aus A entstanden ist, der Zahl 1,000—0,614 = 0,386 proportional.

A verwandelt sich nun in B proportional seiner relativen Konzentration a_∞ und seinem Geschwindigkeitskoeffizienten k_a, analog ist die Verwandlung von B gegeben durch den Ausdruck $b_\infty \cdot k_b$. Im Gleichgewichtszustande sind beide Verwandlungsgeschwindigkeiten gleich, da ja das Mischungsverhältnis von A und B unverändert bleibt. Also ist

$$a_\infty \cdot k_a = b_\infty \cdot k_b.$$

Setzen wir die oben gefundenen Werte 0,614 und 0,386 für a_∞ und b_∞ ein, so ist

$$k_a : k_b = 0{,}386 : 0{,}614 = 0{,}628.$$

Am Schluß des vorigen Kapitels war in guter Übereinstimmung hiermit 0,63 gefunden worden. Aus dem (Seite 527) durch Extrapolation gefundenen Werte 0,021 für k_a und dem Verhältnis $k_a : k_b = 0{,}628$ berechnet sich weiter

$$k_b = 0{,}021 : 0{,}628 = 0{,}0334,$$

was mit dem aus der zweiten Versuchsreihe (Seite 528) durch Extrapolation gefundenen Werte 0,0335 sehr gut übereinstimmt.

Aber auch ohne Zuhilfenahme eines der für k_a oder k_b durch Ex-

trapolation auf die Zeit Null gefundenen Wertes lassen sich die Werte von k_a und k_b bestimmen. Die folgende Betrachtung führt hierzu.

In dem Zeitpunkte, in welchem die Messungsreihe begonnen wird, sei zunächst nur der Stoff A mit der Konzentration a vorhanden. Die Konzentration b des Stoffes B ist demnach Null. Nach einer gewissen Zeit habe sich durch Umwandlung die Konzentration von A um x verringert, so daß die Konzentration von A gleich (a—x) und die von B gleich x ist. Denn B ist ja Mol für Mol aus A entstanden. Es verwandelt sich nun A in B mit der Geschwindigkeit $k_a \cdot (a-x)$, und B in A mit der Geschwindigkeit $k_b \cdot x$. Die Reaktionsgeschwindigkeit, die wir wieder wie früher (Seite 458) mit $\frac{dx}{dt}$ bezeichnen wollen, der wirkliche, analytisch nachweisbare Fortschritt der Reaktion, ist nun aber die Differenz dieser beiden entgegengesetzten Einzelvorgänge; somit ist

$$\frac{dx}{dt} = k_a(a-x) - k_b x, \tag{1}$$

oder umgeformt

$$\frac{dx}{k_a a - (k_a + k_b)x} = dt, \tag{2}$$

woraus durch Integrieren[552]

$$-\frac{1}{k_a + k_b} \ln[k_a \cdot a - (k_a + k_b)x] = t + C. \tag{3}$$

Wird hierin $t = 0$ gesetzt, so wird auch $x = 0$, da zur Zeit $t = 0$ noch kein Umsatz, keine Bildung von B, stattgefunden hat. Es ist dann

$$-\frac{1}{k_a + k_b} \ln k_a \cdot a = C. \tag{4}$$

Subtrahiert man (4) von (3), so wird

$$-\frac{1}{k_a + k_b} \cdot [\ln(k_a a - [k_a + k_b]x) - \ln k_a a] = t$$

oder umgeformt

$$\ln \frac{k_a a}{k_a a - (k_a + k_b)x} = (k_a + k_b)t. \tag{5}$$

Nun dividiert man Zähler und Nenner auf der linken Seite des Bruches durch k_b, dann ist, wenn noch beiderseits durch t dividiert wird,

$$\frac{1}{t} \ln \frac{\frac{k_a}{k_b} \cdot a}{\frac{k_a}{k_b} a - \left(1 + \frac{k_a}{k_b}\right) x} = k_a + k_b.$$

Auf der linken Seite stehen nun lauter bekannte, resp. durch die Analyse bestimmbare Größen; denn es ist

t die Zeit, welche seit Beginn des Versuches verstrichen ist;

$\frac{k_a}{k_b}$ ist der Gleichgewichtskoeffizient oder das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten, das, wie oben gezeigt wurde, durch das Konzentrationsverhältnis $b_\infty : a_\infty$ der beiden Stoffe A und B nach Eintritt des Gleichgewichts gegeben ist;

a ist die Anfangskonzentration des Stoffes A;

x ist die Änderung der Konzentration des Stoffes A zur Zeit t.

---

[552] Zur Rechnung vergleiche Nernst-Schoenflies, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 2. Aufl., Seite 145.

Mithin ist aus obiger Gleichung $k_a + k_b$, die Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten, berechenbar. Durch Hinzuziehung des aus dem schließlichen Gleichgewicht ebenfalls bekannten Verhältnisses $\frac{k_a}{k_b}$ sind auch die Werte von k_a und k_b selbst gegeben.

Diese Rechnungsresultate sollen nun an den oben schon benutzten Messungsergebnissen der wechselweisen Umwandlung der beiden R-Pentene geprüft werden.

Umwandlung von β-R-Penten in γ-R-Penten bei 210,5°.

t	x	$k_a + k_b$	k_a	k_b
0	0,000	—	—	—
1	0,046	0,0551	0,0205	0,0346
2	0,085	0,0540	0,0201	0,0339
4	0,148	0,0525	0,0195	0,0330
8	0,255	0,0586	0,0218	0,0368
15	0,330	0,0532	0,0198	0,0334
36	0,382	0,0542	0,0202	0,0340
60	0,383	—	—	—
75	0,387	—	—	—
100	0,386	—	—	—
∞	0,386 (Mittelwert)		—	—
	im Mittel	0,0546	0,0203	0,0343.

Umwandlung von γ-R-Penten in β-R-Penten bei 210,5°.

t	x	$k_a + k_b$	k_a	k_b
0	0,000	—	—	—
1	0,073	0,0550	0,0205	0,0345
2	0,130	0,0517	0,0192	0,0325
4	0,241	0,0516	0,0192	0,0324
8	0,383	0,0530	0,0197	0,0333
16	0,537	0,0563	0,0209	0,0354
32	0,605	0,0571	0,0212	0,0359
48	0,616	—	—	—
72	0,613	—	—	—
∞	0,614 (Mittelwert)		—	—
	im Mittel	0,0541	0,0201	0,0340.

Wie es die Theorie verlangt, sind die für $k_a + k_b$, die Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten, erhaltenen Werte nicht nur innerhalb jeder der beiden Versuchsreihen konstant, sie ändern sich auch nicht von der einen Reihe zur anderen. Die Einzelversuche gaben infolge von Störungen (katalytischer Art, herbeigeführt durch Feuchtigkeitsspuren) ziemlich schwankende Werte, so daß Abweichungen von über 10 % vorhanden sind. Die Mittelwerte beider Reihen differieren aber nur um 1 %. Ganz Analoges gilt von den Einzelresultaten für k_a und k_b. Der Versuch hat also die theoretischen Ableitungen über den Verlauf der monomolekularen umkehrbaren Reaktion in vollem Umfange bestätigt.

310. Der zeitliche Verlauf der umkehrbaren Reaktion erster Ordnung. Der allgemeine Fall. In den beiden vorstehenden Kapiteln ist die vereinfachende Annahme gemacht worden, daß zu Be-

ginn der Messung von dem Umsetzungsprodukte B noch gar nichts vorhanden sei, daß b_0, die Konzentration von B zur Zeit Null, ebenfalls null ist. Es soll jetzt ohne diese Einschränkung angenommen werden, daß A zu Beginn der Messung mit der Konzentration a, B mit der Konzentration b vorhanden ist. Nach einer gewissen Zeit sei dann infolge der Reaktion die Konzentration von A um x kleiner, die von B also um x größer geworden, so daß dann die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben ist durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_a(a-x) - k_b(b+x)$$

oder umgeformt

$$\frac{dx}{(k_a a - k_b b) - (k_a - k_b)x} = dt,$$

woraus durch Integrieren und weitere Behandlung wie oben[553]

$$\frac{1}{t} \ln \frac{\frac{k_a}{k_b} a - b}{\left(\frac{k_a}{k_b} a - b\right) - \left(1 + \frac{k_a}{k_b}\right) x} = k_a + k_b.$$

Um diese Gleichung zu prüfen, können wir das bisher benutzte Zahlenmaterial der Umwandlung von β-R-Penten in γ R-Penten nochmals verwenden, wenn wir als Anfangspunkt für die Messungen nicht den Zeitpunkt nehmen, an welchem die Erhitzung begann, sondern einen späteren Zeitpunkt, z. B. den 2 Stunden nach Beginn des Erhitzens. Nach 2 Stunden hatte sich aus reinen β-R-Penten schon der Bruchteil 0,085 in γ-R-Penten verwandelt. Dann ist a_0, die Anfangskonzentration von A, proportional 1—0,085 = 0,915, und b_0 ist proportional 0,085. Die Werte für x aber erhält man dadurch, daß man die Zahlen für x der Tabelle auf Seite 527 um 0,085 verkleinert. So ergibt sich die folgend Tabelle, in welche auch die zugrunde liegenden Zahlen der Tabelle von Seite 527 in Klammern eingesetzt sind.

Umwandlung von β-R-Penten in γ-R-Penten bei 210,5°.

(t)	(x)	t	x	$k_a + k_b$	k_a	k_b
0	0,000	—	—	—	—	—
1	0,046	—	—	—	—	—
2	0,085	0	0,000	—	—	—
4	0,148	2	0,063	0,0513	0,0191	0,0322
8	0,255	6	0,170	0,0603	0,0224	0,0379
15	0,330	13	0,245	0,0570	0,0212	0,0358
36	0,382	34	0,297	0,0533	0,0198	0,0335
60	0,383	58	0,298	—	—	—
75	0,387	73	0,302	—	—	—
100	0,386	98	0,301	—	—	—
∞	0,386	∞	0,301	—	—	—
			im Mittel	0,0555	0,0206	0,0349.

$$a_\infty = a_0 - x_\infty = 0{,}915 - 0{,}301 = 0{,}614;$$
$$b_\infty = b_0 + x_\infty = 0{,}085 + 0{,}301 = 0{,}386;$$
$$k_a : k_b = b_\infty : a_\infty = 0{,}386 : 0{,}614 = 0{,}628.$$

[553] Siehe auch Nernst-Schoenflies, Seite 145 f.

Die Werte für $k_a + k_b$; k_a und k_b sind aus diesen Zahlen für t und x nach der vorstehend abgeleiteten allgemeinen Formel berechnet und oben eingetragen. Sie stimmen mit den früher gefundenen praktisch überein, wodurch also die Formel ihre experimentelle Bestätigung gefunden hat.

Wenn man die Gleichung für die umkehrbare Reaktion erster Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k_a(a-x) - k_b(b+x)$$

zweckentsprechend umformt, so erhält man

$$\frac{dx}{dt} = k_a a - k_b b - (k_a + k_b)x$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = (k_a + k_b)\left(\frac{k_a a - k_b b}{k_a + k_b} - x\right).$$

Ersetzt man den konstanten Ausdruck $(k_a + k_b)$ durch k und den ebenfalls konstanten Ausdruck $\frac{k_a a - k_b b}{k_a + k_b}$ durch a, so ist

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x).$$

Das ist aber die Gleichung für die Geschwindigkeit einer nicht umkehrbaren Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeit, mit welcher die umkehrbare Reaktion erster Ordnung dem Gleichgewicht zustrebt, ist demnach dem nämlichen Gesetz unterworfen wie die nicht umkehrbare Reaktion erster Ordnung. Damit dies in Erscheinung tritt, hat man als Geschwindigkeitskonstante k nur die Summe $k_a + k_b$ der Konstanten der Einzelreaktionen zu setzen, und als Anfangskonzentration a die Konzentration $\frac{k_a a - k_b b}{k_a + k_b}$, welche nichts anderes ist als die Konzentrationsänderung x bis zum Eintritt des Gleichgewichtes. Dies ergibt sich daraus, daß in der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = (k_a + k_b)\left(\frac{k_a a - k_b b}{k_a + k_b} - x\right)$$

für den Fall des Gleichgewichtes $\frac{dx}{dt} = 0$ ist. Es ist also auch die rechte Seite der Gleichung gleich null, demnach $\frac{k_a a - k_b b}{k_a + k_b} = x_\infty$, die Änderung der Konzentration nach Erreichung des Gleichgewichtes.

Man kann diese Erkenntnis in anderen Worten ausdrücken: Eine umkehrbare Reaktion erster Ordnung verläuft nach dem Zeitgesetz der nicht umkehrbaren Reaktion erster Ordnung, wenn man den im Gleichgewicht noch unveränderten Bruchteil des sich umwandelnden Stoffes bei der Konzentrationsberechnung in Absatz bringt. Oder auch: Bei der umkehrbaren Reaktion erster Ordnung ändert sich die über die Gleichgewichtskonzentration überschießende („frei verfügbare") Konzentration der sich umwandelnden Stoffe nach dem Zeitgesetz der nicht umkehrbaren Reaktion erster Ordnung.

Dieser Satz mag wiederum an dem Zahlenmaterial der Umwandlung des β-R-Pentens geprüft werden.

Die Anfangskonzentration ist also gleich x_∞, oder gleich 0,386 zu setzen. Hieraus und aus den Werten für x ergeben sich dann die nachstehend eingetragenen Werte für a—x.

Umwandlung von β-R-Penten in γ-R-Penten bei 210,5°, berechnet als nicht umkehrbare Reaktion erster Ordnung.

t	x	a—x	k
0	0,000	0,386	—
1	0,046	0,340	0,0551
2	0,085	0,301	0,0540
4	0,148	0,238	0,0525
8	0,255	0,131	0,0587
15	0,330	0,056	0,0559
36	0,382	0,004	0,0553
60	0,383	0,003	—
75	0,387	0,000	—
100	0,386	0,000	—
∞	0,386	0,000	—
		im Mittel	0,0553.

Der Wert für k ist nach dem Ausdruck

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

für die Geschwindigkeitskonstante der nicht umkehrbaren Reaktionen erster Ordnung berechnet worden

Die erhaltenen Werte sind nicht nur konstant, sie sind auch, wie erwartet wurde, im Mittel gleich der Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b, 0,0206 + 0,0349 = 0,0555. Der oben aufgestellte Satz hat also seine experimentelle Bestätigung erfahren.

Bei der umkehrbaren Reaktion verhält sich demnach der sich umwandelnde Stoff so, als ob er zusammengesetzt sei aus einem sich nicht umkehrbar umwandelnden und aus einem sich überhaupt nicht umwandelnden Anteil.

Die Gleichung der umkehrbaren Reaktion erster Ordnung ist ferner noch an der in verdünnter, wässeriger Lösung erfolgenden Umwandlung der γ-Oxybuttersäure in ihr Lacton

$$C_4H_8O_3 \rightleftarrows C_4H_6O_2 + H_2O$$

geprüft und bestätigt worden[554], doch blieb die Untersuchung unvollständig insofern, als die Rückverwandlung des Lactones leider nicht gemessen wurde. Auch diese Gegenreaktion ist praktisch eine solche erster Ordnung, da die Konzentration des an ihr beteiligten Wassers in der verdünnten Lösung konstant gesetzt werden darf.

311. Der Verlauf der umkehrbaren Reaktionen zweiter Ordnung. Der Fortgang einer umkehrbaren Reaktion zweiter Ordnung kann wieder aufgefaßt werden als Differenz des Fortganges der beiden entgegengesetzten Reaktionen, von welchen jede ungestört durch die andere verläuft.

---

[554] P. Henry, Z. f. physik. Ch. *10*, 115 (1892).

Die Reaktion bestehe in der Umsetzung

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows B_1 + B_2,$$

so ist die Geschwindigkeit zu einer Zeit t

$$\frac{dx}{dt} = k_a(a_1 - x) \cdot (a_2 - x) - k_b(b_1 + x) \cdot (b_2 + x),$$

wenn k_a und k_b wieder die Geschwindigkeitskonstanten bezeichnen, a_1; a_2; b_1 und b_2 die Anfangskonzentrationen der Stoffe A_1; A_2; B_1 und B_2, und x die Konzentrationsänderung, hervorgerufen dadurch, daß die Reaktion von links nach rechts fortgeschritten ist.

Auch diese Gleichung ist durch Versuche bestätigt worden, und zwar durch Messung des Vorganges[555]

Essigsäure + Äthylalkohol ⇄ Essigäther + Wasser.

Die Mischungsverhältnisse wurden so variiert, daß einmal die Reaktion von links nach rechts, das andere Mal von rechts nach links fortschritt. Die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten blieben innerhalb der einzelnen Reihen genügend konstant, die Mittelwerte beider Reihen waren praktisch identisch.

Hinsichtlich der komplizierten Berechnung der Versuche sei auf das Lehrbuch von Ostwald verwiesen (II², 255).

312. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit umkehrbarer Reaktionen. Wie wir weiter oben (Seite 471) sahen, werden die denkbar verschiedensten chemischen Reaktionen durch gleiche Steigerung der Temperatur in nahe gleichem Verhältnis beschleunigt. Es läßt sich erwarten, daß dementsprechend auch ganz allgemein Reaktion und Gegenreaktion, und damit die praktische Erreichung des Gleichgewichts, in dem durchschnittlichen Verhältnis beschleunigt werden.

Vorliegende Messungen haben dieses Resultat ergeben. Wie aus der oben (Seite 527) mitgeteilten Tabelle zu ersehen, ist die umkehrbare Umwandlung des β-R-Pentenes bei $210^1/_2{}^0$ nach etwa 75 Stunden praktisch vollendet, während das Gleichgewicht bei $237^3/_4{}^0$ schon zwischen 4 und 8 Stunden erreicht wird.[556] Die Steigerung der Temperatur um $237^3/_4 - 210^1/_2{}^0 = 27^1/_4{}^0$ läßt den Geschwindigkeitskoeffizienten von 0,0539 auf 0,544, also auf den zehnfachen Betrag wachsen. Mit Hilfe der Formeln

$$b\,(t_1 - t_2) = \log k_{t_1} - \log k_{t_2}$$

und

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$$

(siehe Seite 472) berechnet sich hieraus der Koeffizient für 10° Temperaturänderung zu 2,34. Die Herbeiführung des Gleichgewichts durch Temperatursteigerung wird also in der Tat im gleichen Verhältnis beschleunigt, wie eine nicht umkehrbare Reaktion.

---

[555] O. Knoblauch, Z. f. physik. Ch. *22*, 268 (1897); siehe auch Guldberg und Waage, Journ. f. prakt. Chem. *19*, 83 (1879).

[556] F. W. Küster, Z. f. physik. Ch. *18*, 177 (1895).

313. Tautomerie. Das Studium der Umwandlung des β-R-Pentenes in das γ-R-Penten wurde darauf gegründet, daß ersteres mit Anilin bei Zimmertemperatur ein Anilid gibt, letzteres aber nicht. Die Analyse kann demnach eine Mischung beider Stoffe nur deshalb richtig angeben, weil sich bei der Arbeitstemperatur, etwa 85°, und während der erforderlichen Zeit, etwa 5 Minuten, keine merkliche Menge des γ-Pentenes in das Isomere umwandelt.

Wäre man aber gezwungen, die Reaktion zwischen Anilin und dem β-Penten bei 210° durchzuführen, so würden sich, wie die oben mitgeteilten Zahlen zeigen, binnen 5 Minuten schon etwa 0,7 % des vorhandenen γ-Pentenes in das β-Penten verwandelt haben, so daß die Analyse schon recht merklich falsche Resultate ergeben würde; denn sowie das ursprünglich in der Mischung vorhandene β-Penten durch Reaktion mit dem Anilin verbraucht wird, muß sich γ-Penten in β-Penten verwandeln, um das durch die Anilidbildung gestörte Gleichgewichtsverhältnis wiederherzustellen.

Wollte man aber bei einer noch 50° höheren Temperatur arbeiten, so würde, wie die früher (Seite 475) mitgeteilte Tabelle zeigt, die Umbildung des β-Pentenes in das Isomere noch etwa verhundertfacht werden, die Analyse würde demnach das Resultat vortäuschen, daß die tatsächliche Mischung aus β- und γ-Penten nur aus ersterem bestünde. Und umgekehrt würde ein Reagens, das sich nur mit dem γ-Penten umsetzt, das entgegengesetzte Resultat geben, daß nämlich die tatsächliche Mischung beider Stoffe nur aus γ-R-Penten bestehe.

Die Mischung von β- und γ-R-Penten reagierte demnach bei dieser hohen Temperatur jedem der beiden Reagentien gegenüber einheitlich, erschiene also als einheitlicher Stoff, reagierte aber wie zwei verschiedene, einheitliche Stoffe.

Man bezeichnet diese Erscheinung als „Tautomerie" und definierte: „man nennt einen Stoff tautomer (oder desmotrop), wenn ihm nach seinem verschiedenen Verhalten verschiedenen Reagentien gegenüber verschiedene Strukturformeln zugeschrieben werden müssen".[557] Nach obiger Darstellung und Ableitung jedoch ist der „tautomere Stoff" tatsächlich ein im Gleichgewicht und in sehr schneller Umwandlung befindliches Stoffgemisch, woraus sich die mehrdeutigen Reaktionen ohne weiteres erklären, und ebenso die Unmöglichkeit, das Gemisch zu zerlegen; denn im gleichen Moment, in welchem die Trennung in die Einzelstoffe erfolgt wäre, würde sich jeder der letzteren in die Gleichgewichtsmischung zurückverwandeln.

Hieraus ergibt sich ein Fingerzeig, wie zu verfahren ist, um einen „tautomeren Stoff", richtiger ein tautomeres Stoffgemisch, in seine Bestandteile zu zerlegen: es muß bei einer Temperatur gearbeitet werden, welche so niedrig ist, daß die wechselweise Umwandlung der Einzelstoffe sehr klein wird.

Die beiden R-Pentene z. B. könnten bei etwa 300° überhaupt nicht getrennt werden. Bei 200° würde eine schnelle Trennungsmethode beide Stoffe praktisch rein ergeben, doch schon nach wenigen Stunden würde jeder derselben schon wieder Prozente des anderen enthalten. Bei Zimmertemperatur schließlich macht die Trennung beider Stoffe auch

[557] Vgl. z. B. A. Ladenburg, Ber. *21*, 3067 (1888); Rabe, Lieb. Ann. *313*, 129 (1900).

bei Anwendung langsam zum Ziel führender Methoden keine Schwierigkeit, und jeder der einmal getrennten Stoffe kann bei dieser Temperatur beliebig lange aufbewahrt werden, ohne daß er durch Neubildung des anderen in nachweisbarer Weise verunreinigt würde.

314. Besondere Fälle von Tautomerie. Die vorstehend wiedergegebene Theorie der tautomeren Stoffe ist in Übereinstimmung mit allen an solchen bisher beobachteten Erscheinungen. Es mögen hier zunächst noch einige interessante Fälle von Tautomerie angeführt werden.

Zuerst war am Acetessigäther aufgefallen, daß er bald als gesättigtes Keton der Formel

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5,$$

bald als ungesättigte Hydroxylverbindung der Formel

$$CH_3\text{-}C(OH)=CH\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5$$

reagierte. Die Annahme, daß der Ester tatsächlich ein Gemisch zweier nach diesen beiden Formeln aufgebauter Stoffe sei, lag nahe, doch war es nicht möglich, durch chemische Reaktionen das Vorliegen einer solchen Mischung einwandsfrei zu erweisen oder gar das Mischungsverhältnis zu bestimmen, weil die wechselweise Umwandlung hierfür viel zu rasch verlief. Es durften vielmehr nur Methoden des Nachweises und der Messung in Betracht gezogen werden, welche das Gleichgewicht der Stoffe nicht stören konnten, also physikalische Methoden. Es waren physikalische Eigenschaften zu studieren, welche, wenn auch vorherrschend additiv, doch erfahrungsgemäß konstitutiven Einflüssen möglichst stark unterworfen sind. Solche Einflüsse haben wir früher hinsichtlich des Volumens (Seite 52), der Lichtbrechung (Seite 55), der optischen Aktivität (Seite 57) u. s. w. kennen gelernt. Diesbezügliche Messungen ergaben das Resultat, daß der Acetessigester zum wenigsten ganz vorherrschend aus dem nach der Ketonformel gebauten Stoffe besteht. Nichtsdestoweniger kann er nach der Hydroxylformel reagieren, wenn von der Hydroxylverbindung auch nur ein kleiner Bruchteil vorhanden ist, der einerseits durch die wenig scharfen Methoden nicht mehr nachgewiesen werden kann, sich aber andererseits bei Verbrauch durch chemische Reaktionen auf Kosten der Ketoform genügend rasch nachbildet.

Analoge Messungen an Polyketonen ergaben denn auch Resultate[558], aus denen man schließen muß, daß diese Stoffe in der Tat nicht einheitlich, sondern Gemische der Ketone und der entsprechenden ungesättigten Alkohole sind. Hierfür spricht noch mehr als die Größe der gemessenen Eigenschaften deren abnorm großer Temperaturkoeffizient, der dadurch verständlich wird, daß er zustande kommt nicht durch Änderung einer Eigenschaft eines Stoffes mit der Temperatur, sondern durch Stoffumwandlung, indem sich mit der Temperatur das Mischungsverhältnis der Stoffe im „tautomeren Stoff", richtiger im tautomeren Stoffgemisch, ändert.

Noch unzweideutiger in diesem Sinne sprechen die thermischen Nachwirkungen, welche an tautomeren Stoffen mehrfach beobachtet wurden. Wenn ein einheitlicher flüssiger Stoff, z. B. Äthylalkohol, längere Zeit auf eine Temperatur erhitzt und dann schnell wieder auf Zimmertem-

[558] Z. B. W. Perkin, Journ. Chem. Soc. 1892, 800.

peratur abgekühlt wird, so zeigt er sofort wieder genau dieselben Eigenschaften, die er vor dem Erhitzen besaß. Als aber z. B. Allylacetylaceton erhitzt und dann schnell abgekühlt worden war, zeigte er noch tagelang langsam fortschreitende Kontraktion.[559] Der Dilatometerstand war nämlich

0	Stunden	nach	dem	Abkühlen	0,0 mm
22	„	„	„	„	— 3,5 „
50	„	„	„	„	— 10,0 „
71	„	„	„	„	— 17,0 „
93	„	„	„	„	— 21,0 „
168	„	„	„	„	— 25,0 „

Diese Tatsache kann nur so gedeutet werden, daß mit der Temperaturänderung eine Zeit gebrauchende chemische Änderung verbunden ist. Wenn diese chemische Änderung an sich auch schnell verläuft, wie es bei als tautomer erscheinenden Stoffen vorausgesetzt werden muß, so wird der Fortschritt der Reaktion doch immer langsamer, je näher der Zustand dem des Gleichgewichts kommt. Denn wie wir weiter oben sahen, nähert sich der Zustand dem Gleichgewicht asymptotisch, also zuletzt mit unmerklicher Geschwindigkeit. Die sehr langsame nachträgliche Volumänderung des Allylacetylacetones, welche analog gebaute Verbindungen ebenso zeigen, kann demnach in Verbindung mit anderen Tatsachen sehr wohl dahin gedeutet werden, daß bei niederer Temperatur die „Keto-" oder „Aldo-Form" R—CO—CH_2—R_1, bei höherer Temperatur die „Enol-Form" R—C(OH) = CH—R_1 überwiegt. Das tautomere Allylacetylaceton wäre hiernach eine im Gleichgewicht befindliche Mischung der beiden Stoffe

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH(C_3H_5)\text{-}CO\text{-}CH_3 \rightleftarrows CH_3\text{-}C(OH)=C(C_3H_5)\text{-}CO\text{-}CH_3.$$

Bei erhöhter Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht von links nach rechts mit Volumvergrößerung, bei erniedrigter Temperatur ruft die umgekehrte Verschiebung, die „thermische Nachwirkung" der langsamen Volumverminderung hervor.

Bei analogen, in Keto- und in Enol-Form auftretenden Stoffen konn-
E ten später die Geschwindigkeiten der Umwandlungen messend verfolgt werden, es konnten teilweise sogar die beiden Formen getrennt werden, und es ließ sich schließlich zeigen, daß man von jeder der beiden Formen ausgehend wieder zum nämlichen Gleichgewichtszustand, zum gleichen „tautomeren Stoff", gelangt.[660] Verständlicherweise sind die „tautomeren Stoffe" als Mischungen zweier (oder mehrerer) Stoffe stets Flüssigkeiten (oder Gase), während die Kristalle zunächst wenigstens den einen oder den anderen der beiden Stoffe im reinen Zustande darstellen[561] — es liege denn der mögliche, aber gewiß seltene Fall vor, daß die beiden den „tautomeren Stoff" durch Vermischung bildenden Stoffe befähigt seien, sich isomorph zu mischen oder eine feste Lösung zu bilden. Deshalb besteht ein bequemes und zweckmäßiges Verfahren, die Einzelbestandteile eines tautomeren Stoffes zu trennen, darin, daß man letzteren abkühlt, bis einer der Bestandteile auskristallisiert und mechanisch entfernt werden kann. Da hierdurch bei der wiederhergestellten

---

[559] W. Perkin, Journ. Chem. Soc. 1894, 815.

[560] Siehe z. B. L. Claisen, Lieb. Ann. *291*, 25; W. Wislicenus, Lieb. Ann. *291*, 147 (1896); L. Knorr, Lieb. Ann. *293*, 70 (1897).

[561] L. Knorr, Lieb. Ann. *306*, 345 (1899).

erhöhten Temperatur der lebhaften Umsetzung das Gleichgewicht gestört ist, so bildet sich der Stoff, welcher beim Abkühlen zuerst kristallisierte und entfernt wurde, von neuem bis zum Eintritt des Gleichgewichtes, um bei erneutem Abkühlen wiederum zuerst auszukristallisieren, und so fort. So gelang es, die oben erwähnte tautomere Mischung der beiden Hexachlorketo-R-Pentene allmählich vollständig in die zuerst kristallisierende γ-Form umzuwandeln.[562]

315. Tautomere Umwandlung kristallisierter Stoffe. Wie vorstehend schon erwähnt, wird bei der Kristallisation eines tautomeren Stoffgemisches allgemein jeder der die Mischung zusammensetzenden Stoffe in reinem, einheitlichem Zustande auskristallisieren — eine Folge der Unfähigkeit der Kristalle, sich allgemein gegenseitig zu durchdringen, zu lösen. Aus dieser Tatsache ist nun die Annahme entsprungen, daß der rein auskristallisierte Stoff einheitlich bleiben müsse, solange er im kristallisierten Zustande verharrt, daß also der Kristall der tautomeren Umwandlung nicht fähig sei. Diese Annahme erscheint jedoch nicht notwendig und auch nicht zutreffend. Denn da die tautomere Umwandlung wenigstens meist ein sich innerhalb einer Molekel abspielender Vorgang ist, eine innermolekulare Umlagerung, so ist zunächst nicht abzusehen, warum dieser Vorgang nicht auch in den das Kristallgefüge bildenden Molekeln Platz greifen soll. Die umgewandelten Molekeln werden allerdings im allgemeinen aus der Kristallstruktur ausscheiden, so daß der sich tautomer umwandelnde Kristall zerfällt. Die Kristallstruktur wird deshalb der tautomeren Umwandlung gewisse Widerstände entgegensetzen, ohne sie jedoch immer verhindern zu können.

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung sind denn auch in den letzten Jahren einige Fälle der tautomeren Umwandlung kristallisierter Stoffe bekannt geworden.

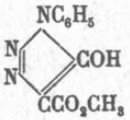
So geht die Monoenolform des tautomeren Acetondioxalesters

$$C_2H_5\text{-}CO_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH{=}C(OH)\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5,$$

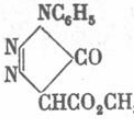
welche farblose Kristalle vom Schmelzpunkte 104° bildet, schon bei Zimmertemperatur sehr langsam, bei 75° ziemlich schnell in das gelb gefärbte, bei 98° schmelzende Dienol,

$$C_2H_5\text{-}CO_2\text{-}C(OH){=}CH\text{-}CO\text{-}CH{=}C(OH)\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5,$$

über[563], was sich durch Änderung der Farbe und Sinken des Schmelzpunktes verrät. Umgekehrt geht eine Enolform in eine Ketoform über bei der schon bei Zimmertemperatur langsam erfolgenden Umwandlung[564] des bei 73° schmelzenden 1-Phenyl-5-oxy-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäuremethylesters



in den bei 83° schmelzenden 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäuremethylester



[562] F. W. Küster, Z. f. physik. Ch. *18*, 163 (1895). — [563] R. Willstätter und R. Pummerer, Berichte *37*, 3737 (1904). — [564] O. Dimroth, Lieb. Ann. *335*, 1 (1904).

316. Weiteres über Tautomerie. Pseudosäuren. Sehr auffallend ist, daß die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Keto- und Enolformen sehr stark von der Natur etwaiger Lösungsmittel abhängig zu sein scheinen. Es handelt sich um eine umkehrbare Reaktion erster Ordnung.

$$-CO-CH_2- \rightleftarrows -C(OH)=CH-,$$

und wenn auf diese das lösende Medium rein katalytisch einwirkt, so sollten nach Früherem beide Geschwindigkeiten im gleichen Verhältnis, das Gleichgewicht also nicht verändert werden. Man darf deshalb schließen, daß durch Lösungsmittel Nebenwirkungen hervorgerufen werden. Vermutlich sind die Enolformen teilweise und in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden stark polymerisiert, auch kann Komplexbildung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem die Gleichgewichte verschiebend eintreten.

Tautomerieerscheinungen zeigen ferner gewisse Nitroderivate von Kohlenstoffverbindungen.[565] Nitrophenylmethan z. B. verhält sich, als ob ihm die normale Struktur $C_6H_5—CH_2—NO_2$ zukomme, in Kalilauge aber löst es sich langsam auf, und wenn es aus der entstandenen Salzlösung durch Zusatz einer starken Säure in Freiheit gesetzt wird, besitzt es andere Eigenschaften als vor der Auflösung, allmählich aber bildet der neue Stoff das ursprüngliche Nitrophenylmethan zurück. Das Verhalten läßt sich einfach so deuten, daß das Nitrophenylmethan in Lösung ganz vorherrschend aus dem Stoffe normaler Struktur besteht, der aber in sehr kleinem Betrage bis zum Gleichgewicht die Säure „Isonitrophenylmethan" $C_6H_5—CH = NO—OH$ bildet. Diese wird bei Zusatz von Kalilauge durch Salzbildung verbraucht, so daß sie in sehr langsamer Reaktion vom Nitrophenylmethan nachgebildet werden muß. Letzteres fungiert deshalb, ohne eine Säure zu sein, scheinbar doch als Säure, es ist gewissermaßen eine potentielle Säure, eine „Pseudosäure", welche die zugesetzte äquivalente Menge Alkali nur (mehr oder weniger) langsam neutralisiert, im Gegensatz zu den echten Säuren, welche unmeßbar rasch neutralisieren. Wird der Neutralisationsvorgang zwischen Pseudosäure und Alkali zeitlich verfolgt, so ist die gemessene Reaktion nicht die Neutralisation, sondern die Bildung der Pseudosäure aus ihrer Muttersubstanz.

Auch die Rückverwandlung der Säure in die Pseudosäure,

$$C_6H_5-CH=NO-OH \rightarrow C_6H_5-CH_2-NO_2,$$

läßt sich messend verfolgen. Die wässerige Lösung der Säure zeigt z. B. eine gewisse Leitfähigkeit, welche aber immer kleiner wird und schließlich praktisch vollkommen verschwindet. Im Gleichgewichtszustande besteht demnach in diesem Falle der tautomere Stoff praktisch vollständig aus der echten Nitroverbindung. In anderen Fällen bilden sich aber, namentlich bei erhöhter Temperatur, nachweisbar (z. B. durch die Farbe und die Leitfähigkeit) Mengen der Isonitroverbindungen. Die Pseudosäuren besitzen dementsprechend oft in Lösung abnorm große Temperaturkoeffizienten der Färbung, der elektrischen Leitfähigkeit und der Dissoziationskonstanten.[566]

---

[565] A. Michael, Journ. f. prakt. Ch. (2) *37*, 507 (1888); J. U. Nef, Lieb. Ann. *270*, 330 (1892); *280*, 263, 290 (1894); Berichte *29*, 1222 (1896); A. Hantzsch, Berichte *32*, 575 (1899).

[566] Über das interessante Kapitel der „Pseudosäuren" siehe weiter A. Hantzsch, Berichte *32*, 3066 (1899); *37*, 3434 (1904); *39*, 2098 (1906); H. Euler, Berichte *39*, 1607; 2265 (1906); Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi *2*, Nr. 22 (1906); A. v. Baeyer und V. Villiger, Berichte *37*, 2848 (1904).

Die Frage, ob der wechselseitigen Umwandlung fähige Stoffe sich als eindeutige Stoffe oder als tautomere Verbindungen verhalten, ist in erster Linie eine Frage der Zeit. Ist ein solcher Stoff in reinem Zustande gegeben und wird er der Prüfung mit schnell wirkenden Reagentien unterworfen, so erweist er sich als einheitlich. Wirken die Reagentien aber nur sehr langsam, wie das bei solchen aus dem Gebiete der organischen Chemie ja sehr oft vorkommt, so gewinnt ein nachweisbarer Teil des der tautomeren Umwandlung fähigen Stoffes Zeit, ehe er in Reaktion gezogen wird, in die andere Form überzugehen, so daß nun auch deren Reaktion zum Vorschein kommen kann.

Hieraus folgt, daß das Auftreten von Tautomerieerscheinungen auch von der Gegenwart von Katalysatoren abhängig sein kann. Hierfür sind denn auch in der Tat Beispiele bekannt. Acetaldehyd C_2H_4O und Paraldehyd $C_6H_{12}O_3$ können in reinem Zustande beliebig lange aufgehoben werden, ohne daß man eine wechselweise Umwandlung wahrnimmt[567], weder bei Zimmertemperatur noch bei etwas erhöhten Temperaturen unter 100°. Setzt man jedem der Stoffe aber einen Tropfen Schwefelsäure zu, so wandelt sich jeder sofort und sehr schnell in eine Mischung beider um, die beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck (41,6°) 53,4 Mol-% Paraldehyd enthält.[568] Rein verhalten sich demnach sowohl Acetaldehyd wie Paraldehyd auch langsam wirkenden Reagentien gegenüber als chemisch einheitliche Stoffe, ist aber ein geeigneter Katalysator zugegen, so liegt ein typischer Fall von Tautomerie vor.

Alles, was auf den vorstehenden Seiten über Tautomerie mitgeteilt wurde, bezieht sich auf organische Stoffe, auf Verbindungen des Kohlenstoffes. Hieraus darf nun aber nicht geschlossen werden, daß nur an den Kohlenstoffverbindungen die Erscheinung der Tautomerie zu beobachten sei, man kennt vielmehr auch an sehr zahlreichen anorganischen Stoffen seit langer Zeit Eigenschaften, die sich bei näherem Zusehen als Merkmale der Tautomerie erweisen. So zeigt eine Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser Eigenschaften, aus denen wir schließen, daß in dem System Schwefeldioxyd, SO_2, schweflige Säure, H_2SO_3, und die Jonen der letzteren, $H^{\cdot}$ und SO_3'', vorhanden sind. Dabei erfolgt die wechselweise Umwandlung aller dieser Stoffe so schnell, daß ihre Trennung nicht möglich ist.

Ein gut untersuchter, typischer Fall von Tautomerie bei anorganischen Verbindungen ist derjenige der Thalliumjodide.[569] Die Verbindung TlJ_3 ist in kristallisierter Form Thallotrijodid, $Tl^{I}J_3^{I}$ oder $Tl—J{\cdot}J_2$, ein Polyjodid, isomorph mit den bekannten Polyjodiden der Kaliummetalle. In der Lösung aber ist neben diesem Thallotrijodid auch das Thallijodid vorhanden, $Tl^{III}J_3^{III}$ oder $Tl{\equiv}J_3$. Die Lösung enthält dementsprechend die Jonen $Tl^{\cdot}$; $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$; J_3' und J'.

317. Die chemischen Gleichgewichte in ihrer Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen. Weit häufiger und eingehender als die Geschwindigkeiten der umkehrbaren Reaktionen sind die aus letzteren hervorgegangenen Gleichgewichte in ihrer Abhängigkeit von den

---

[567] A. Kekulé und Th. Zincke, Lieb. Ann. *162*, 142 (1872). — [568] R. Hollmann, Z. f. physik. Ch. *43*, 145 (1903). — [569] R. Abegg und W. Maitland, Z. f. anorgan. Ch. *49*, 341 (1906).

äußeren Bedingungen studiert worden. Die Kenntnis der Gleichgewichte und der sie beherrschenden Gesetze sind denn auch in der Tat von denkbar größter Bedeutung für den Chemiker, indem in den meisten Systemen, mit denen er zu tun hat, Gleichgewichtszustände herrschen, durch deren Kenntnis erst viele Eigentümlichkeiten der fraglichen Systeme verständlich werden. Ganz besonders gilt dies auch für die wässerigen Lösungen der Elektrolyte, Salze, Säuren und Basen, mit denen nicht nur der Analytiker, Anorganiker, Physiologe und Elektrochemiker, sondern auch der Organiker ununterbrochen zu arbeiten hat, in der reinen Wissenschaft ebenso wie in der Technik.

Die chemischen Gleichgewichte, welche sich in einem Stoffgemisch nach kürzerer oder längerer Zeit als Folge von Reaktionen und Gegenreaktionen eingestellt haben, sind nun im allgemeinen keine unveränderlichen Zustände, die sich unabhängig von den äußeren Bedingungen erweisen. Sie zeigen sich vielmehr äußeren Einflüssen, z. B. denen der Temperatur, des Druckes, des Lichtes, der Elektrizität u. s. w., mehr oder weniger stark zugänglich. Es ist dies eine notwendige Folge des schon früher (Seite 214) erwähnten allgemeinen Naturgesetzes, daß in im Gleichgewicht befindlichen Systemen durch Ausübung eines Zwanges von den möglichen Vorgängen diejenigen eintreten, welche den Zwang verkleinern, ihn zum Teil in sich aufnehmen.

Hieraus läßt sich ohne weiteres nicht nur vorhersagen, ob bestimmte, von außen kommende Einflüsse ein gegebenes Gleichgewicht ändern werden oder nicht, sondern auch in welchem Sinne die möglichen Änderungen erfolgen müssen.

Ist z. B. ein System gegeben, in welchem eine mögliche Gleichgewichtsverschiebung ohne Wärmeaufnahme oder Wärmeabgabe, wohl aber mit Volumverminderung erfolgen kann, so wird die Zusammensetzung dieses Systems nicht geändert werden, wenn Wärme zugeführt oder fortgenommen, erwärmt oder abgekühlt wird. Wird aber der äußere Druck vermehrt, so wird die mit Volumverminderung verbundene Reaktion eintreten, weil dadurch der Zwang, der Druck, verkleinert wird. Druckverminderung aber wird die entgegengesetzte Verschiebung hervorrufen.

Vorgänge, welche Wärmeänderung herbeiführen, werden ihrerseits durch Wärmeänderung veranlaßt, wie analog Vorgänge, welche Volumänderungen zur Folge haben, durch Volumänderungen beeinflußbar sind.

318. Systematische Einteilung der Gleichgewichte. Ebenso, wie es im Interesse der Übersichtlichkeit zweckmäßig war, die chemischen Reaktionen nach Ordnungen einzuteilen, ist es systematisch vorteilhaft, auch die aus Reaktionen und Gegenreaktionen hervorgehenden Gleichgewichte in ein System zu bringen.

Man könnte zunächst daran denken, in erster Linie die Ordnung der Reaktionen, welche zu den Gleichgewichten führen, zur Systematisierung der letzteren zu benutzen. Doch erscheint das nicht zweckmäßig.

Ein praktisch brauchbares Einteilungsprinzip liefert einerseits die Zahl der Bestandteile, welche mindestens erforderlich sind, um ein gegebenes, im Gleichgewicht befindliches System aufzubauen, ferner

die Zahl und die Art der Phasen, welche vorhanden sind. Man erhält auf diesem Wege[570] eine sehr weitgehende und übersichtliche Gliederung mit einer außerordentlich großen Zahl von möglichen Fällen, für welche vielfach noch keine Beispiele bekannt sind. Hier sollen im Anschluß an diese Gliederung nur eine Anzahl solcher Fälle behandelt werden, welche typisch oder praktisch von besonderer Wichtigkeit sind.

Durch die Zahl der Bestandteile des Gleichgewichtes soll die Ordnung des letzteren gegeben sein. Die Zahl der Bestandteile ist, wie schon erwähnt, stets eine Mindestzahl, so daß sich dieser Begriff ganz mit demjenigen deckt, welcher früher (Seite 223 f.) bei dem Phasengesetz entwickelt wurde.

Die Ordnungen der Gleichgewichte lassen sich weiter in Unterordnungen teilen nach der Zahl der Phasen, welche das Gleichgewicht zusammensetzen.

In den Unterordnungen kann man wieder nach Bedarf die einzelnen Fälle zu Abteilungen zusammenstellen nach der Natur der Phasen, je nachdem ob diese gasförmig, flüssig oder kristallisiert sind. Für die Mehrzahl der denkbaren Abteilungen sind jedoch Beispiele noch nicht bekannt, so daß es zunächst überflüssig erscheint, das System der Gleichgewichte mit Einschluß aller möglichen Abteilungen aufzustellen; es wird vielmehr genügen, die letzteren nach Bedarf zu bilden.

Die Gleichgewichte, welche nur aus einer Phase bestehen, bezeichnet man auch als homogene im Gegensatz zu den inhomogenen oder heterogenen, an welchen zwei oder mehr Phasen beteiligt sind. *E*

Es mag zunächst an einigen Beispielen gezeigt werden, wie gegebene Fälle von Gleichgewichten den Ordnungen und Unterordnungen des Systemes einzugliedern sind.

319. Beispiele für die Eingliederung von Gleichgewichten in das System. Wenn Sauerstoff auf hohe Temperatur erhitzt wird, so geht er bis zu einem gewissen Grade in Ozon über. Zum gleichen Mischungsverhältnis beider Gase gelangt man, wenn man Ozon bei gleichem Druck auf gleiche Temperatur erhitzt. Es genügt also ein Bestandteil, Ozon oder Sauerstoff, um das aus zwei Gasen in einer Phase bestehende Gleichgewichtssystem aufzubauen. Mithin gehört letzteres in die erste Ordnung und erste Unterordnung, und zwar in die Abteilung, welche die Gleichgewichte mit einer gasförmigen Phase einschließt.

Als zur gleichen Ordnung, Unterordnung und Abteilung gehörend könnte auch das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf, Sauerstoff und Wasserstoff angesehen werden, da ja der eine Stoff Wasser genügt, um beim Erhitzen auf hohe Temperatur durch teilweisen Zerfall ein solches Gleichgewicht herzustellen. Doch wäre dieses nur ein ganz spezieller Fall aller möglichen, unzählig mannigfaltigen Gleichgewichte zwischen diesen drei Stoffen, bei welchen in allen übrigen Fällen entweder Sauerstoff oder Wasserstoff im Überschuß vorhanden sein wird. Alle diese übrigen Fälle lassen sich durch mindestens je zwei Stoffe herstellen, Wasser + Wasserstoff, oder Wasser + Sauerstoff, oder Wasserstoff + Sauerstoff. Das Gleichgewicht ist demnach ein solches zweiter

[570] Vgl. W. Ostwald, Lehrbuch II^2, 302 ff.

Ordnung, und zwar werden wir es in die erste Unterordnung stellen, da es einphasig ist.

Ein zweiphasiges Gleichgewicht zweiter Ordnung ist z. B. das zwischen festem Natriumsulfat und seiner gesättigten Lösung; denn man kann jeden besonderen Fall desselben aus den beiden Stoffen Natriumsulfat und Wasser herstellen. Das Gleichgewicht gehört demnach zur zweiten Unterordnung der zweiten Ordnung.

Ein dreiphasiges Gleichgewicht zweiter Ordnung entsteht, wenn man neben dem genannten Salz und seiner gesättigten Lösung noch den gesättigten Dampf der letzteren hat. Den Fall zählen wir zur dritten Unterordnung der zweiten Ordnung.

Vierphasig, also zur vierten Unterordnung gehörend, wird dieses Gleichgewicht zweiter Ordnung, wenn man bei der Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes nebeneinander hat die vier Phasen: Natriumsulfat, Glaubersalz, gesättigte Lösung, gesättigten Dampf. Auch hier kann man wieder besondere Fälle dieser Gleichgewichte aus dem einen Stoff Glaubersalz aufbauen.

Als ein technisch sehr wichtiges, zweiphasiges Gleichgewicht dritter Ordnung mag dasjenige genannt werden, welches durch Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenstoff bei sehr hoher Temperatur auftritt. Neben festem Kohlenstoff ist eine gasförmige Phase vorhanden, welche die fünf Stoffe Wasserdampf, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Wasserstoff enthält. Jedes Gleichgewicht zwischen diesen sechs Stoffen läßt sich aber aus den drei Stoffen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff herstellen, so daß es sich also tatsächlich um ein Gleichgewicht dritter Ordnung handelt.

Von vierter Ordnung ist das Gleichgewicht zwischen Essigsäure, Athylalkohol, Methylalkohol, Äthylacetat, Methylacetat und Wasser; denn diese sechs Stoffe lassen sich in jedem Mischungsverhältnis unter den Versuchsbedingungen aus vier Stoffen zusammenstellen, z. B. aus Essigsäureanhydrid, Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser. Die sechs genannten Stoffe sind zwar auch aus den drei Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff herstellbar, das fragliche Gleichgewicht deshalb als ein solches dritter Ordnung zu betrachten, ist aber nicht zulässig; denn es kommen für das Gleichgewicht nicht alle an sich möglichen Reaktionen in Betracht, sondern naturgemäß nur diejenigen, welche unter den Gleichgewichtsbedingungen wirklich verlaufen (vgl. Seite 224).

Wenn Calciumkarbonat auf hohe Temperatur erhitzt wird, entwickelt es bis zu einem gewissen Druck Kohlendioxyd, während der Rückstand aus einer Mischung von Calciumkarbonat und Calciumoxyd besteht. Diese drei Phasen sind in jedem Mischungsverhältnis stets herstellbar aus den beiden Bestandteilen Calciumoxyd und Kohlendioxyd, so daß ein dreiphasiges Gleichgewicht zweiter Ordnung vorliegt.

Erhitzt man Calciumkarbonat mit Wasserdampf auf bestimmte Temperaturen, so erhält man ein Gleichgewicht zwischen den fünf Stoffen Calciumkarbonat, Wasserdampf, Calciumhydroxyd, Calciumoxyd und Kohlendioxyd, welche vier Phasen, eine gasförmige und drei kristallisierte, bilden. Um alle Fälle dieses Gleichgewichtes aufzubauen, genügen die drei Stoffe Calciumoxyd, Kohlendioxyd und Wasserdampf, so daß es sich um ein Gleichgewicht der dritten Ordnung und der vierten Unterordnung handelt.

Die angeführten Beispiele werden genügen, um im gegebenen Falle entscheiden zu können, in welche Ordnung und Unterordnung ein Gleichgewicht einzureihen ist.

Es sollen nun eine Anzahl von Gleichgewichten besprochen werden, und zwar vornehmlich solche, die entweder besonderes theoretisches Interesse haben, oder praktisch von Bedeutung sind. Die Anordnung ist die sich aus dem oben dargelegten System ergebende.

320. Erste Ordnung, erste Unterordnung der Gleichgewichte: Chemische Gleichgewichte mit einem Bestandteil und einer Phase. Von den einphasigen chemischen Gleichgewichten erster Ordnung sollen zunächst einige Beispiele besprochen werden, welche sich auf Gasgemische beziehen. Gleichgewichte, an welchen nur gasförmige Stoffe beteiligt sind, können im Hinblick auf die vollkommene Mischbarkeit der Gase stets nur einphasig sein.

Als einfachsten Fall eines gasförmigen chemischen Gleichgewichtes erster Ordnung kann man denjenigen ansehen, bei welchem eine Molekel einer Art umkehrbar eine Molekel einer anderen Art bildet. Als Beispiel hierfür möge der aktive l-Amylalkohol, $C_5H_{11} \cdot OH$, genannt werden, der durch anhaltendes Erhitzen seiner Dämpfe auf 300° langsam in den inaktiven Alkohol, eine äquimolekulare Mischung von d- und l-Amylalkohol, übergeht[571]:

$$l\text{-}C_5H_{11} \cdot OH \rightleftarrows d\text{-}C_5H_{11} \cdot OH.$$

Das nämliche Verhalten zeigen viele andere optisch aktive Dämpfe, z. B. diejenigen von Terpenen.

Die so zustande gekommenen Gleichgewichte sind solche ganz besonders einfacher Art. Da sich die beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden Molekelarten lediglich durch das Vorzeichen der optischen Drehung unterscheiden, so sind auch die Geschwindigkeitskoeffizienten der entgegengesetzten Reaktionen gleich, der Gleichgewichtskoeffizient $k_a : k_b$ ist also gleich 1. Aus

$$a \cdot k_a = b \cdot k_b,$$

worin a und b wieder die Konzentrationen der sich wechselseitig umwandelnden Stoffe und k_a und k_b die gleichen Geschwindigkeitskoeffizienten sind, folgt dann

$$a = b,$$

d. h. im Gleichgewicht sind die beiden optischen Antipoden in gleicher Konzentration, also auch in gleicher Menge vorhanden, ein Schluß, der durch die Inaktivität des Reaktionsproduktes bestätigt wird.

Diese Gleichgewichte zeigen im Vergleich zu anderen noch andere Einfachheiten. Da die zu ihnen führenden Reaktionen weder eine Volumänderung hervorrufen, noch von einer Änderung des Wärmeinhaltes begleitet sind, so wird das Gleichgewicht weder durch eine Änderung des Volums noch durch eine solche der Temperatur verschoben. Das Reaktionsprodukt bleibt denn auch in der Tat das gleiche, wenn in Autoklaven auf verschiedene Temperaturen erhitzt wird.

Bestehen aber zwischen den beiden sich wechselweise ineinander verwandelnden Molekelarten größere Unterschiede, als es bei den optisch

[571] Le Bel, Bull. (2) *25*, 545.

Isomeren der Fall ist, so werden die Gleichgewichtsverhältnisse ebenfalls komplizierter. Als Beispiel können die schon früher erwähnten Hexachlorketo-R-Pentene[572] angeführt werden, die sich in Dampfform bei $300^1/_2{}^0$ bis zu einem Gleichgewicht ineinander umwandeln ließen.[573] Beide Stoffe zeigen chemisch und physikalich große Unterschiede. So siedet der eine bei $235^1/_2{}^0$, der andere bei 251^0, der eine reagiert schnell mit Anilin, der andere nicht. Deshalb ist hier auch nicht zu erwarten, daß die Koeffizienten der entgegengesetzten Umwandlungen, k_a und k_b, gleich sein werden, wie es bei den Umwandlungen der optisch Isomeren war. Nach Einstellung des Gleichgewichtes bei $300^1/_2{}^0$ zeigte denn auch das Reaktionsgemisch die folgende molekulare Zusammensetzung:

$$\beta\text{-}C_5Cl_6O : \gamma\text{-}C_5Cl_6O = 0{,}539 : 0{,}461.$$

In der Gleichung

$$a \cdot k_a = b \cdot k_b$$

ist demnach a und b den Zahlen 0,539 und 0,461 proportional, oder

$$k_a : k_b = 0{,}461 : 0{,}539 = 0{,}855.$$

Durch Druck wird auch dieses Gleichgewicht nicht merklich verschoben, was daraus folgt, daß sich der Grad der Füllung der Röhren, in welchen erhitzt wurde, nicht bemerkbar machte. Wohl aber wurde das Gleichgewicht durch die Temperatur ziemlich stark beeinflußt, woraus zu schließen ist, daß die Reaktion mit einer Änderung des Wärmeinhaltes der Stoffe verbunden ist.

Noch komplizierter gestalten sich die Verhältnisse, wenn sich durch die Reaktionen, die zu einem Gleichgewichte erster Ordnung zwischen Gasen führen, die Zahl der Molekeln, und damit Druck oder Volum ändern.

Molekeln einer Art können eine andere Anzahl von Molekeln einer anderen Art erzeugen, wofür die Zersetzung von Stickstofftetroxyd, von Jod und von Sauerstoff bei hohen Temperaturen Beispiele bieten.

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2;$$
$$J_2 \rightleftarrows 2J;$$
$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3.$$

Andererseits können Molekeln einer Art Molekeln mehrerer anderer Arten erzeugen, wie es bei der Dissoziation des Schwefeldampfes der Fall zu sein scheint:

$$nS_8 \rightleftarrows xS_6 + yS_4 + zS_2.$$

Einige der hierher gehörenden Gleichgewichte sollen hier zunächst besprochen werden.

321. Erste Ordnung, erste Unterordnung der Gleichgewichte; Fortsetzung: Die Dissoziation des Stickstofftetroxydes. Wie früher (Seite 31) bereits erwähnt wurde, zeigt das Stickstoffdioxyd sehr große

[572] F. W. Küster, Z. f. physik. Ch. *18*, 177 (1895).

[573] Die Umwandlung geschah z. T. in nur wenig Stoff enthaltenden zugeschmolzenen Röhren, in welchen bei der Umwandlungstemperatur nur eine Gasphase war, meist aber in stärker gefüllten Röhren, in welchen der größere Teil der Füllung als Flüssigkeit verblieb. Ein Einfluß des Füllungsgrades auf das Gleichgewicht macht sich nicht bemerkbar.

Abweichungen von den Gasgesetzen. Schon frühzeitig hat man erkannt, daß dieselben auf chemische Umwandlungen zurückzuführen sind, worauf auch ohne nähere Untersuchung die mit den äußeren Bedingungen starke Veränderlichkeit der Farbe hinweist. Die Normaldichte (Seite 37) des Gases ist bei großen Drucken und niederen Temperaturen gegen 92, entsprechend der Formel N_2O_4. Bei fallendem Druck und steigender Temperatur aber nimmt die Gasdichte ab und strebt dem Werte 46 zu, entsprechend der Formel NO_2. Hieraus ist zu schließen, daß das Gas unter ersteren Bedingungen wesentlich aus schwach gelbbraun (oder gar nicht?) gefärbtem Stickstofftetroxyd N_2O_4 und unter letzteren Bedingungen wesentlich aus dem undurchsichtig schwarzroten Stickstoffdioxyd NO_2 besteht. Beide Gase wandeln sich nach der Gleichung

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

wechselweise ineinander um. Die Molekel des Stickstofftetroxydes zerfällt also in zwei Molekeln Stickstoffdioxyd. Einen solchen Vorgang, durch welchen eine Molekelart in andere, einfachere Molekelarten zerfällt, bezeichnet man als Dissoziation. Eine Dissoziation hat also stets eine Vergrößerung der Zahl der Molekeln zur Folge. Die Dissoziationserscheinungen sind sehr häufig. Die Produkte der Dissoziation können entweder, wie in dem vorliegenden Falle, Molekeln nur einer Art sein, es können aber auch verschiedene Arten von Molekeln auftreten, wie das z. B. bei dem Phosphorpentachlorid und dem primären Ammoniumkarbonat der Fall ist:

$$PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2;$$
$$NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Die allgemeine Gleichung einer derartigen Dissoziation ist nun in der üblichen Bezeichnungsweise

$$A = m_1B_1 + m_2B_2 + m_3B_3 \ldots,$$

woraus für das Gleichgewicht

$$k_a a = k_b b_1^{m_1} \cdot b_2^{m_2} \cdot b_3^{m_3} \ldots$$

oder

$$\frac{b_1^{m_1} \cdot b_2^{m_2} \cdot b_3^{m_3} \ldots}{a} = \frac{k_a}{k_b} = K$$

folgt (vgl. Seite 525). Den Gleichgewichtskoeffizienten K bezeichnet man hier als Dissoziationskonstante. Die Kenntnis dieser Größe, die sich im allgemeinen mit der Temperatur ändert, ist von größter Bedeutung zur Berechnung von Dissoziationszuständen, die in der Wissenschaft wie in der Technik eine gleich große Bedeutung haben. Wir werden in den folgenden Kapiteln noch sehr viel mit Dissoziationskonstanten zu tun haben.

Die Gleichgewichte, welche sich zwischen Stickstofftetroxyd und Stickstoffdioxyd einstellen, lassen sich nun leicht experimentell verfolgen. Da die Reaktion mit einer Änderung der Molekelzahl verbunden ist, so ist der Stand der Reaktion ohne weiteres aus der relativen Molekelzahl herzuleiten. Die relative Molekelzahl aber läßt sich aus der Normaldichte des gasförmigen Systems berechnen. Der Zusammenhang zwischen der Normaldichte und dem Dissoziationsgrade eines Gases ergibt sich ganz allgemein aus der folgenden Betrachtung.

Ein Mol des dissoziierenden Gases von der Normaldichte D liefere bei vollständigem Zerfall r neue Mole. Dann ist die Dichte bei voll-

ständiger Dissoziation $\frac{D}{r}$. Ist im Gleichgewicht, also bei unvollständiger Dissoziation, nur der Bruchteil x der Mole des Gases zerfallen, so liegt die Dichte D_x zwischen D und $\frac{D}{r}$. In dem System sind noch (1—x) unveränderte Mole vorhanden, die x zerfallenen Mole haben $x \cdot r$ neuer Mole ergeben, so daß zusammen $(1-x)+xr = 1+x\,(r-1)$ Mole zugegen sind. Es ist also die Normaldichte des Gleichgewichtes

$$D_x = \frac{D}{1+x(r-1)}$$

oder

$$x = \frac{D-D_x}{D_x(r-1)}.$$

Nach dieser einfachen Formel läßt sich also aus der Dichte D des nicht dissoziierten Gases, aus der gemessenen Dichte D_x und aus der Zahl der Molekeln r, zu welcher eine Molekel des Gases dissoziiert, leicht der Dissoziationsgrad x des Systems berechnen. Ist aber x bekannt, so folgt hieraus und aus dem Gesamtdruck des Gases die Konzentration der einzelnen Molekelarten, so daß geprüft werden kann, ob der oben für die Dissoziationskonstante gegebene Ausdruck tatsächlich zu einer konstanten Zahl führt.

Eine solche Prüfung wollen wir an einer Messungsreihe[574] über die Normaldichte des Stickstofftetroxydes in ihrer Abhängigkeit vom Druck vornehmen. Es sei bemerkt, daß die Dissoziation des Gases auch auf kolorimetrischem Wege mit gleichen Resultaten gemessen worden ist.[575]

Dissoziation des Stickstofftetroxydes bei 49,7°.

p	D_x gem.	$D-D_x$	x	$2D_x-D$	K	D_x ber.
49,78	62,07	30,73	0,495	31,34	64,7	61,90
26,14	56,84	35,96	0,633	20,88	69,8	57,18
18,27	54,84	37,96	0,692	16,88	67,2	54,95
9,38	51,77	41,03	0,793	10,74	63,2	51,6
2,68	48,15	44,65	0,927	3,50	65,8	48,1
0,00	—	—	1,000	—	—	—

Mittelwert 66,1.

Unter p ist der Druck in cm Quecksilber eingetragen, unter D_x gem. die gemessene Dampfdichte, bezogen auf das Normalgas. Als Dichte D des nicht dissoziierten Gases ist 92,80 angenommen. Nach der Formel N_2O_4 wäre zwar D = 92,08 zu setzen, doch deuten die Messungen darauf hin, daß infolge der Abweichungen von den Gasgesetzen die Zahl 92,80 die richtigere ist. Hieraus ist dann x nach der Formel $x = \frac{D-D_x}{D_x(r-1)}$, worin r = 2 ist, berechnet. Bei rund 50° und 50 cm Druck sind also rund 50 % des Gases dissoziiert, und mit abnehmendem Druck schreitet der Zerfall schnell weiter fort, so daß bei 2,68 cm Druck nur noch 7,3 % des Tetroxydes erhalten sind.

Es wäre nun unzweckmäßig, die Dissoziationskonstante K nach der Formel

$$K = \frac{b_1^{m_1} \cdot b_2^{m_2} \cdot b_3^{m_3} \ldots}{a}$$

---

[574] E. und L. Natanson, Wied. Ann. *24*, 454 (1885) und *27*, 606 (1886).
[575] Salet, Compt. rend. *67*, 488.

zu berechnen, da dann erst die bei jedem Drucke vorhandenen Konzentrationen a und b ermittelt werden müßten. Man kann vielmehr die Konstante auch direkt aus dem Drucke und der gemessenen Normaldichte herleiten.

Da bei der Dissoziation des Stickstofftetroxydes ein Molekel Tetroxyd zu zwei Molekeln Dioxyd dissoziiert, so ist

$$K = \frac{b^2}{a}.$$

An Stelle der Konzentrationen a und b können wir bequemer die ihnen proportionalen Teildrucke p_a und p_b der Gase A und B setzen, so daß wir haben

$$K = \frac{p_b^2}{p_a}.$$

Nun ist

$$p_a + p_b = p, \tag{1}$$

wenn p den gemessenen Gesamtdruck des Gasgewichtes bedeutet. Von Stickstofftetroxyd ist der nicht dissoziierte Bruchteil (1—x) vorhanden, während der dissoziierte Bruchteil x die doppelte Zahl, also 2 x Bruchteile Stickstoffdioxyd gebildet hat. Demnach ist

$$p_a : p_b = (1-x) : 2x$$

oder

$$p_b = p_a \frac{2x}{1-x}. \tag{2}$$

Setzt man diesen Wert in (1) ein, so wird

$$p_a = p \frac{1-x}{1+x}. \tag{3}$$

Nun ist nach der Formel auf Seite 548, da $r = 2$ zu setzen ist,

$$x = \frac{D - D_x}{D_x},$$

also

$$1 - x = \frac{2D_x - D}{D_x} \tag{4}$$

und

$$1 + x = \frac{D}{D_x}. \tag{5}$$

Werden die Werte von (4) und (5) in (3) eingesetzt, so folgt

$$p_a = p \frac{2D_x - D}{D}. \tag{6}$$

Aus (1) und (6) folgt

$$p_b = 2p \frac{D - D_x}{D}. \tag{7}$$

Werden diese Werte für p_a und p_b aus (6) und (7) in die Gleichung für K eingesetzt, so ist

$$K = 4 \frac{(D - D_x)^2 \cdot p}{(2D_x - D) \cdot D}. \tag{8}$$

Diesen Ausdruck bezeichnet man als die Gleichung der Dissoziationsisotherme. Sie gibt für eine bestimmte Temperatur den Zusammenhang wieder, welcher zwischen der veränderlichen Dichte D_x eines dissoziierenden Gases und dem veränderlichen Drucke p besteht. Wenn p gleich Null wird, so muß auch $2D_x - D$ gleich Null, also $D_x = {}^1/_2 D$, werden. Das heißt, bei dem Drucke Null ist die Dissoziation des

Stickstofftetroxydes, wie überhaupt aller dissoziierenden Gase, vollständig, x ist gleich 1.

In die oben stehende Tabelle sind nun zunächst noch die Werte für $2D_x$—D, und dahinter die nach der letzten Formel für K berechneten Werte eingetragen. Letztere schwanken unregelmäßig, eine Folge der Versuchsfehler, um den Mittelwert 66,1, so daß die von der Theorie geforderte Konstanz des Ausdruckes in der Gleichung (8) tatsächlich vorhanden ist.

Aus der Gleichung (8) folgt

$$D_x = D + \frac{KD}{4p} + \frac{KD}{4p}\sqrt{1 + \frac{4p}{K}}.$$

Die hieraus mit dem Mittelwerte 66,1 für K berechneten Werte für die Dichten D_x sind in die letzte Spalte der Tabelle unter D_x ber. eingetragen. Sie stimmen mit den für D_x gefundenen Werten, welche in der zweiten Spalte stehen, innerhalb der Messungsfehler überein. Es ist also der Nachweis erbracht, daß die Dissoziation des Stickstofftetroxydes so verläuft, wie es die Theorie erwarten läßt.

Wie sich aus der Gleichung (8) ergibt, ist der Wert von K abhängig von dem Maße, in welchem der Druck p gemessen wird. Will man die Dissoziationskonstante der Gase in rationellem, in der Chemie üblichem Maße ausdrücken, so muß man auch die Konzentration der Gase nach Molen in der Volumeinheit, im ccm, messen. Die Druckeinheit muß dann der Druck sein, den das Mol Gas im ccm ausüben würde, nämlich $22412 \frac{T}{t}$ Atmosphären, wenn man die Gültigkeit der Gasgesetze annimmt (vgl. Seite 36).

Ebenso wie die Dissoziation des Stickstoffdioxydes bei konstanter Temperatur mit der Druckverminderung fortschreitet, wird sie unter konstantem Druck mit steigender Temperatur immer größer. Den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem dissoziierten Bruchteil x bei einem Druck von rund 50 cm zeigt die folgende kleine Tabelle:

Temperatureinfluß auf die Dissoziation des Stickstofftetroxydes.

p	t	x	p	t	x
49,16	21,00	0,192	52,10	99,80	0,923
49,77	49,70	0,493	55,08	129,90	0,992
50,41	73,70	0,767	66,62	151,40	1,000.

Man kann sich merken, daß die Dissoziation des Tetroxydes unter Atmosphärendrucke bei etwa 150° praktisch vollständig ist. Steigt die Temperatur noch wesentlich höher, so zerfällt das Dioxyd seinerseits in Stickstoffoxyd und Sauerstoff, wie man einerseits aus der abnehmenden Gasdichte, andererseits aus der fortschreitenden Entfärbung schließen kann. Unter Atmosphärendruck beginnt dieser Zerfall bei etwa 180° merklich zu werden, gegen 400° ist er zur Hälfte vollendet und bei 600° ist er praktisch vollständig.[576] Konstruiert man die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen Temperatur und Dissoziationsgrad darstellt, so berechtigt der Kurvenverlauf zu dem Schlusse, daß einerseits schon bei den tiefsten Temperaturen nicht nachweisbare Spuren des

[576] Richardson, Journ. chem. Soc. *51*, 397 (1887).

Gases dissoziiert sein müssen, während andererseits noch bei recht hohen Temperaturen ebenfalls nicht nachweisbare Spuren des Gases sich der Dissoziation entzogen haben werden — ein Schluß, der für in Dissoziation befindliche Systeme ganz allgemein gilt und von theoretischer Bedeutung ist.

322. Einfluß anderer Gase auf die Dissoziation von Gasen. Man hat häufig die Frage erörtert, welchen Einfluß der Zusatz indifferenter Gase auf die Dissoziation von Gasen ausübt. Die Betrachtung der Gleichung des Dissoziationsgleichgewichtes gibt hierauf eine Antwort, die mit den gemachten Beobachtungen in Übereinstimmung ist: wird nämlich das Volum des im Dissoziationsgleichgewicht befindlichen Gases bei Hinzufügung der neuen, indifferenten Gasart konstant gehalten, so bleiben auch die Konzentrationen der einzelnen, an der Reaktion beteiligten Molekelarten unverändert, und das Dissoziationsgleichgewicht bleibt demnach dasselbe. Wird aber, etwa unter Konstanthaltung des Druckes, durch Hinzufügen der indifferenten Gasart das Volum geändert, so ändert sich auch der Partialdruck oder die Konzentration der an der Reaktion beteiligten Molekelarten und mit ihr notwendig das Gleichgewicht. Dieselbe Änderung würde erfolgt sein, wenn die gleiche Volumänderung herbeigeführt wäre ohne Zugabe des indifferenten Gases, so daß nicht das Gas, sondern lediglich die Konzentrationsänderung die Dissoziation beeinflußt hat. Trotz der Einfachheit und Durchsichtigkeit der Sachlage sind hierher gehörende Erscheinungen doch recht häufig mißverstanden und unrichtig gedeutet worden. So beobachtet man z. B. unter Umständen bei der Dampfdichtebestimmung durch Luftverdrängung nach Victor Meyer (siehe Seite 41), daß sich der rasch verlaufenden normalen Gasentwicklung noch eine langsame, lang anhaltende Nachentwicklung anschließt. Die Erscheinung ist richtig so gedeutet worden, daß die anfängliche lebhafte Entwicklung daher kommt, daß die sich entwickelnden Dämpfe die über ihnen lagernde Luft vor sich herschieben, während die Nachentwicklung die Folge einer Dissoziation der Dämpfe sei, herbeigeführt durch das verhältnismäßig langsame Ineinanderdiffundieren von Dampf und Luft. Man sprach deshalb von der „dissoziierenden Kraft", welche die Luft auf solche Gase ausübe. Jedoch fälschlich; denn die Luft wirkt lediglich dadurch, daß durch ihr Hineindiffundieren in die Dämpfe der letzteren Partialdruck oder Konzentration verkleinert wird, eine Folge des Arbeitens unter dem konstant bleibenden Druck der Atmosphäre.

Wirkt das Gas, das dem dissoziierenden Gase beigemischt wird, auf letzteres in irgendeiner Weise ein, so wird dadurch auch bei konstant erhaltenem Volum die Konzentration von an der Reaktion beteiligten Molekelarten verändert, wodurch notwendig das Gleichgewicht gestört, also eine Änderung des Dissoziationsgrades herbeigeführt wird. Letzterer wird ebenso im allgemeinen verändert, wenn das zugesetzte Gas eines der Dissoziationsprodukte selbst ist — ein Fall, auf den weiter unten noch einzugehen sein wird.

323. Weitere Dissoziationserscheinungen bei Gasen und Dämpfen. Dissoziationen, welche nach der allgemeinen Gleichung

$$A = m_1 B_1 + m_2 B_2 + m_3 B_3 \ldots$$

verlaufen, bei welchen also eine Molekel in andere Molekeln zerfällt, sind nun in der Chemie sehr häufig und bei Gasen ganz besonders leicht quantitativ zu verfolgen wegen des oben dargelegten Zusammenhanges zwischen dem Dissoziationsgrad und der leicht zu messenden Gasdichte. Man darf annehmen, daß alle chemischen Verbindungen Dissoziationserscheinungen zeigen, wenn auch bei sehr vielen der Zerfall erst bei sehr hohen, vielleicht nicht erreichbar hohen, Temperaturen und genügend kleinen Drucken in das Bereich der Meßbarkeit rückt. Hiervon machen auch die Elemente, soweit sie Verbindungen gleichartiger Atome sind, keine Ausnahme.

Ziemlich eingehend studiert ist die Dissoziation der Jodmolekel bei hohen Temperaturen.[577] Unter Atmosphärendruck zeigt der Joddampf vom Siedepunkt bis zu etwa 700° die normale Dampfdichte von rund 254, oberhalb dieser Temperatur aber wird die Dampfdichte deutlich kleiner, erst langsam, dann immer schneller, so daß sie bei etwa 1400° nur noch rund 151 beträgt. Wird bei kleineren Drucken gearbeitet, so ergeben sich schon bei viel niedrigeren Temperaturen zu kleine Dampfdichten; so wurde letztere zu 213 gefunden bei 448° und 3,45 cm Druck. Stellt man die Messungsresultate graphisch dar[578], so sieht man, daß sich die Dampfdichtekurven asymptotisch dem Werte von etwa 127 nähern: ein Resultat, das durch die naheliegende Annahme des Zerfalles jeder Jodmolekel in je zwei Jodatome erklärt wird. Eine Andeutung aber, daß die Dampfdichte unter irgendwelchen Bedingungen noch unter den Wert von 127 heruntergehen könnte, ist niemals aufgefunden worden.

Bromdampf zeigt von 100° bis 230° Dampfdichten, die allmählich von 166 bis 159,7 fallen.[579] Da die Formel Br_2 die Dichte 159,9 verlangt, so darf man annehmen, daß der Dampf tatsächlich dieser Formel entspricht, aber — wie verständlich ist — etwas kompressibeler ist als das Normalgas, um so mehr, je tiefer die Temperatur ist. Von 230° bis etwa 900° bleibt dann die Dichte konstant um 160, bei 1200° aber ist sie schon auf 128,5 und bei 1500° auf etwa 100 gefallen.[580] Das Brom wäre demnach bei Weißglut erst zu etwa 75 % in freie Atome dissoziiert, so daß seine Molekel bedeutend beständiger erscheint als die des Jods. Noch widerstandsfähiger erwies sich die Chlormolekel, denn das Chlor zeigte bei 1200° und kleinen Drucken noch normale Dichte, während bei heller Weißglut (ca. 1600°) sich kleinere Dichten ergaben, die auf eine Dissoziation von 10 bis 20 % schließen lassen. Doch sind die Resultate wenig übereinstimmend, also offenbar nicht sehr zuverlässig.[581]

Andere zweiatomige Gase, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, *E* zeigen selbst bei den höchsten Temperaturen, bei welchen sich noch Messungen ausführen ließen, noch keine Andeutung von Dissoziation, doch ist die Annahme durchaus berechtigt, daß auch diese Gase bis zu einem gewissen Grade dissoziiert sind, wenn auch die dadurch herbeigeführten Dichteveränderungen nicht die Grenze der Nachweisbarkeit erreichen.

Zum Teil recht komplizierte Dissoziationserscheinungen zeigen Elemente mit mehratomigen Molekeln. Besonders eingehend untersucht ist

---

[577] V. Meyer, Ber. *13*, 394 (1880); Crafts und Meyer, Ber. *13*, 851 (1880).
[578] Siehe z. B. W. Ostwald, Lehrbuch I, 184. — [579] H. Jahn, Monatsh. 1882, 176.
[580] V. Meyer u. Züblin, Ber. *13*, 405 (1880). — [581] V. Meyer, Ber. *13*, 1721 (1880).

der Schwefel.[582] Hier ändert sich die Dampfdichte mit Temperatur und Druck so sehr wie bei keinem anderen Element, und die Verhältnisse sind so kompliziert, daß sie nicht sicher gedeutet werden können. Es scheint eine ganze Anzahl von Gleichgewichten nebeneinander zu bestehen. Die Gasmolekel des Schwefels hat zunächst die Formel S_8, eine Annahme, die eine sehr wichtige Stütze in der Beobachtung hat, daß auch die Molekel gelösten Schwefels der Formel S_8 entspricht.[583] Die Dampfmolekel S_8 zerfällt aber zum Teil zu den Molekeln S_4 und S_2, während die Molekel S_4 ebenfalls mit der einfachen Molekel S_2 im Gleichgewichte steht. Im System Schwefeldampf beständen hiernach nebeneinander die Gleichgewichte

$$S_8 \rightleftarrows 2S_4$$
$$S_8 \rightleftarrows 4S_2$$
$$S_4 \rightleftarrows 2S_2.$$

Es ist klar, daß es sehr schwierig sein muß, Anhaltspunkte für Angaben über die quantitative Zusammensetzung eines solchen Systems unter verschiedenen Bedingungen zu gewinnen. Die früher allgemein gemachte Annahme, daß der Schwefeldampf bei niederen Temperaturen vorwiegend aus den Molekeln S_6 bestehe, ist überflüssig geworden durch die besser begründete Annahme, daß teilweise dissoziierte Molekeln S_8 den Dampf bilden, doch können sehr wohl auch noch Molekeln S_6 an dem Gleichgewicht beteiligt sein, wodurch das System noch weit komplizierter würde.

Es ist hier angenommen, daß die Molekel S_8 wenigstens zum Teil zunächst zu Molekeln S_4 dissoziiert, die ihrerseits wieder Molekeln S_2 bilden. Letztere aber zerfallen bei sehr hohen Temperaturen in die Atome S.[584] Eine solche Zersetzung von Stufe zu Stufe

$$S_8 \rightarrow S_4 \rightarrow S_2 \rightarrow S$$

bezeichnet man als „stufenweise Dissoziation".

Auch bei Phosphor, Arsen und Antimon wurde nachgewiesen, daß ihre Dampfdichten bei sehr hohen Temperaturen kleiner werden.

Nicht nur bei gasförmigen Elementen, sondern auch bei gasförmigen komplizierten Verbindungen sind Dissoziationsgleichgewichte nachgewiesen und zum Teil ausführlich gemessen worden. So zeigt Essigsäure dicht oberhalb ihrer Siedetemperatur Dampfdichten, welche fast doppelt so groß sind, als sie die einfache Formel CH^3CO_2H erwarten läßt, aber mit steigender Temperatur wird die Dampfdichte sehr schnell kleiner, so daß sie nach dem Konstantwerden der einfachen Formel entspricht. Es liegt also augenscheinlich das Dissoziationsgleichgewicht $(C_2H_4O_2)_2 \rightleftarrows 2\,C_2H_4O_2$ vor, das ja auch in Lösungen der Essigsäure nachgewiesen wurde.

324. Erste Ordnung, erste Unterordnung der Gleichgewichte: Fortsetzung: eine flüssige Phase. Für diese Gattung von Gleichgewichten kann die schon oben bei den Gasen behandelte wechselweise Umwandlung der Hexachlorketo-R-Pentene als Beispiel genannt

---

[582] V. Meyer, Ber. 1878, 2259; Biltz, Z. f. ph. Ch. *2*, 920 (1888); Biltz u. Preuner, Z. f. physik. Ch. *39*, 323 (1902). Bezügl. der Berechnung siehe Riecke, Z. f. physik. Ch. *6*, 430 (1890).

[583] E. Beckmann, Z. f. physik. Ch. *5*, 76 (1890). — [584] Nernst, Lehrbuch V, 452.

werden; denn es erwies sich in diesem Falle für den Verlauf der Reaktionen gleichgültig, ob die fraglichen Stoffe als Flüssigkeiten oder als Dämpfe vorliegen.

Zahlreicher untersucht sind Beispiele, welche zu den Dissoziationsgleichgewichten gehören. Schon früher (Seite 281ff.) ist erwähnt worden, daß viele Stoffe, namentlich organische Hydroxylverbindungen, in Lösung eine kleinere molekulare Konzentration zeigen, als zu erwarten ist, und es ist auch dort schon angegeben worden, daß diese Erscheinung zweckmäßig durch die Annahme eines mit der Verdünnung, der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels veränderlichen Zusammentretens einfacher Molekeln zu Molekelkomplexen gedeutet werden kann.

Um derartige Dissoziationsgleichgewichte in Lösungen quantitativ zu untersuchen, wird man zunächst die molekulare Gesamtkonzentration der Lösung ermitteln, wofür die Dampfdruckverminderung, die Gefrierpunktserniedrigung, die Siedepunktserhöhung, die Löslichkeitsverminderung oder jedes andere der Hilfsmittel dienen kann, die wir in früheren Kapiteln kennen gelernt haben. Aber sehr häufig werden derartige Messungen allein nicht genügen. So zeigt Essigsäure in Benzol (Seite 282) Molekulargewichte, die von 110 bis 153 steigen, also mehr als doppelt so groß werden als die kleinstmögliche 60. Kämen in der Lösung nur einfache und doppelte Molekeln vor, so würde die Bestimmung der molekularen Konzentration augenscheinlich allein schon genügen, um das Verhältnis der beiden Molekelarten zueinander zu bestimmen. Da aber noch komplexere Molekeln unbekannter Zusammensetzung vorhanden sein müssen, auch Komplexe aus gelöstem Stoff und Lösungsmittel entstanden sein können, so genügt die Messung der molekularen Konzentration allein nicht, um die Zusammensetzungsverhältnisse des Systems vollkommen zu berechnen. Die Sache liegt naturgemäß hier ganz genau so wie bei der Berechnung von Dissoziationsgleichgewichten bei Gasen aus der Gasdichte: denn wenn z. B. das Stickstoffdioxyd außer den Doppelmolekeln des Tetroxydes auch noch komplexere Molekeln unbekannter Zusammensetzung bildete, so wäre es nicht möglich gewesen, das komplizierte Gleichgewicht vollständig zu berechnen. In der Praxis werden übrigens die Verhältnisse tatsächlich häufig dadurch einfacher, daß in Systemen, die aus einer größeren Anzahl von Molekelarten bestehen, innerhalb gewisser Grenzen der Temperatur und des Druckes einzelne Molekelarten so stark vorherrschen, daß praktisch nur diese berücksichtigt zu werden brauchen. Ein klassisches Beispiel hierfür ist wieder das Stickstofftetroxyd; denn dieses dissoziiert zunächst in Stickstoffdioxyd, das seinerseits wieder in Stickstoffoxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 \text{ und } 2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2.$$

Also selbst wenn man von der Möglichkeit des weiteren Zerfalles des Sauerstoffes (in Ozon und in freie Atome) und des Stickstoffoxydes (in Stickstoffmolekeln, Stickstoffatome, Sauerstoff und des letzteren Zerfallprodukte) ganz absieht, so ist das Dissoziationsgleichgewicht des Stickstofftetroxydes doch ein komplizierteres, als weiter oben bei der Berechnung angenommen wurde. Daß letztere dennoch mit Erfolg durchzuführen war, liegt lediglich daran, daß der Zerfall des Tetroxydes schon praktisch vollständig wird bei Temperaturen, bei welchen das Dioxyd seinerseits noch nicht merklich Monoxyd und Sauerstoff liefert. Die beiden Dissoziationsreaktionen erfolgen also praktisch vollständig ge-

trennt nacheinander, daher die leichte Berechenbarkeit. Beim Schwefel hingegen greifen verschiedene Reaktionen, wie z. B.

$$S_8 \rightleftarrows 4S_2;\ S_8 \rightleftarrows 2S_4;\ S_4 \rightleftarrows 2S_2;\ S_6 \rightleftarrows 3S_2;$$

so ineinander, daß eine Entwirrung durch die lediglich auf Gasdichtemessungen gestützte Rechnung noch nicht möglich gewesen ist.

Ganz analoge Verhältnisse werden nun auch bei den Lösungen angetroffen. So bilden manche organische Säuren in Wasser gelöst einerseits komplexe Molekeln, z. B. Doppelmolekeln, andererseits zerfallen sie in Jonen, so daß die Gleichgewichte

$$(HX)_2 \rightleftarrows 2HX \text{ und } HX \rightleftarrows H^{\cdot} + X'$$

nebeneinander bestehen.

Die Messung der molekularen Konzentration genügt deshalb noch nicht ohne weiteres zur quantitativen Berechnung eines solchen Systemes. Wohl aber ließe sich die Rechnung durchführen, wenn z. B. durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit noch die Konzentration der Jonen $H^{\cdot}$ und X' bestimmt werden kann. Aber auch andere Wege sind mit Erfolg benutzt worden, um derartige komplizierte Gleichgewichtssysteme zu erforschen. Besonders geeignet und oft herangezogen[585] ist hierfür der Verteilungssatz: 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 Umsatze befinden oder nicht.[586] So besitzt, wie aus der Figur 71 auf Seite 285 ersichtlich ist, Essigsäure in Benzol über ein großes Konzentrationsintervall ein doppeltes Molekulargewicht, neben den Doppelmolekeln kommen aber ohne Zweifel auch in untergeordneter Menge einfache Molekeln und noch komplexere Molekeln vor. Es ist nicht möglich, aus dem durch Gefrierpunktsbestimmung ermittelten scheinbaren Molekulargewicht die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Molekelarten zu berechnen; denn selbst wenn komplexere Molekelarten gar nicht vorhanden wären, so wären doch die Unsicherheiten der Methode viel zu groß, als daß die kleine Konzentration der einfachen Molekeln neben der sehr viel größeren der Doppelmolekeln mit einiger Sicherheit bestimmt werden könnte.

Ermittelt man aber das Verteilungsverhältnis von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol, so hat man genügende Anhaltspunkte, um das Konzentrationsverhältnis der einfachen und der doppelten Essigsäuremolekeln im Benzol anzugeben; denn einerseits ist die Essigsäure in dem Benzol so vorherrschend als Doppelmolekel vorhanden, daß man die Konzentration der Doppelmolekeln der Gesamtkonzentration der Essigsäure im Benzol proportional setzen kann, andererseits ist die Essigsäure im Wasser so vorherrschend als einfache Molekel vorhanden, daß man die Konzentration der einfachen Molekeln im Wasser der Gesamtkonzentration der Säure in diesem Lösungsmittel proportional setzen kann. Dies Konzentrationsverhältnis der einfachen Säuremolekeln in Benzol und Wasser ist aber nach dem Verteilungssatz konstant. Folglich ist das Konzentrationsverhältnis der einfachen und der doppelten Essigsäuremolekeln in Benzol mit genügender Annäherung gegeben durch das Ver-

---

[585] W. Nernst, Z. f. physik. Ch. *8*, 121 (1891); W. S. Hendrixson, Z. f. anorg. Ch. *13*, 73 (1896), u. s. w. — [586] S. S. 424.

hältnis der Gesamtkonzentrationen der Säure im Wasser und im Benzol. Die Verteilung der Essigsäure zwischen Benzol und Wasser gestattet also die wichtige Frage zu beantworten, ob die Konzentrationsverhältnisse der einfachen und der doppelten Essigsäuremolekeln im Benzol den Forderungen der Theorie der Dissoziationsgleichgewichte entsprechen.

Als Beispiel mag hier eine sorgfältig durchgearbeitete Messungsreihe angeführt werden, welche die Verteilung von Benzoësäure zwischen Wasser und Benzol[587] betrifft; denn die Benzoësäure verhält sich bezüglich der Komplexbildung ganz ähnlich wie die Essigsäure.

Verteilung der Benzoësäure zwischen Wasser und Benzol bei 10°.

C_w	C_b	$C_w : C_b$	$C_w : \sqrt{C_b}$
0,0429	0,1449	0,296	0,113
0,0562	0,2380	0,236	0,115
0,0823	0,4726	0,174	0,120
0,1124	0,8843	0,127	0,120
0,1780	2,1777	0,082	0,121
0,2430	4,0544	0,060	0,121
0,2817	5,4851	0,051	0,120.

Unter C_w ist die Konzentration der Benzoësäure in Wasser, unter C_b diejenige in Benzol angegeben. Das Verhältnis $C_w : C_b$ ist, wie die dritte Spalte zeigt, auch nicht angenähert konstant, was der Fall sein müßte, wenn die Säure in beiden Lösungsmitteln die gleiche Molekelart bildete. Existiert aber die Säure in dem Benzol vorherrschend als Doppelmolekel, so muß das Verhältnis $C_w : \sqrt{C_b}$ konstant sein, wie folgende Betrachtung zeigt.

C_b sei die Gesamtkonzentration der Säure im Benzol, c_1 die Konzentration der einfachen, c_2 die der doppelten Molekeln im Benzol. Wenn das Dissoziationsgleichgewicht

$$(C_6H_5CO_2H)_2 \rightleftarrows 2\,C_6H_5CO_2H$$

besteht, so muß

$$c_2 = c_1^2 \cdot k$$

oder

$$\sqrt{c_2} = c_1 \cdot k_1$$

sein. Ferner ist $c_2 = C_b - c_1$. Wenn aber die Säure, wie die Molekulargewichtsbestimmungen gezeigt haben, im Benzol ganz vorwiegend als Doppelmolekel auftritt, so ist c_1 sehr klein gegen c_2, so daß mit genügender Annäherung C_b für c_2 gesetzt werden kann. Ferner ist nach dem Verteilungsgesetz c_1 proportional C_w, da die Säure im Wasser ganz vorherrschend Einzelmolekeln bildet. Setzt man demnach C_b für c_2 und C_w für c_1 in die Gleichung ein, so folgt

$$C_w : \sqrt{C_b} = K.$$

Die vierte Spalte zeigt, daß diese Forderung der Theorie in der Tat sehr nahe erfüllt ist. Hiermit ist bewiesen, daß die Dissoziation der komplexen Benzoësäuremolekeln zu einfachen Säuremolekeln in der Benzollösung dieselbe Abhängigkeit von der Konzentration zeigt, wie sie die Dissoziation des Stickstofftetro-

[587] W. S. Hendrixson, Z. f. anorg. Ch. *13*, 77 (1896).

xydes zu Stickstoffdioxyd im Gasraume erkennen läßt. Das Gesetz der Dissoziationsisotherme gilt also für Lösungen ebenso wie für Gase.

Die Gleichung

$$c_2 = c_1^2 \cdot k,$$

deren Gültigkeit für in Lösung dissoziierende Stoffe nunmehr bewiesen ist, führt zu besonders einfachen Schlüssen in den Fällen, in welchen Stoffe entweder nur sehr wenig oder umgekehrt sehr weitgehend dissoziiert sind. Um dies zu erkennen, drücken wir die Konzentrationen durch die Volume der Lösung aus, und zwar sei V das Volum, welches zwei Mole des dissoziierenden Stoffes enthalte, dessen Gesamtkonzentration C sei. Dann ist $C = \frac{2}{V}$, $c_2 = C(1-\alpha)$ und $c_1 = C\alpha$, wenn α der Dissoziationsgrad des dissoziierenden Stoffes ist. Setzt man diese Werte in die Gleichung

$$c_2 = c_1^2 k$$

ein, so ist

$$\frac{1-\alpha}{V} = 4\frac{\alpha^2}{V^2} k.$$

Ist nun der Stoff sehr weitgehend dissoziiert, so ist α nahe gleich 1, also geht obige Gleichung über in

$$\frac{1-\alpha}{V} = \frac{4}{V^2} k;$$

das heißt in Worten: bei sehr weitgehend dissoziierten Stoffen, z. B. Salzsäure, ist $\frac{1-\alpha}{V}$, die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln, proportional $\frac{1}{V^2}$, dem Quadrat der Gesamtkonzentration. Ist aber der betreffende Stoff umgekehrt sehr wenig dissoziiert, wie z. B. Essigsäure, so geht obige Gleichung über in

$$\frac{1}{V} = 4\frac{\alpha^2}{V^2} k$$

oder

$$\frac{\alpha}{V} = \sqrt{\frac{1}{V}} k';$$

das heißt in Worten: bei sehr geringer Dissoziation ist $\frac{\alpha}{V}$, die Konzentration der dissoziierten Molekeln, proportional $\sqrt{\frac{1}{V}}$, der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration.

Diese beiden leicht im Gedächtnis zu behaltenden Sätze sind sehr geeignet, in gegebenen Fällen schnell und bequem die Konzentration der von dissoziierenden Stoffen gebildeten Molekelarten zu berechnen.

325. Erste Ordnung, zweite Unterordnung der chemischen Gleichgewichte: ein Bestandteil und zwei Phasen. Es sind nur sehr wenig Beispiele für in diese Abteilung gehörende chemische Gleichgewichte bekannt geworden. Ohne Zweifel gehört die wechselweise Umwandlung von Paracyan und Cyan hierher.

Bei der Darstellung von Cyan aus Silbercyanid oder Quecksilbercyanid, wie sie als Vorlesungsversuch ausgeführt zu werden pflegt,

hinterbleibt das sogenannte Paracyan, C_nN_n, als dunkles Pulver, das bei andauerndem Erhitzen (neben Stickstoff) langsam Cyan entwickelt, das entweicht, bis alles Paracyan unter Hinterlassung von etwas Kohlenstoff verschwunden ist. Das Paracyan geht also langsam in Cyan über, Stickstoff und Kohlenstoff sind Produkte einer Nebenreaktion, die aber erst bei den höheren Temperaturen Bedeutung erlangt. Umgekehrt aber kann sich auch beim Erhitzen von Cyan das Paracyan zurückbilden, so daß es sich also um einen umkehrbaren Vorgang handelt.

Das eingehende Studium des letzteren hat nun ergeben[588], daß das Paracyan beim Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur das Cyan nur bis zu einem ganz bestimmten Partialdruck entwickelt. Die folgenden Zahlen wurden erhalten, von welchen sich die ohne Stern auf Versuche mit Paracyan aus Cyanquecksilber, die mit Stern auf solche mit Paracyan aus Cyansilber beziehen.

Tension des Cyans über Paracyan:

t^0	p	t^0	p
502°	5,4	599°	*27,5
506	5,6	601	31,8
559	*12,3	629	*86,8
575	*12,9	640	131,0.
587	15,7		

Die Drucke sind cm Quecksilber.

Stellt man die Resultate graphisch dar, so sieht man aus den Unregelmäßigkeiten, daß zwar die Versuchsfehler ziemlich groß sind, daß sich aber doch einerseits die besternten und die unbesternten Zahlen ungezwungen zu einem Kurvenzuge zusammenschließen, und daß andererseits die Kurve ganz den Verlauf einer Dampfdruckkurve hat (vgl. Seite 158). Ja, vergleicht man diese Dampfdrucke mit denen ganz andersartiger Stoffe, z. B. mit denen des Wassers, so findet man sogar die Gesetze von Ramsay und und Young (vgl. Seite 160) ziemlich weitgehend zutreffend.

Diese auffallende Übereinstimmung der Dissoziationsdruckkurve des Paracyanes mit den gewöhnlichen Dampfdruckkurven legt die Annahme nahe, daß es sich hier auch nur um einen Verdampfungsvorgang ohne Änderung von Molekelarten handeln könne, daß also das Paracyan lediglich kristallisiertes Cyan von der Formel $(CN)_2$ sei. Hiergegen spricht jedoch der Umstand, daß sich der Gleichgewichtsdruck bei den angegebenen hohen Temperaturen ganz unvergleichlich viel langsamer herstellt, als es bei dem einfachen Verdampfen kristallisierter oder fester Stoffe der Fall zu sein pflegt. Auch behält bei Temperaturen nicht weit unter 500° Cyan über Paracyan unbegrenzt lange hohe Partialdrucke, um das Vielhundertfache größer, als es dem Dissoziationsdrucke entspricht, während übersättigte Dämpfe in der Berührung mit der zu ihnen gehörenden kristallisierten Phase doch sehr schnell bis zum normalen Dampfdruck der Kristallphase kondensiert werden. Die Geschwindigkeit der Cyanentwicklung aus Paracyan dürfte deshalb nicht bedingt sein durch die Geschwindigkeit eines Verdampfungsvorganges, sondern durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion $C_nN_n \rightarrow \frac{n}{2}(CN)_2$. Wie groß n

[588] Troost u. Hautefeuille, Compt. Rend. *66*, 795 (1868).

ist, wissen wir nicht, da wir keine Anhaltspunkte für die Molekularformel des Paracyanes haben. Es mag hier übrigens darauf hingewiesen werden, daß es nicht gerechtfertigt ist, die Formel des letzteren $(CN)_n$ zu schreiben, wie es vielfach geschieht; denn diese Formel verleitet zu der Annahme, daß die Molekel des Stoffes aus lauter Cyangruppen gebildet sei, während wir über die wirklichen Bindungsverhältnisse der Atome in der Molekel gar nichts wissen. Eine Formel darf aber nicht mehr aussagen, als man zu wissen glaubt.

Ein weiteres hierher gehörendes Beispiel ist das Gleichgewicht zwischen Cyanursäure und Cyansäure.[589] Die Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$ (wahrscheinlich $C_3N_3(OH)_3$) entwickelt bei höheren Temperaturen Cyansäuredämpfe von folgenden Drucken:

Tension des Cyansäuredampfes über Cyanursäure:

t°	p	t°	p
160°	5,6 cm	227°	19,0 cm
170	6,8 „	256	28,5 „
180	9,4 „	330	74,0 „
195	12,5 „	350	120,0 „
215	15,7 „		

Drückt man in das Gefäß Cyansäuredämpfe hinein, so kondensiert sich der Überschuß unter Beibehaltung der Dissoziationsspannung zu Cyanursäure, so daß man annehmen würde, es läge hier lediglich ein Verdampfungsvorgang vor, die Cyanursäure sei kristallisierte Cyansäure, wenn nicht chemische Tatsachen bewiesen, daß den beiden Stoffen die oben wiedergegebenen Formeln zukommen.

Der Fall der Umwandlung von Cyanursäure in Cyansäuredämpfe ganz bestimmter Spannung wird noch dadurch interessanter, daß auch Cyamelid, $C_nN_nO_nH_n$, sich oberhalb 150° scheinbar in Cyansäuredämpfe verwandelt, die ganz genau die gleiche Dichte haben wie die Dämpfe über Cyanursäure bei gleicher Temperatur. Nun wäre es ja zwar an sich möglich, daß zwei ganz verschiedene Stoffe, wie Cyanursäure und Cyamelid, Dämpfe eines dritten Stoffes von ganz gleicher Tension geben, und zwar über ein großes Temperaturintervall hin, aber es wäre immerhin sehr merkwürdig. Die Sache erklärt sich aber bei näherem Zusehen sehr einfach: das Cyamelid verwandelt sich nämlich oberhalb 150° in Cyanursäure, so daß die scheinbare Dampftension der Cyansäure über Cyamelid tatsächlich auch die Dampftension von Cyansäure über Cyanursäure ist.

Ähnliche Beziehungen, wie zwischen Cyanursäure und Cyansäure, dürften auch zwischen rotem Phosphor und den Dämpfen des gelben Phosphors anzunehmen sein. Letzterer hat einen sehr viel größeren Dampfdruck als ersterer. Die größere Dichte der Dämpfe, welche der gelbe Stoff ausgibt, erhält sich sehr lange auch bei Gegenwart des roten Stoffes, und nur ganz allmählich sinkt die Dichte unter Vermehrung der roten Form bis zum Dampfdruck der letzteren[590], so daß die Geschwindigkeit des Vorganges vermutlich gegeben ist durch die chemische Reaktion $P_4 \rightarrow P_n$[591], worin P_n die Molekel des Dampfes aus rotem

[589] Troost u. Hautefeuille, Compt. Rend. *67*, 1345 (1868).
[590] W. Hittorf, Pogg. Ann. *126*, 193 (1865). Troost u. Hautefeuille, Ann. chim. phys. (5) *2*, 145 (1874). — [591] S. Seite 75.

Phosphor darstellt. Die Konzentration der Molekeln P_n im Dampfraum kann sehr klein sein, so daß sie sich nicht bemerkbar macht. Der Dampf des gelben Phosphors hat, wie bekannt, die Formel P_4, und auch der Schmelze aus dem gelben Phosphor kommt dies Molekulargewicht zu.[592] Besäßen roter und gelber Phosphor die gleiche Molekularformel, etwa EP_4, und beständen die von beiden Stoffen primär entwickelten Dämpfe aus gleichartigen Molekeln, so wäre zu erwarten, daß der Dampf von gelbem Phosphor über rotem Phosphor, als für letzteren sehr stark übersättigt, sich sehr schnell kondensierte. Die Dämpfe von rotem und gelbem Phosphor können also sehr wohl verschieden sein und erst durch eine Zeit beanspruchende Reaktion ineinander übergehen. Die gemachten Beobachtungen sprechen sehr zugunsten dieser Annahme. Es wäre wohl lohnend, die Untersuchungen über die Beziehungen des roten und gelben Phosphors zueinander unter diesen Gesichtspunkten noch weiter fortzusetzen.[593]

326. Zweite Ordnung, erste Unterordnung der Gleichgewichte: Chemische Gleichgewichte mit zwei Bestandteilen und einer gasförmigen Phase. Von den hierher gehörenden Beispielen ist dasjenige des Gleichgewichtes zwischen Jod und Wasserstoff ganz besonders häufig und sorgfältig studiert worden.

Es war schon lange bekannt, daß sich einerseits Jodwasserstoff bei hohen Temperaturen zu Jod und Wasserstoff zersetzt, andererseits aber auch Jod und Wasserstoff zu Jodwasserstoff zusammentreten. Diese Tatsachen haben das Interesse der Chemiker in hohem Grade erregt, so daß sie von verschiedenen Forschern immer wieder eingehend studiert wurden[594], und es verdient betont zu werden, daß unsere Wissenschaft durch die hierbei gewonnenen Resultate sehr beträchtlich gefördert worden ist; denn an keinem anderen gasförmigen System, bei welchem ja Störungen durch Lösungsmittel und dergl. ausgeschlossen sind, sind die Forderungen des Gesetzes der Massenwirkung in solchem Umfange bestätigt gefunden worden wie an diesem.

Es handelt sich hier um einen typischen Dissoziationsvorgang; denn die Zersetzung und Bildung des Jodwasserstoffes erfolgt nach der Gleichung

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2.$$

Die Bedingung für das Gleichgewicht ist also (siehe Seite 525), da Wasserstoff und Jod im allgemeinen nicht in äquivalenter Menge vorhanden sein werden,

$$\frac{b_1 \cdot b_2}{a^2} = K.$$

Aus dieser Gleichung läßt sich zunächst folgern, daß der Dissoziationsgrad vom Drucke oder, was gleichbedeutend ist, von der Verdünnung mit einem indifferenten Gase bei konstant erhaltenem Drucke,

---

[592] E. Aston und W. Ramsay, Journ. Chem. Soc. *1894*, 173.

[593] Vgl. R. Wegscheider und J. Kaufler, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien, *110*, 605—609 (1901); R. Schenck, Ber. *35*, 351 (1902).

[594] Hautefeuille, Compt. Rend. *64*, 608 (1867); Lemoine, Ann. chim. phys. (5) *12*, 145 (1877); V. Meyer und M. Bodenstein, Z. f. physik. Ch. *13*, 56 (1894); Bodenstein, Z. f. physik. Ch. *22*, 1 (1897).

unabhängig sein muß. Denn die Gase Jod (es handelt sich um Temperaturen weit oberhalb des Siedepunktes des Jods), Wasserstoff und Jodwasserstoff ändern ihre Konzentration bei Druckänderung alle im gleichen Verhältnis, die Konzentrationen werden xb_1; xb_2 und xa, so daß wir haben

$$\frac{xb_1 \cdot xb_2}{(xa)^2} = \frac{b_1 \cdot b_2}{a^2} = K.$$

Die Versuche haben dieses Resultat bestätigt, das sich auch aus dem Satze von der Wirkung eines Zwanges auf ein Gleichgewicht herleiten läßt; denn der Vorgang $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$ ist mit keiner Volumänderung, also auch mit keiner Druckänderung verbunden, folglich kann eine Druckänderung auch nicht das durch den Vorgang herbeigeführte Gleichgewicht beeinflussen. Wohl aber den Vorgang selbst. Es hat sich nämlich gezeigt, daß dieser um so schneller verläuft, je größer der Druck, somit auch die Konzentration ist. Diese Tatsache ist eine weitere Bestätigung der Zweckmäßigkeit der kinetischen Vorstellungen, welche die Reaktionsbeschleunigung durch Druck als Folge der wechselweisen Annäherung der reagierenden Molekeln erscheinen lassen.

Die Erscheinung, daß Gleichgewichte in Gasphasen durch den Druck nicht beeinflußt werden, wird allgemein dann eintreten, wenn in der Gleichung

$$m_1A_1 + m_2A_2 + m_3A_3 \ldots \rightleftarrows n_1B_1 + n_2B_2 + n_3B_3 \ldots$$

die Summen der Molekularkoeffizienten einander gleich sind,

$$m_1 + m_2 + m_3 \ldots = n_1 + n_2 + n_3 \ldots$$

In jedem anderen Falle ist das Gleichgewicht vom Drucke abhängig. Das bisher bekannt gewordene Tatsachenmaterial hat diese Schlüsse vollauf bestätigt.

Während der Dissoziationskoeffizient unabhängig vom Druck ist, ist er abhängig von der Temperatur. Es hat sich ergeben, daß er mit steigender Temperatur größer wird, daß also die Dissoziation des Jodwasserstoffes mit der Temperatur fortschreitet. Nach dem Satze von der teilweisen Aufnahme eines Zwanges durch ein sich verschiebendes Gleichgewicht bildet sich demnach Jodwasserstoff aus den gasförmigen Elementen unter (allerdings geringfügiger) Wärmebildung. Das gilt zunächst natürlich nur für das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Messung ausgeführt wird, hier von 350° (Quecksilberdampf) bis 440° (Schwefeldampf). Bei anderen Temperaturen kann sich das Vorzeichen der Reaktion geradezu umkehren. Es scheint das auch in der Tat der Fall zu sein, indem Jodwasserstoff aus seinen Elementen bei niedriger Temperatur unter geringem Wärmeverbrauch entsteht.

Aus der Gleichgewichtsgleichung $\frac{b_1 \cdot b_2}{a^2} = K$ können noch weitere interessante und wichtige Schlüsse gezogen werden. So kann man z. B. durch keinen noch so großen Überschuß von Wasserstoff das Jod quantitativ in Jodwasserstoff überführen — oder umgekehrt; denn b_1 mag noch so groß werden, b_2 wird dadurch doch nicht gleich Null. Ist ferner die Konzentration des einen Elementes sehr groß gegen die des anderen, also z. B. b_1 sehr groß gegen b_2, so bleibt bei kleiner Änderung von b_2 das b_1 praktisch konstant; oder anders ausgedrückt: ist im Vergleich zum Jod sehr viel Wasserstoff vorhanden, so ist das Verhältnis von Jod zu Jodwasserstoff konstant. Auch ändert sich die Menge des Jodwasserstoffes nicht,

wenn man die Konzentrationen von Jod und Wasserstoff miteinander vertauscht. Der Partialdruck des Jodwasserstoffes ist übrigens im Verhältnis zum Gesamtdruck am größten, wenn $b_1 = b_2$ ist, wenn also Wasserstoff und Jod in äquivalenten Mengen zur Reaktion gebracht werden. Dies ergibt sich aus der Bedingung, daß bei gegebenem Gesamtdruck (gegeben durch die Gesamtkonzentration $a + b_1 + b_2$) $\frac{a}{a + b_1 + b_2}$ ein Maximum sein soll, während $\frac{b_1 \cdot b_2}{a^2} = K$ ist. a^2 ist ein Maximum, wenn $b_1 \cdot b_2$ ein Maximum ist. Letzteres ist aber bei gegebener Summe $b_1 + b_2$ der Fall, wenn $b_1 = b_2$ ist. In den Fällen, in welchen Reaktionen mit Volumänderungen zu Gleichgewichten führen, in welchen also $m_1 + m_2 + m_3 \ldots$ nicht gleich $n_1 + n_2 + n_3 \ldots$ ist, werden wir ganz andere Beziehungen antreffen.

Es sollen nun noch einige Messungsresultate[595] mitgeteilt werden, welche zeigen, wie ausgezeichnet die beim Studium der Dissoziation des Jodwasserstoffes gewonnenen Resultate mit den nach der Theorie berechneten Zahlen übereinstimmen. Die folgenden Zahlen sind beim Erhitzen in Schwefeldampf, also bei 440° erhalten. Es bedeuten β_1 und β_2 auf Normalverhältnisse reduzierte ccm Wasserstoff und Joddampf, welche in Glasballons von rund 13 ccm durch Erhitzen im Schwefeldampf zur Reaktion gebracht wurden, α die ebenfalls reduzierten ccm des entstandenen Jodwasserstoffes, und zwar sind unter α gef. die wirklich gefundenen, unter α ber. die nach der Theorie berechneten Zahlen eingetragen worden.[596]

Gleichgewicht zwischen Jod und Wasserstoff bei 440°.

β_1	β_2	$\alpha_{gef.}$	$\alpha_{ber.}$
8,10	2,94	5,66	5,64
7,94	5,30	9,52	9,49
8,07	9,27	13,34	13,47
8,12	14,44	14,82	14,93
8,02	27,53	15,40	15,54
7,89	33,10	15,12	15,40.

Die Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten Zahlen ist eine ganz vorzügliche, gerade so wie bei einer bei 350° durchgeführten Versuchsreihe. Es mag noch erwähnt werden, daß sich die Reaktion zwischen Jod und Wasserstoff — natürlich ohne Verschiebung des Gleichgewichtes — durch Katalysatoren, z. B. Platin, sehr stark beschleunigen läßt. Vermutlich findet hier überhaupt die Reaktiaon ganz vorwiegend oder praktisch vollständig an den Gefäßwandungen, die als Katalysatoren dienen, statt, wie das bei der großen Mehrzahl der mit meßbarer Geschwindigkeit zwischen Gasen verlaufenden Reaktionen der Fall zu sein scheint.

327. Fortsetzung. Zu einem weiteren einphasigen Gleichgewicht zweiter Ordnung erster Unterordnung führt die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Chlor. Während die Dampfdichte des Phosphor-

[595] M. Bodenstein, Z. f. physik. R. Ch. *22*, 4 (1897).

[596] Bezüglich der sehr interessanten und für Reaktionen in Gasen charakteristischen Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

pentachlorides der Formel entsprechend 208,3 sein sollte, findet man diese Zahl nur beim Vergasen in einer Atmosphäre von Phosphortrichlorid bei möglichst niedriger Temperatur[597], während mit steigender Temperatur die Dampfdichte schnell abnimmt und sich dem halben Werte 104,2 asymptotisch nähert, wie die folgenden Zahlen[598] zeigen:

Dampfdichte des Phosphorpentachlorides:

t^0	D	t^0	D
182	147	274	111
190	144	288	106
200	140	289	107
230	124	300	106.
250	115		

Die Beobachtungen werden vollständig durch die Annahme erklärt, daß das Pentachlorid mit steigender Temperatur fortschreitend in Trichlorid und Chlor zerfällt, womit auch die Tatsache in Übereinstimmung ist, daß mit steigender Temperatur und abnehmender Dichte eine immer intensiver werdende Chlorfärbung auftritt, während der reine Pentachloriddampf farblos ist. Leider sind noch keine exakten quantitativen Messungen zur Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes an diesem Beispiele durchgeführt worden. Da die Dissoziation entsprechend der Formel

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

verläuft, so muß nach der Gleichgewichtsgleichung $\frac{b_1 \cdot b_2}{a} = K$ die Dissoziation zurückgehen, wenn eines der Dissoziationsprodukte, z. B. Trichlorid, hinzugegeben wird. Der Versuch hat diesen Schluß bestätigt. Im Gegensatz zur Dissoziation des Jodwasserstoffes, bei welcher Druckänderung ohne Einfluß war, muß hier Druckvermehrung den Zerfall, der von Vergrößerung des Volumes oder des Druckes begleitet ist, zurückdrängen. Wird der Druck einer im Gleichgewicht befindlichen Mischung der drei Gase auf den n-fachen Betrag gebracht, so gehen zunächst die Konzentrationen b_1, b_2 und a über in nb_1, nb_2 und na, und der Ausdruck $\frac{b_1 \cdot b_2}{a}$ in $\frac{nb_1 \cdot nb_2}{na} = \frac{nb_1 \cdot b_2}{a}$. Dieser Wert ist nun nicht mehr gleich der Dissoziationskonstanten K, sondern größer, wenn n größer, kleiner, wenn n kleiner als 1 ist. Damit die Gleichheit wiederhergestellt werde, muß im ersten Falle b_1 und b_2 kleiner, a größer werden, oder die Dissoziation muß zurückgehen; im zweiten Falle muß b_1 und b_2 größer, a kleiner werden, die Dissoziation muß weiter fortschreiten. Ganz wie eine Druckverminderung wirkt natürlich auch eine Verdünnung durch indifferente Gase bei konstantem Druck, also eine Partialdruckverminderung, während ein Zusatz indifferenter Gase bei konstantem Volum, bei Erhaltung der Partialdrucke, ohne Wirkung ist.

Besonderer Erwähnung wert ist der Fall, daß eine Verdünnung der Gleichgewichtsmischung mit einem Gasgemisch vorgenommen wird, dessen einer Bestandteil eines der durch die Dissoziation entstehenden Gase, also z. B. Chlor, vom gleichen Partialdruck b_2 ist, wie er in der Gleichgewichtsmischung vorhanden ist. Dann geht der Ausdruck $\frac{b_1 \cdot b_2}{a}$ über

[597] Würtz, Compt. Rend. *76*, 601 (1873).
[598] Cahours, Ann. chim. physik. (3) *20*, 373 (1847).

in $\frac{nb_1 \cdot b_2}{na} = \frac{b_1 \cdot b_2}{a}$; das heißt, die Dissoziation wird durch die Verdünnung mit diesem Gasgemisch überhaupt nicht beeinflußt. Man kann dieses Ergebnis in dem wichtigen, oft anzuwendenden Satze aussprechen: „Dissoziiert ein Stoff zu zwei anderen, so bleibt der Dissoziationsgrad unverändert, wenn bei Änderung des Volumes die Konzentration eines der Zerfallprodukte konstant gehalten wird".

Ein weiterer, häufiger und sehr wichtiger Sonderfall mag hier noch erörtert werden: ein zu zwei Gasen B_1 und B_2 dissoziierendes Gas A sei sehr weitgehend, fast vollständig, zerfallen. Dann ist in dem Ausdruck $\frac{b_1 \cdot b_2}{a} = K$ das a sehr klein gegen b_1 und b_2. Wird nun der Druck auf den n-fachen Betrag gebracht, so geht dieser Ausdruck über in $\frac{nb_1 \cdot nb_2}{na}$ oder $n\,\frac{b_1 \cdot b_2}{a}$ und wird ungleich K. Um die Gleichheit wieder herzustellen, ändert sich die Dissoziation so, daß a übergeht in a_1, während b_1 und b_2 um $a - a_1$ zunehmen, so daß die Gleichgewichtsbedingung übergeht in $n\,\frac{(b_1 + a - a_1) \cdot (b_2 + a - a_1)}{a_1} = K$. Da es sich nach der Voraussetzung um sehr weitgehend dissoziierte Stoffe handelt, so ist a und a_1, also auch $a - a_1$, sehr klein gegen b_1 und b_2, so daß mit genügender Annäherung für die beiden Klammern einfach b_1 und b_2 gesetzt werden kann. Wir erhalten also $n\,\frac{b_1 \cdot b_2}{a_1} = K = \frac{b_1 \cdot b_2}{a}$ oder $a_1 : a = n$. Dieses Resultat kann, indem es verallgemeinert und auf die verdünnten Lösungen ausgedehnt wird, was gerechtfertigt ist, wie später gezeigt werden wird, in dem wichtigen und leicht zu behaltenden Satze ausgesprochen werden: „Dissoziiert ein Stoff sehr weitgehend zu zwei anderen Stoffen, so ist der nicht dissoziierte Anteil der Konzentration des Stoffes (bei Gasen: dem äußeren Drucke) proportional". Man vergleiche mit diesem Satze den weiter oben (Seite 557) abgeleiteten, in welchem Konzentrationen miteinander verglichen werden.

Die Tatsache, daß Wärmezufuhr, Temperatursteigerung, den Zerfall vergrößert, zeigt, daß letzterer von Wärmeaufnahme begleitet ist. Dieses Verhalten ist gewissermaßen das normale, das bei der großen Mehrzahl der dissoziierbaren Stoffe anzutreffende. Es hat sich deshalb vielfach die Vorstellung eingebürgert, daß bei extrem hohen Temperaturen, z. B. auf der Sonne, alle Verbindungen dissoziiert sein müßten, dissoziiert zu freien Elementen oder gar zu Einzelatomen. Diese Vorstellung ist nicht notwendig. Denn wir kennen Verbindungen, wie z. B. das Ozon, das Acetylen, das Cyan, die bis zu den höchsten von uns erreichbaren Temperaturen immer beständiger werden, also unter Wärmebindung aus den Elementen entstehen. Wir wissen allerdings nicht, ob sich das Vorzeichen der Wärmetönung bei noch höheren Temperaturen nicht etwa auch bei diesen Verbindungen umkehrt, wodurch sie dann ebenfalls mit steigender Temperatur fortschreitend zerfallen würden. Vorderhand ist es deshalb durchaus ungerechtfertigt anzunehmen, daß bei höchsten Temperaturen Verbindungen überhaupt nicht bestehen könnten.

328. Fortsetzung. Dissoziation des Wassers. Ein weiteres hierher gehörendes Beispiel ist die zu Gleichgewichten führende Disso-

ziation des Wassers bei hohen Temperaturen. Es könnte zunächst die Frage aufgeworfen werden, ob der Vorgang, den man durch die Gleichung

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$$

wiederzugeben pflegt, auch wirklich eine Dissoziation im strengen Sinne des Wortes ist. Wenn man als Dissoziation den Zerfall einer Molekel in einfachere Bestandteile bezeichnet, so wäre der Zerfall des Wassers nach obigem Schema keine eigentliche Dissoziation, insofern nach dieser Gleichung, durch die man den Vorgang auszudrücken pflegt, zwei Molekeln Wasser zusammenwirken müssen, um die Zerfallprodukte zu bilden. Es erscheint aber nicht zweckmäßig, den Begriff der Dissoziation so eng zu begrenzen, zumal es fraglich ist, ob nicht der Zerfall des Wassers zunächst als echte Dissoziation im engeren Sinne nach der Gleichung

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + O$$

erfolgt, so daß der Sauerstoff erst sekundär durch Vereinigung von Sauerstoffatomen entstünde. Wir wollen deshalb die oben (Seite 547) benutzte Definition beibehalten, nach welcher die Dissoziation ein Vorgang ist, durch welchen eine Molekelart in andere, einfachere Molekelarten, in einfachere Bestandteile zerfällt. Hiernach ist denn auch, dem heutigen Sprachgebrauch entsprechend, der Zerfall des Wassers durch hohe Temperatur, ebenso wie der des Kohlendioxydes, $2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$, und der des Ozones, $2O_3 \rightleftarrows 3O_2$, eine Dissoziation.

Die Tatsache, daß Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen teilweise zu Knallgas zerfällt, ist schon sehr lange bekannt.[599] So ließ sich Wasserstoff durch Diffusion aus hoch erhitztem Wasserdampf abscheiden, indem nach früher erörterten Gesetzen der Wasserstoff schneller diffundiert als der bei dem überschüssigen Wasserdampf verbleibende Sauerstoff. Die Diffusion kann durch gebrannten Ton, unglasiertes Porzellan oder geeignete Metalle, wie Platin oder noch besser Palladium, erfolgen. Der Versuch gehört noch heute zum eisernen Bestande unserer Vorlesungsexperimente. Ebenso steigen aus Wasser, in das man Körper *E* sehr hoher Temperatur, z. B. geschmolzenes Platin, bringt, Blasen von Knallgas empor.

Wenn man so über die qualitative Seite der Wasserdampfdissoziation gut unterrichtet war, so hatte man über die quantitative Seite der Frage doch bis vor kurzem noch ganz irrige Vorstellungen, und heute noch werden in Vorlesungen und weitverbreiteten Lehr- und Handbüchern noch ganz irrtümliche diesbezügliche Angaben gemacht, obwohl durch die Arbeiten Nernst's und seiner Schüler über den Gegenstand weitgehende Aufklärung geschaffen worden ist.[600]

Die Annahme, daß Wasserdampf schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur sehr weitgehend dissoziiert sei, stützte sich vornehmlich auf die Kenntnis der Temperatur der Knallgasflamme und der Verbrennungswärme des Knallgases. Wie in dem Buche über Thermochemie näher dargelegt werden wird, entwickelt ein Mol Knallgas bei der Verbrennung 684 Kalorien. Da die Molekularwärme des Wasserdampfes bei konstan-

---

[599] Vgl. z. B. H. de Sainte-Claire Deville, Compt. Rend. *45*, 857 (1857); *56*, 195, 729 (1863); *59*, 873; *60*, 317 (1865) usw.

[600] Vgl. H. v. Wartenberg, Z. f. physik. Ch. *56*, 513 (1906); Nernst und H. v. Wartenberg, Z. f. physik. Ch. *56*, 534 (1906).

tem Drucke 0,0865 Kalorien ist, so müßte die Temperatur des Wasserdampfes, der aus der Verpuffung von Knallgas von Zimmertemperatur entsteht, rund 6900° betragen. Nun ist aber die Temperatur der Knallgasflamme tatsächlich nur etwa $^1/_3$ so hoch, so daß man schließen könnte, daß bei der Verpuffung sich zunächst nur $^1/_3$ des Knallgases zu Wasser umsetzte, während der Rest erst Wasser bilde in dem Maße, wie Wärme durch Leitung und Strahlung nach außen verloren geht. Oder mit anderen Worten ausgedrückt: bei etwa 2300°, der Temperatur der Knallgasflamme, sei Wasserdampf zu etwa $^2/_3$ zu Knallgas dissoziiert.

Wie wenig das Resultat dieser Überlegung mit der gegenwärtig als richtig geltenden Annahme über den Dissoziationsgrad des Wasserdampfes übereinstimmt, zeigt die folgende Übersicht[601]:

Dissoziationsgrad des Wasserdampfes in Prozenten:

T	10 Atm.	1 Atm.	0,1 Atm.	0,01 Atm.
1000°	0,000014	0,000030	0,000065	0,000139
1500°	0,0103	0,0221	0,0476	0,103
2000°	0,273	0,588	1,26	2,70
2500°	1,98	3,98	8,16	16,6.

Unter T ist die Temperatur in absoluter Zählung angegeben, die übrigen Zahlen geben den Grad der Dissoziation bei den übergeschriebenen Drucken in Prozenten. Hiernach wäre also die Dissoziation ganz außerordentlich viel geringer, als früher angenommen wurde, bei der Temperatur der Knallgasflamme unter Atmosphärendruck nicht etwa 67 %, sondern noch nicht 4 %, also recht unbedeutend. Der Grund für die Unstimmigkeit ist in erster Linie in dem Umstande zu suchen, daß bei der oben angedeuteten Berechnung vorausgesetzt wurde, die bei niederen Temperaturen gemessene Molekularwärme des Wasserdampfes bleibe bis zu den in Rede stehenden sehr hohen Temperaturen unverändert, was jedoch nicht der Fall ist; die Molekularwärme ist bei diesen hohen Temperaturen sehr viel größer.[602] Wie nach den früheren Ausführungen nicht anders zu erwarten war, wird die mit Volumvermehrung verbundene Dissoziation durch Steigerung des äußeren Druckes zurückgedrängt, und zwar fällt die Dissoziation durch Verzehnfachung des Druckes auf rund den halben Betrag. Dissoziation und Logarithmus des Druckes sind nahe umgekehrt proportional.

Es ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, die Dissoziation des Wasserdampfes oder anderer Gase bei so hohen Temperaturen mit genügender Genauigkeit zu messen. Solange die Dissoziation nur Bruchteile von Prozenten beträgt, wie es z. B. beim Wasserdampf unterhalb 2000° der Fall ist, versagen die gewöhnlichen Methoden der Dampfdichtebestimmung wegen der zu großen Fehlerquellen. Und bei den noch höheren Temperaturen sind diese Methoden nicht anwendbar, weil die Gefäßmaterialien nicht mehr standhalten. Es sind deshalb zur Untersuchung derartiger Dissoziationsvorgänge besondere Methoden ausgearbeitet worden, die vielfach trotz ihrer vollständigen Verschiedenheit zu vollkommen übereinstimmenden Resultaten führten, so daß letztere unser Zutrauen verdienen.

---

[601] Aus Nernst's Lehrbuch, 5. Aufl. S. 680 (1907).

[602] Vgl. Mallard und Le Chatelier, Wied. Ann. Beibl. *14*, 364 (1890); Holborn und Hennig, Drudes Ann. *18*, 739 (1905).

329. Methoden zur Bestimmung chemischer Gleichgewichte in Gasgemischen bei hohen Temperaturen. Die wichtigsten dieser Methoden sind die folgenden:

1. Die Durchströmungsmethode in der heißkalten Röhre. Man läßt das Gas durch eine heiße Röhre strömen, in welcher es auf die gewünschte Dissoziationstemperatur erhitzt wird. Das Dissoziationsgemisch wird durch eine kalte Röhre abgeleitet, in welcher es wegen der niederen Temperatur seine Zusammensetzung nicht ändert, so daß letztere durch Analyse ermittelt werden kann. Zum Gelingen des Versuches ist das Folgende zu beachten: Das Gas muß natürlich in der heißen Röhre solange verweilen, bis das Dissoziationsgleichgewicht erreicht ist. Diese Röhre muß deshalb ein verhältnismäßig großes Volum, einen großen Querschnitt und genügende Länge besitzen. Wenn möglich beschleunigt man die Erreichung des Gleichgewichtes durch Anwendung eines Katalysators in der Röhre.[603] Man hat sich natürlich zu überzeugen, ob unter den Versuchsbedingungen das Dissoziationsgleichgewicht auch wirklich erreicht wird, was einerseits durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit des Gases geschehen kann, andererseits dadurch, daß man dem Gleichgewicht von beiden Seiten aus zustrebt.

Dann muß das Temperaturgefälle bei dem Übergang von der heißen Röhre, in welcher sich das Dissoziationsgleichgewicht einstellt, zu der kalten Röhre, welche das Gasgemisch ableitet, möglichst groß sein, das Gas muß möglichst plötzlich von der Temperatur lebhafter Reaktion abgekühlt werden auf eine Temperatur, bei welcher eine Reaktion, also eine merkliche Verschiebung der Mischungsverhältnisse nicht mehr zu befürchten ist. Die Notwendigkeit dieser Forderung leuchtet ohne weiteres ein. Denn würde das Gasgemisch eine merkliche Zeit lang auf einer Übergangstemperatur erhalten, bei welcher noch eine genügende Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden ist, so würde die Reaktion eintreten und die Resultate fälschen, welche zu dem Gleichgewicht der fraglichen Übergangstemperatur führt. Bei dem Wasser würde sich also aus dem entstandenen Knallgase mehr oder weniger Wasserdampf zurückbilden. Wenn man nun auch den Temperaturunterschied zwischen dem heißen Dissoziationsrohr und dem anschließenden, die Gase ableitenden Rohre durch gutes Kühlen des letzteren noch so groß macht, so bleibt notwendig doch ein kontinuierliches, schädliches Temperaturgefälle bestehen, ein diskontinuierlicher Temperatursprung ist nicht herstellbar. Man muß deshalb aber wenigstens bestrebt sein, das unvermeidliche Temperaturgefälle so stark wie möglich zu gestalten und die Gase so schnell als irgend möglich durch den schädlichen Teil des Temperaturgefälles hindurchzubringen. Letzteres erreicht man dadurch, daß man diesen Teil des ableitenden kalten Rohres kapillar gestaltet, so daß hier eine große Strömungsgeschwindigkeit entsteht. Selbstverständlich sind in dieser schädlichen Region auch alle katalytisch wirkenden Stoffe und Materialien sorgfältigst zu vermeiden. Diese Methode wird, auch wenn das Temperaturgefälle in dem kalten kapillaren Ableitungsrohr so groß ist, als es sich in der Praxis nur irgend ermitteln läßt, doch keineswegs immer richtige Resultate geben. Denn wenn die Temperatur im heißen Teile des Rohres so hoch ist, daß die fraglichen Reaktionen außerordentlich schnell, gewissermaßen explosionsartig verlaufen, so werden

[603] Knietsch, Ber. Deutsch. Chem. Ges. *34*, 4069 (1901).

auch noch in den ersten Abschnitten des Temperaturgefälles so große Reaktionsgeschwindigkeiten herrschen, daß hier tatsächliche Verschiebungen in der Zusammensetzung des Gasgemisches eintreten können.

2. Die Methode der halbdurchlässigen Wände. Diese Methode gründet sich auf die Tatsache, daß gewisse Wände manche Gase leicht hindurchtreten lassen, während sie andere praktisch vollständig zurückhalten. Man benutzt dieses Verhalten zur Messung am bequemsten in der Weise, daß man ein aus der halbdurchlässigen Wand gefertigtes Gefäß in das dissoziierte Gasgemisch einführt und durch manometrische Messung ermittelt, bis zu welchem Partialdruck der diffundierende Anteil des Gases in das Gefäß eintritt.[604] Leider ist die Auswahl geeigneter Materialien für die Wände und genügend rasch diffundierender Gase bis jetzt nur sehr klein. Es gelang bisher auf diese Weise nur den Partialdruck von Wasserstoff in Gasgemischen zu ermitteln unter Anwendung von Wänden aus Platinmetallen (Platin, Palladium und Iridium).

3. Die Methode des erhitzten Katalysators[605], welche streng genommen nichts anderes als eine Modifikation der Methode der heißkalten Röhre ist. Die ganze Gasmasse wird bei einer Temperatur gehalten, bei welcher die zum Gleichgewicht führende Reaktion noch eine zu vernachlässigende Geschwindigkeit besitzt. Nur eine Katalysatormasse im Innern des Gasraumes wird auf die Temperatur erhitzt, bei welcher man das Gleichgewicht zu kennen wünscht. Die Reaktion vollzieht sich dann (praktisch) nur an der Oberfläche des Katalysators und die Reaktionsprodukte diffundieren in die Gasmasse hinein. Schließlich besitzt dann die ganze Gasmasse die Zusammensetzung, welche dem Gleichgewicht bei der Temperatur der Katalysatoroberfläche entspricht. Bequem ist es, als Katalysator den Draht eines Platinmetalles zu verwenden, der elektrisch erhitzt wird. Aus dem Widerstande des Drahtes ergibt sich seine Temperatur, die Temperatur des Gleichgewichtes, dessen Zusammensetzung durch Analyse der Gasmasse ermittelt wird. Wendet man diese Methode z. B. für das Wasserdampf-Knallgas-Gleichgewicht an, so darf die Temperatur nicht so hoch gewählt werden, daß sich das Knallgas bis zur Explosivität des entstehenden Gasgemisches anreichert; denn dann würde die Zusammensetzung des Gleichgewichtes nie erreicht werden können, weil von Zeit zu Zeit sich durch Explosion Wasser durch die ganze Gasmasse hin zurückbilden würde.

4. Die Explosionsmethoden. Wenn in Gasgemischen Reaktionen mit explosionsartiger Geschwindigkeit verlaufen, so stellen sich sehr hohe Temperaturen für sehr kurze Zeiten ein; denn nachdem die Reaktion in meist unmeßbar kurzer Zeit verlaufen ist, geht die entwickelte Wärme sehr schnell durch Leitung und Strahlung nach außen hin verloren, so daß ein ganz plötzlicher Temperatursturz erfolgt, wie in der heißkalten Röhre. Es erscheint deshalb auch hier möglich, unter besonders günstigen Umständen in der abgekühlten Gasmasse das Mischungsverhältnis zu finden, welches der zu ermittelnden Explosionstemperatur entspricht.[606] Diese Methode gestattet, die Untersuchung bis zu sehr hohen Temperaturen auszudehnen. So konnte das Verbrennungs-

---

[604] Löwenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. *54*, 707 (1906).
[605] Langmuir, Zeitschr. f. physik. Chem. *54*, 707 (1906).
[606] Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. anorg. Chem. *49*, 213 (1906).

gleichgewicht des Stickstoffes zu Stickoxyd, $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$, noch bei etwa 2400° studiert werden.[606a] Meist wird die Methode allerdings versagen, weil während der Abkühlungszeit sich die Gleichgewichte verschieben. So wäre z. B. bei der Explosion des Knallgases unter Atmosphärendruck nach der oben mitgeteilten Tabelle infolge der Dissoziation bei der Explosionstemperatur ein Knallgasrückstand von rund 4% zu erwarten, während tatsächlich nach der Kondensation des Wassers kaum ein Rückstand verbleibt. Der Grund hierfür ist der, daß einerseits infolge der sehr großen Temperatursteigerung während der Explosion an den Stellen der Reaktion ein sehr bedeutend gesteigerter Druck herrscht, wodurch ja die Dissoziation zurückgedrängt wird, und daß andererseits sich die Reaktion während des Temperaturabfalles fortsetzt, bis alles Knallgas praktisch vollständig verschwunden ist. Das Temperaturgefälle ist also nicht stark genug.

Die Gleichgewichte lassen sich auch aus den Maximaldrucken herleiten, welche sich bei Explosionen ausbilden.[607] Die Drucke werden mit einem geeigneten Manometer, z. B. dem BOURDON'schen[608], gemessen, oder aus der Deformation eines Kupferzylinders hergeleitet[609], auf den die explodierenden Gase vermittelst eines Kolbens drücken (Zerquetschungsmanometer). Letztere Methode ist auch zur Prüfung von Explosivstoffen angewandt worden. Der Zusammenhang zwischen dem Maximaldruck der Explosion und dem Gleichgewicht, das sich bei der Explosion einstellt, ergibt sich aus dem Umstande, daß die bei der Explosion entwickelte Wärmemenge augenscheinlich von dem Stande abhängt, bis zu welchem sich die Reaktion entwickelt. Der Druck aber ist wieder von der Wärmeentwicklung abhängig, so daß man also aus dem Drucke auf den Stand der Reaktion schließen kann.

330. Explosionen. Auf den vorhergehenden Seiten ist wiederholt von Explosionen die Rede gewesen, es ist deshalb an der Zeit, an dieser Stelle auf diese besondere Gattung von chemischen Reaktionen näher einzugehen. Nach dem Sprachgebrauch des täglichen Lebens versteht man unter Explosionen Vorgänge sehr verschiedener Art, welche das gemein haben, daß mit Gewalt sich ausdehnende Gase oder Dämpfe auf sie einschließende Wände und die sonstige Umgebung eine plötzliche, sehr oft von Knall, Feuer und Rauch begleitete, mechanische, mehr oder weniger zerstörende Wirkung ausüben. Diese Vorgänge zerfallen zunächst in zwei Abteilungen. In der einen handelt es sich lediglich darum, daß Gefäße (Dampfkessel, „Kohlensäurebomben" und dgl.) dem Drucke in ihnen vorhandener Gase oder Dämpfe, die sich auch durch Aufhebung von Siedeverzügen sehr schnell entwickeln können, nicht mehr standhalten, sondern zerspringen. Hier spielt also das mehr oder weniger feste, zerspringende Gefäß eine wesentliche Rolle. In der anderen Abteilung aber ist das Wesentliche eine sehr schnell, stürmisch verlaufende chemische Reaktion, durch welche die wirkenden Gase erst gebildet werden. Hier kommt das umschließende Gefäß oder die sonstige Umgebung nur insofern in Betracht, als hierdurch sehr

[606a] Vgl. W. NERNST, Zeitschr. f. anorg. Chem. *49*, 213 (1906).
[607] W. NERNST, Zeitschr. f. anorg. Chem. *45*, 130 (1905).
[608] MALLARD und LE CHATELIER, Compt. Rend. *93*, 962, 1014, 1076 (1881).
[609] SARREAU und VIEILLE, Compt. Rend. *95*, 26 (1882).

häufig die Explosion beeinflußt oder sogar erst ermöglicht wird, wie weiter unten noch näher angegeben werden wird. Nur von dieser zweiten Abteilung der Explosionen soll hier die Rede sein.

Zum tieferen Verständnis über das Wesen der Explosion ist es zweckmäßig, die Reaktionsvorgänge in Gasgemischen näher ins Auge zu fassen.

Knallgas bildet in reinen Glasgefäßen bei Zimmertemperatur kein Wasser in nachweisbarer Menge, ebensowenig bei 100° binnen eines Jahres. Bei 300° aber ist nach 65 Tagen schon eine erkennbare Menge Wassers entstanden[610], und bei immer höherer Temperatur geschieht die Wasserbildung immer schneller, entsprechend der früher (S. 471) besprochenen Gesetzmäßigkeit. Ist nun die Temperatur auf etwa 530° oder noch etwas darüber gestiegen, so findet die Wasserbildung nicht mehr mit der Geschwindigkeit statt, welche das Temperatur-Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz erwarten läßt, sondern die Reaktion verläuft explosionsartig, in unmeßbar kurzer Zeit. Die in dieser unmeßbar kurzen Zeit entwickelte Wärmemenge steigert naturgemäß die Temperatur gewaltig, da der Wärmeverlust nach außen in so kurzer Zeit äußerst gering ist. Die Folgen der gewaltigen Temperatursteigerung sind wiederum sehr verschieden, je nach der Beschaffenheit des das explodierende Knallgas einschließenden Gefäßes.

Es ist leicht, sich über die Bedingungen klar zu werden, welche zur Explosion eines Gasgemisches führen. Wie wir früher schon sahen, verlaufen Reaktionen von meßbarer Geschwindigkeit bei relativ niederen Temperaturen in Gasgemischen zum wenigsten ganz vorherrschend an der Gefäßoberfläche (siehe Seite 478), also in einer sehr dünnen Schicht. Die in dieser dünnen Schicht durch die Reaktion entstehende Wärme wird deshalb sehr schnell durch Leitung und Strahlung an die Umgebung verloren gehen, ohne daß die Temperatur in den anstoßenden Gasmassen nennenswert gesteigert wird. Bei genügend hoher Temperatur aber wird die an der Gefäßwandung verlaufende Reaktion so schnell Wärme erzeugen, daß die anliegenden Gasmassen bis zu der Temperatur erhitzt werden, bei welcher in ihnen selbst, unabhängig von der Gefäßwandung, die Reaktion einsetzt. Diese „freie" Reaktion, wie man sie zum Unterschied von der Reaktion an der Gefäßwandung nennen kann, trägt nun ihrerseits auch noch zur Wärmebildung bei, wodurch die Temperatur schnell zu einer Höhe ansteigt, bei welcher die Reaktion mit nicht mehr zu verfolgender Geschwindigkeit verläuft, zur „Explosion" wird. Die Temperatur, bis zu welcher die Gasmasse erhitzt werden muß, damit die „freie", sich selbst steigernde und durch die ganze Gasmasse fortpflanzende Reaktion eintritt, nennt man die Entzündungs- oder Explosionstemperatur. Sie ist nicht zu verwechseln mit der ebenfalls oft als Explosionstemperatur bezeichneten Temperatur, welche durch die Explosion hervorgerufen wird. Versuche, diese Explosionstemperatur zu bestimmen, geben sehr schwankende Resultate[611], wie leicht zu verstehen. Knallgas explodiert in geschlossenen Glasgefäßen z. B. zwischen 530 und 606°.[612] Da verschiedene Glasflächen die Reaktion an ihrer Oberfläche ganz verschieden stark kata-

---

[610] V. Meyer und W. Raum, Ber. *29*, 2804 (1895).
[611] F. Freyer und V. Meyer, Z. f. phys. R. Chem. *11*, 35 (1893).
[612] V. Meyer und Krause, Lieb. Ann. *264*, 85.

lytisch beschleunigen, so wird bei gleichen Temperaturen der Gefäße und der Gasmassen doch die Temperatur an der Oberfläche eine ganz verschiedene, nicht zu messende sein, so daß scheinbar verschiedene Explosionstemperaturen zur Beobachtung gelangen. Aber nicht die gemessene Durchschnittstemperatur des ganzen Systems ist die wirkliche Explosionstemperatur, sondern die nicht zu messende Temperatur in der zunächst allein reagierenden Berührungsfläche zwischen Glas und Gas.

Mit dieser Vorstellung in Übereinstimmung ist auch die Tatsache, daß die Explosionstemperatur weit höher gefunden wird, wenn die Gasmasse nicht ruht, sondern an der Gefäßwandung vorbeiströmt. Dann wird eben die lokal entwickelte Wärme durch das strömende Gas mit fortgeführt und die lokale Temperatursteigerung fällt weniger hoch aus. Die Explosionstemperatur strömenden Knallgases liegt erst bei 650 bis 730°, also rund 120° höher als die des ruhenden Gases. Ebenso ist, wie leicht verständlich, auch der Druck (die Konzentration) oder die Beimengung fremder Gase von großem Einfluß auf die Entzündungstemperatur eines explosiven Gasgemisches.

Ganz ähnlich wie die Glaswandungen auf Knallgas bei erhöhter Temperatur, oberhalb 500°, wirken, wirken bessere Katalysatoren, z. B. Platinschwamm, schon auf Knallgas von Zimmertemperatur. Hier läßt sich recht gut beobachten, wie sich erst allmählich die lokal eng begrenzte höhere Temperatur entwickelt, bis schließlich die im übrigen kalt gebliebene ganze Gasmasse explodiert. Bringt man den Platinschwamm in das Gasgemisch und entfernt ihn sofort wieder, so findet man ihn, falls es sich nicht gerade um ein ganz frisches, sehr wirkungsvolles Präparat handelt, zwar angewärmt, aber die Gasmasse explodiert noch nicht; letzteres erfolgt erst, wenn der Katalysator eine bestimmte Zeit im Gasgemisch verweilte und sich so auf eine bestimmte Temperatur erhitzte. Es kann aber auch der Fall eintreten, daß der Katalysator überhaupt nicht wirkungsvoll genug ist, um eine Explosion herbeizuführen: er erwärmt sich zwar, weil an seiner Oberfläche fortwährend Wasser mit meßbarer Geschwindigkeit entsteht, aber die Wärmebildung bleibt doch geringer als der Wärmeverlust nach außen, so daß sich die Reaktion nicht selbst über ein gewisses Maß hinaus beschleunigt. Ein und derselbe Katalysator kann deshalb in Knallgas von Zimmertemperatur versagen, in mehr oder weniger vorgewärmtem Knallgas aber zur Explosion führen, weil in letzterem naturgemäß der Wärmeverlust nach außen wegen des kleineren Temperaturgefälles geringer ist. Von diesen Gesichtspunkten aus wird auch die Tatsache verständlich, daß elektrische Funken eine bestimmte Größe erreichen müssen, um Knallgas zur Explosion zu bringen.[613]

Man kann nun die Fälschung der Entzündungstemperatur durch katalytische Wirkung der Gefäßwände durch einen von NERNST angegebenen Kunstgriff umgehen.[614] Wird das Gasgemisch komprimiert, so wird die der geleisteten Arbeit entsprechende Wärme entwickelt. Wird der Vorgang adiabatisch, das heißt ohne Wärmedurchgang durch die umschließenden Wände, geleitet, so läßt sich aus der aufgewandten Arbeit die erzeugte Wärme, und aus dieser wieder die erreichte Temperatur leicht berechnen. Der Vorgang ist aber praktisch adiabatisch, wenn die

---

[613] EMICH, Monatshefte für Chemie *18*, 6 (1897).
[614] G. FALK, Journ. Amer. Chem. Ser. *28*, 1517 (1906).

Kompression sehr rasch geschieht. Auch läßt sich annehmen, daß bei sehr rascher Kompression bis zur Explosion katalytische Wirkungen der Gefäßwandungen wegen der Kürze der Zeit nicht zur Ausbildung gelangen. Man hat also nur den Kompressionsgrad zu ermitteln, welcher noch gerade Explosion veranlaßt, um die absolute Entzündungstemperatur zu bestimmen. Die so ermittelten Entzündungstemperaturen fallen denn auch bedeutend höher aus, als die Temperaturen, welche ohne Ausschaltung katalytischer Einflüsse gefunden wurden. Knallgas normaler Zusammensetzung explodiert, wenn es plötzlich von Atmosphärendruck und Zimmertemperatur auf 36,9 Atmosphären komprimiert wird. Dies ergibt eine Entzündungstemperatur von 819°, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß diese dem Drucke von rund 37 Atmosphären entspricht. Auch bei dem altehrwürdigen „pneumatischen Feuerzeuge" Du Montiers' war eine minimale Kompression der Luft erforderlich, um den Zunder zum Glimmen zu bringen.

331. Explosionswellen. Die soeben kurz besprochene Methode, Entzündungstemperaturen durch adiabatische Kompression zu bestimmen, führt unmittelbar dazu, gewisse Explosionen von ganz anderen Gesichtspunkten aus, als den bisher benutzten, anzusehen. Wir nahmen an, daß zur Herbeiführung der Explosion eines explosiven Gasgemisches letzteres an einer Stelle bis zur Entzündungstemperatur erhitzt werden müsse, daß hier die Reaktion einsetze, deren Wärmeentwicklung die nächstangrenzenden Schichten bis zur Reaktion erwärme u. s. f. Eine solche chemische Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Wärmeleitung gegründete und von ihnen abhängige Reaktion wird im allgemeinen nicht allzuschnell fortschreiten können, vielleicht mehrere Meter in der Sekunde. Es kann aber auch eine sehr starke durch noch zu besprechende Umstände erzeugte Kompressionswelle durch die Gasmasse fortschreiten, und die durch diese Kompression erzeugte Temperatursteigerung kann die chemische Reaktion, die Explosion, veranlassen. Die Explosion wird sich also als „Explosionswelle" fortpflanzen, und zwar mit größerer Geschwindigkeit als die Schallwelle; denn in der komprimierten Schicht der an sich mit Schallgeschwindigkeit sich fortpflanzenden Kompressionswelle entsteht infolge der Reaktionswärme ein neuer Druck, der zum Eigendruck der Kompressionswelle hinzukommend die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der letzteren nach den Gesetzen der Wellentheorie steigern muß. Die Geschwindigkeit von Explosionswellen ist denn auch tatsächlich bis zum Doppelten größer als die von Schallwellen gefunden worden.[615] Es liegt auf der Hand, daß derartige als Explosionswelle verlaufende Explosionen weit heftigere Wirkungen hervorrufen müssen als die der zuerst besprochenen Art, weil die Wirkung auf eine außerordentlich kurze Zeit zusammengedrängt ist, also Energieverluste durch Wärmestrahlung und Leitung auf ein Minimum beschränkt sind.

Es ist nun zunächst die Frage aufzuwerfen, wie solche Explosionswellen entstehen können. Es sei ein zu rascher Reaktion befähigtes Gasgemisch in einer sehr langen Röhre vorhanden. An einem Ende werde das Gemisch bis zur Temperatur der lebhaften Reaktion erhitzt.

---

[615] Berthelot, Compt. Rend. *93*, 18 (1881); Dixon, Ber. *38*, 2419 (1905).

Die Reaktionswärme erhitzt durch Leitung die angrenzende Gasmasse, auf die außerdem die erste sich durch die Reaktionswärme ausdehnende Gasmasse einen Druck ausübt, so daß auch noch Kompressionswärme auftritt. In dieser komprimierten und erhitzten Gasmasse wird die Reaktion um so lebhafter einsetzen, als sie ja in dem konzentrierten Gase an sich schon schneller verläuft. Diese zweite in Reaktion getretene Gasschicht wird nun eine gleiche, aber noch gesteigerte Wirkung auf eine dritte Schicht ausüben, u. s. f. So muß eine immer mehr gesteigerte Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktion zur Beobachtung gelangen, die aber immer noch relativ gering ist, da die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung immer noch eine Rolle spielt. Durch die ständige Steigerung der Wirkungen wird dann schließlich ein Punkt erreicht, in welchem die durch die gesteigerte Kompression hervorgerufene Erhitzung genügt, das Gasgemisch auf die Entzündungstemperatur zu erwärmen. Die Reaktion ist nun von der Wärmeleitung unabhängig geworden, sie schreitet als Explosionswelle fast momentan durch die ganze Gasmasse fort.

Es läßt sich denken, daß auch durch rein mechanische Vorgänge Explosionswellen erzeugt werden können. So dürfte z. B. in einem explosiven Gasgemisch, in das ein Geschoß unseres Infanteriegewehres eindringt, sofort eine Explosionswelle entstehen. Wie Momentphotographien solcher Geschosse, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 800 m durch die Luft fliegen, zeigen[616], liegt vor der Geschoßspitze eine dicke Schicht sehr stark komprimierter und dadurch hoch erhitzter Luft. In explosiven Gasen dürfte die Kompression als Explosionswelle fortschreiten, da die Geschwindigkeit des Geschosses sogar größer ist als die der Kompressionswelle in gewöhnlicher atmosphärischer Luft.

Sehr viele Tatsachen sprechen nun dafür, daß sich flüssige und feste Explosivstoffe in vieler Hinsicht ebenso verhalten wie der Explosion fähige Gase und Gasgemische. Ebenso wie letztere je nach den Bedingungen[617] entweder ruhig abbrennen oder aber heftig explodieren, pflegen auch Dynamit, Schießbaumwolle und dergl. sich sehr verschieden zu verhalten. Dynamit kann sich je nach der Art der Zündung ruhig und ohne Flamme zersetzen, oder lebhaft und mit Flamme verbrennen, oder schließlich explodieren, bald mäßig stark, bald mit verheerender Heftigkeit. Lockere Schießbaumwolle kann man in größeren Mengen ohne jede Gefahr auf der flachen Hand mit dem Streichholz abbrennen, wird sie aber von der Explosionswelle getroffen, die von explodierendem Knallquecksilber ausgeht, so explodiert sie ebenfalls mit äußerster, zerstörender Heftigkeit. Die Stoffe, deren man sich, wie des Knallquecksilbers, in der Praxis bedient, um die primären, zur Zündung der Explosionskörper dienenden Explosionswellen hervorzurufen, nennt man „Detonatoren". Die Empfindlichkeit oder Sensibilität der Explosivstoffe ist außerordentlich verschieden, in weitgehendem Grade von der mechanischen Beschaffenheit und Aufbereitung abhängig. Jodstickstoff z. B explodiert oft schon, wenn er von den Schallwellen getroffen wird, die von einer Violinsaite ausgehen. Dynamitpatronen explodieren

[616] Der Verfasser sah derartige von Mach angefertigte Photographien im physikalischen Institute der Universität Prag.

[617] Über diese Bedingungen siehe besonders den hochinteressanten Vortrag von H. B. Dixon, Ber. *38*, 2419—2447 (1905), in welchem sich auch Photographien der Explosionswellen finden.

noch nicht, wenn die Zündkapsel bis zu 0,2 g Knallquecksilber enthält. Erst 1 g des letzteren ruft eine genügende Explosionswelle mit Sicherheit hervor. Dabei ist es auch von Wichtigkeit, wie der Detonator zur Detonation gebracht wird. Freiliegendes Knallquecksilber wirkt verhältnismäßig schwach, stärker in einer Papier- oder Stanniolkapsel, am stärksten in einer Kapsel aus festem Kupferblech. All diese Erscheinungen sind leicht verständlich an der Hand der Ausführungen, die weiter oben über die Ausbildung von Explosionswellen gemacht worden sind. Ebenso die Tatsache, daß Schießbaumwolle durch eine Streichholzflamme ruhig verbrennt, wenn sie frei auf dem Tische liegt, aber explodiert, wenn ein Blatt Papier lose daraufgelegt wird; daß kleine Mengen ruhig abbrennen, daß sich aber bei großen Mengen die anfängliche ruhige Verbrennung leicht zur Explosion auswächst. Sehr starke Explosionswellen pflanzen sich auch durch Umhüllungen hindurch fort, auch können sie genau wie Schallwellen durch Hohlspiegel in ihrer Wirkung verstärkt werden.

Die Wirksamkeit der Explosivstoffe hängt von der Geschwindigkeit der Explosion, der entwickelten Gasmenge und der Reaktionstemperatur ab. In der Praxis unterscheidet man impulsive, brisante und fulminante Sprengstoffe. Erstere explodieren verhältnismäßig langsam, so daß die sich allmählich entwickelnden Gase durch allmählich gesteigerten Druck geeignet sind, Geschosse zu schleudern oder Gesteine, Erdmassen auseinanderzutreiben. Hierher gehören die verschiedenen Sorten Schieß- und Sprengpulver, bei welchen man durch die mechanische Aufbereitung, wie körnen und gelatinieren, die Wirkung weitgehend modifizieren kann (Sprengpulver, Büchsenpulver, Jagdpulver, Geschützpulver u. s. w.) Die brisanten Explosivstoffe verbrennen sehr viel heftiger, sie wirken stark zerstörend auf die Umgebung, da diese nicht Zeit hat, dem äußerst starken, stoßartig auftretenden Drucke auszuweichen. Noch fürchterlicher in ihrer Wirkung sind die durch geringe Anlässe explodierenden fulminanten Explosivstoffe, die nur als Detonatoren Verwendung finden, da Benutzung in größeren Mengen viel zu gefährlich wäre. Zwischen diesen drei Gruppen der Explosivstoffe sind natürlich alle Übergänge vorhanden.

Wie schon erwähnt und leicht zu verstehen, ist die Wirksamkeit eines Sprengstoffes nicht nur von der Art der Explosion abhängig, sondern auch von der relativen Gas- und Wärmeentwicklung. So entwickelt 1 g Nitroglyzerin 713 ccm Gas und 1459 Kalorien, 1 g Schießbaumwolle 859 ccm Gas und 1010 Kalorien. Das Gasvolum ist auf Normalbedingungen (0° und 76 cm Druck) reduziert. Diese Stoffe würden, wenn sie in einem Raume, den sie ganz ausfüllen, explodierten, einen Druck von etwa 10000 kg auf den Quadratzentimeter ausüben, also rund 10000 Atmosphären.

Man hat auch das Fortschreiten von Explosionswellen messend verfolgt.[618] Es ergab sich, daß für explosive Gase oder Gasgemische die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Explosionswelle ganz charakteristische Konstanten sind, unabhängig vom Druck, vom Material und Durchmesser der Röhren. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (m in sek.) wurde z. B. gefunden für $2H_2 + O_2$ zu 2810, für $H_2 + Cl_2$ zu 1730, für Methan $CH_4 + 2O_2$ zu 2287 u. s. w. Bei Flüssigkeiten und festen Körpern

[618] Berthelot, Compt. Rend. *93*, 18 (1881); *112*, 16 (1891).

macht sich das Röhrenmaterial, die Festigkeit der Ladung u. s. w. stark bemerkbar. Je fester die Röhre und je fester die Ladung war, um so größer fiel im allgemeinen die Geschwindigkeit aus. Es wurde gefunden für Methylnitrat in Kautschuk 1616, in Glas 1890, in Stahl 2100: für Dynamit 2500; für Schießbaumwolle 5400; für Nitromannit 7700.

332. Dissoziation des Kohlendioxydes. Von ebenso großer theoretischer und praktischer Bedeutung wie die Kenntnis der Dissoziation des Wassers ist die der Dissoziation des Kohlendioxydes, da diese beiden Stoffe als Verbrennungsprodukte fast aller Brennmaterialien und Explosivstoffe auftreten und deshalb eine große Rolle spielen bei zahllosen chemischen Reaktionen, deren sich die Technik bedient. In Hochöfen, Röstöfen, Puddelöfen, Schmelzöfen, in der Bunsenflamme und in Explosionsmotoren spielen die Dissoziation des Wasserdampfes und des Kohlendioxydes eine gewisse, oft allerdings sehr überschätzte Rolle. Wenn übrigens die Dissoziation der reinen Gase unter den in Betracht kommenden Verhältnissen meist schon recht gering ist, so wird sie in der Praxis noch geringer durch den Umstand, daß stets eines der Dissoziationsprodukte im Überschuß vorhanden sein wird, so daß die Dissoziation zurückgedrängt wird entsprechend den Gesetzen der Massenwirkung.

Der Betrag der Dissoziation des reinen Kohlendioxydes, die nach dem Schema

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2$$

vor sich geht, kann aus der folgenden Zusammenstellung ersehen werden[619]:

Dissoziationsgrad des Kohlendioxydes in Prozenten:

T	10 Atm.	1 Atm.	0,1 Atm.	0,01 Atm.
1000°	0,00000731	0,0000158	0,000034	0,0000731
1500°	0,0188	0,0406	0,0872	0,188
2000°	0,818	1,77	3,73	7,88
2500°	7,08	15,8	30,7	53,0.

Auch hier sind die Temperaturen unter T in absoluter Zählung angegeben, die übrigen Zahlen geben den Betrag der Dissoziation unter den übergeschriebenen Teildrucken des Kohlendioxydes in Prozenten an. Die Änderung des Druckes verschiebt hier die Dissoziation im gleichen Grade wie bei dem Wasserdampf. Der Einfluß der Temperatur aber ist ein viel größerer. Während bei 1000° das Kohlendioxyd nur etwa halb so stark dissoziiert ist als der Wasserdampf, ist bei 2500° ersteres etwa 3½mal so weitgehend zerfallen als letzterer.

333. Fortsetzung. Die Dissoziation von Estern tertiärer Alkohole. *B* Die Ester tertiärer Alkohole zerfallen beim Erhitzen langsam bis zu bestimmten Gleichgewichten in freie Säuren neben den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen. So gibt das tertiäre Amyldichloracetat Dichloressigsäure und Trimethyläthylen nach der Gleichung

$$C_5H_{11}\cdot CO_2CHCl_2 \rightleftarrows C_5H_{10} + HCO_2CHCl_2.$$

[619] Aus Nernst, Lehrbuch, 5. Aufl., S. 680 (1907).

Dieser Vorgang ist sehr eingehend untersucht worden[620], und an den Resultaten wurde das Massenwirkungsgesetz weitgehend bestätigt gefunden, weshalb dieses Beispiel hier etwas ausführlicher besprochen werden soll.

In der üblichen Bezeichnungsweise muß wieder $\frac{b_1 \cdot b_2}{a} = K$ sein. Werden für die Reaktion immer auf 1 Mol Dichloressigsäure B-Mole Trimethyläthylen in Reaktion gebracht, und sind nach Eintritt des Gleichgewichtes x Mole des Esters entstanden, so ist, wenn das Volum des Reaktionsgemisches v ist, $b_1 = \frac{B - x}{v}$; $b_2 = \frac{1 - x}{v}$ und $a = \frac{x}{v}$. Folglich muß sein

$$\frac{(B - x) \cdot (1 - x)}{x \cdot v} = K.$$

Diese Forderung wurde beim Erhitzen wechselnder Mischungen von Trimethyläthylen mit Dichloressigsäure auf 100° bis zum Gleichgewicht bestätigt gefunden, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Dissoziation des Amyldichloracetates bei 100°.

B	v	x gef.	K	x ber.
1,05	215	0,455	0,00331	0,450
1,30	245	0,480	0,00364	0,491
2,61	401	0,615	0,00312	0,595
3,27	479	0,580	0,00407	0,618
4,45	640	0,628	0,00354	0,640
5,70	769	0,629	0,00389	0,658
5,91	794	0,658	0,00344	0,660
7,30	959	0,650	0,00373	0,670
8,03	1046	0,682	0,00328	0,673
8,16	1062	0,669	0,00349	0,674
11,33	1439	0,688	0,00335	0,684
13,80	1734	0,700	0,00324	0,689
15,36	1829	0,703	0,00339	0,697
			Mittel: 0,00342.	

Die für K berechneten Werte schwanken regellos um den Mittelwert 0,00342. Berechnet man mit diesem Mittelwerte die für x nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwartenden Zahlen, so stimmen sie, wie der Vergleich der Rubriken x gef. und x ber. zeigt, recht befriedigend überein.

Es mag zunächst befremdlich erscheinen, daß hier die „Massenwirkung" so wenig in Erscheinung tritt. Denn bei der ersten Mischung, bei welcher Kohlenwasserstoff und Säure in fast äquivalentem Verhältnis angewandt wurden, also nur ein sehr geringer Überschuß des ersteren vorhanden war, sind etwa 45 % des Esters gebildet worden. In der letzten Mischung ist der Überschuß 300mal so groß, und doch steigt die Estermenge nur auf 70 %. Ist erst ein gewisser Amylenüberschuß zugegen, so wirkt eine Verdoppelung dieses Überschusses nur wenig ein. Eine noch größere Vermehrung der Amylenmenge bleibt fast ohne Wirkung, und eine unendlich große Menge von Amylen könnte die

[620] D. Konowalow, Z. f. physik. Chem. *1*, 63—67 (1887); *2*, 6—12 (1888); W. Nernst und C. Hohmann, Z. f. physik. Chem. *11*, 352—390 (1893).

Menge des Esters nur noch unwesentlich erhöhen, keinesfalls die Reaktion praktisch vollständig machen. Führt man die Rechnung für unendlich großen Überschuß von Amylen aus, so ergibt sich für x ber. der Wert 0,711. Die maximale Ausbeute an Ester im Gleichgewichtsgemisch unter den gewählten Versuchsbedingungen ist also 71,1% oder nur wenig höher als im letzten Versuch der obigen Tabelle.

Die Ursache dieser Erscheinung ist aber leicht verständlich. Wir haben ja gesehen, daß außer bei unimolekularen Reaktionen nicht die Menge der Stoffe, sondern ihre Konzentration für die Geschwindigkeit der Reaktion maßgebend ist. Das gleiche gilt dann natürlich für den Zustand der Gleichheit von Reaktions- und Gegenreaktionsgeschwindigkeit, d. h. für das chemische Gleichgewicht. Das Massenwirkungsgesetz, wie man die den Erscheinungen der chemischen Mechanik zugrundeliegende Gesetzmäßigkeit genannt hat (s. weiter unten), trägt diesen seinen Namen eigentlich zu Unrecht. Denn es hat ja mit den Massen an sich nichts zu tun, sondern gilt für die „wirksamen Massen" d. h. Konzentrationen der an einer Reaktion beteiligten Stoffe. Eine praktisch vollständige Esterbildung könnte man daher in unserem Beispiele nur für den Fall erwarten, daß entsprechend der Vermehrung der Menge des Amylens auch seine Konzentration erhöht würde. Das ist aber nicht der Fall. Denn es handelt sich hier im Gegensatze zu den in den vorhergehenden Kapiteln besprochenen Fällen zwar auch um Gleichgewichte im homogenen System, jedoch nicht um eine gasförmige, sondern um eine flüssige Phase. Die Erhitzung des Reaktionsgemisches wurde nämlich in zugeschmolzenen Röhren, und zwar so vorgenommen, daß die Menge des sich bildenden Dampfes außer Berechnung bleiben kann. Auf diese Eigentümlichkeit des hier vorliegenden Gleichgewichtssystems war oben noch nicht hingewiesen worden, und nur unter Nichtbeachtung dieser Verhältnisse würden wir zunächst an eine Abweichung vom Massenwirkungsgesetze denken können.

Die maximale Konzentration, die das Amylen bei gleichen angewandten Mengen von Säure erreichen kann, ist die des reinen Kohlenwasserstoffs, d. h. einer unendlich verdünnten Lösung von Dichloressigsäure in Amylen. Dann ist die Konzentration des Amylens, da das Molvolum bei 100° gleich 119,1 ccm ist,

$$\frac{B}{v} = \frac{n\ \text{Mole}}{n \cdot 119{,}1\ \text{ccm}} = \frac{1}{119{,}1}\ \frac{\text{Mole}}{\text{ccm}},$$

wobei n eine sehr große Zahl (praktisch $= \infty$) bedeuten soll.

Somit geht die Gleichgewichtsgleichung $\frac{(B-x)\cdot(1-x)}{x \cdot v} = K$, weil neben dem sehr großen B das x als Subtrahend zu vernachlässigen ist, über in $\frac{B}{v} \cdot \frac{1-x}{x} = K$ oder $\frac{1-x}{x} = 119{,}1 \cdot K$.

Hieraus folgt aber $x = 0{,}711$, wie oben angegeben.

334. Fortsetzung: Zwei Bestandteile, eine flüssige Phase, Gegenwart eines an der Reaktion nicht direkt beteiligten Lösungsmittels. Wie im vorigen Kapitel gezeigt worden ist, bewährte sich das Massenwirkungsgesetz auch bei einem Systeme, dessen eine Komponente (Amylen) sich im Zustande einer z. T. nur wenig verdünnten Flüssigkeit befindet, durchweg. Es ist nun von wesentlichem Interesse,

zuzusehen, ob in derartigen Systemen das Gleichgewicht — ceteris paribus — durch noch weitergehende Veränderung der Konzentrationen, und zwar bezüglich beider Bestandteile, beeinflußt wird. Um die Konzentrationen beider wesentlich zu verringern (eine Vergrößerung kommt für das Amylen im vorigen Beispiele, wie schon erörtert, nicht in Frage), kann man zwei verschiedene Mittel wählen. Einmal kann man die Bestandteile, soweit das praktisch durchführbar ist, in Form ungesättigter Dämpfe anwenden; damit kommen wir aber wieder auf die Gasgleichgewichte zurück, und es bleibt nur die Frage offen, ob letztere sich bei denselben Bestandteilen von denen im Flüssigkeitszustande prinzipiell unterscheiden. Hierauf soll jedoch erst weiter unten eingegangen werden. Die zweite Möglichkeit ist die Auflösung der Gleichgewichtskomponenten in einem „indifferenten" Lösungsmittel. Dieses muß, worauf sich das „indifferent" bezieht, bei der Reaktion selbst unbeteiligt sein; denn sonst hätten wir ja einen aktiven Bestandteil mehr und dementsprechend ein wahres Gleichgewicht der nächsthöheren Ordnung. Das Lösungsmittel darf also nur in dem Sinne verdünnend wirken, wie ein indifferentes Gas auf ein gasförmiges Gleichgewichtssystem (Stickstoff, einem Gleichgewichtsgemisch von N_2O_4 und NO_2 beigefügt). Ob das in allen Fällen wirklich zutreffen muß, in denen eine direkte Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion ausgeschlossen erscheint, wird sich sogleich zeigen. Ein geeignetes Beispiel gibt wieder die Esterbildung aus Amylen und Säure ab.

Für das Gleichgewicht von Amylen, Trichloressigsäure und Ester wurde bei 100° gefunden[621]

$$\frac{(B-x)\cdot(1-x)}{x\cdot v} = K = 0{,}00121.$$

Die Buchstaben bedeuten hier genau dasselbe, wie oben im Falle des Gleichgewichts zwischen Amylen und Dichloressigsäure.

Der K-Wert ist allerdings weniger gut konstant, als beim letzten Beispiele. Er zeigt ein deutliches Sinken bei größeren Amylenüberschüssen, was vermutlich auf einer unbekannten Nebenreaktion (Verunreinigungen?) beruht.

Dieselbe Reaktion wurde dann auch in Gegenwart von Lösungsmitteln untersucht. Bei Anwendung von Benzol ergaben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte.[622]

Dissoziation des Amylentrichloracetats bei 100° in Benzol.

B	v	x	K	K′	γ_1	γ_2	K″
0,481	1530	0,181	0,000887	0,00147	0,092	0,85	0,0000694
0,963	2040	0,298	0,000767	0,00171	0,112	0,79	0,0000679
0,481	3963	0,135	0,000559	0,00143	0,139	0,92	0,0000715
0,963	6905	0,197	0,000452	0,00176	0,185	0,91	0,0000761

Die Bedeutung der ersten vier Spalten der Tabelle ist genau dieselbe wie im vorigen Beispiel. Die K-Werte sind also auch hier aus der Gleichung $\frac{(B-x)\cdot(1-x)}{x\cdot v} = K$ abgeleitet.

[621] W. Nernst und C. Hohmann, Z. f. physik. Chem. *11*, 358; 380; 385 (1893).
[622] Diese sind nur eine Auswahl aus der viel größeren Anzahl von Versuchsdaten.

Es fällt sofort auf, daß die Werte der vierten Spalte einmal nicht entfernt konstant sind, vielmehr einen ausgesprochenen „Gang" zeigen, sodann aber auch von dem Werte der Konstante bei Abwesenheit von Benzol ($K = 0{,}00121$) erheblich abweichen. Das sieht nach einer Beeinflussung der Reaktion durch das als indifferent angenommene Lösungsmittel aus. Wenngleich nun von einer Beteiligung des letzteren an der Reaktion im eigentlichen Sinne nicht gesprochen werden kann, so besteht ein Einfluß doch insofern, als das Reaktionsschema eine Änderung erfährt.

Die Gleichgewichtskonstante ist bisher unter der Annahme berechnet worden, daß die Reaktion im Sinne der Gleichung

$$\text{Am (Amylen)} + \text{Ac (Säure)} \rightleftarrows \text{E (Ester)}$$

verläuft. Diese Annahme trifft offenbar für Abwesenheit von Lösungsmitteln zu, wie die alsdann zu beobachtende Konstanz der K-Werte erweist. Nun haben aber Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode gezeigt, daß Trichloressigsäure in Benzol vorwiegend in Form von Doppelmolekeln gelöst ist, während Amylen eine nur geringe Polymerisation in demselben Lösungsmittel erkennen läßt. Wir müssen diesen Verhältnissen Rechnung tragen, indem wir das Reaktionsschema für Benzollösung umformen in:

$$2\,\text{Am} + (\text{Ac})_2 \rightleftarrows 2\,\text{E}.$$

Daraus resultiert aber auch eine veränderte Gleichgewichtsbedingung, nämlich:

$$\frac{(B-x)^2 \cdot (1-x)}{x^2 \cdot v} = K'.$$

Wir werden also nicht für K, sondern für K' Konstanz zu erwarten haben, wenn das Auftreten von Doppelmolekeln der Säure den Reaktionsverlauf in dem angegebenen Sinne beeinflußt. In der Tat zeigen die in dieser Weise berechneten K'-Werte $\left(K' = K \cdot \frac{B-x}{x}\right)$, die in der fünften Spalte der Tabelle eingetragen sind, genügende Konstanz.

Auch K' fällt mit dem K der Reaktion ohne Lösungsmittel nicht zusammen. Das ist aber auch gar nicht zu erwarten, da es sich ja um zwei Reaktionen handelt, die zwar zum gleichen Reaktionsprodukt führen, aber nicht von den gleichen Reagentien ausgehen[623] und darum verschiedene Wege einschlagen. In dem Gleichgewichtsausdruck für die zweite Reaktion ist daher noch das Polymerisationsgleichgewicht der Säure (in der Benzollösung) mit enthalten.

Kann man aber letzteres auswerten und so die Konzentration der Einzelmolekeln der Säure in Benzollösung bestimmen, so läßt sich daraus eine Gleichgewichtskonstante berechnen, die mit derjenigen der ersten Reaktion verglichen werden kann.

Die Grundlagen für eine solche Rechnung liefert wiederum die Bestimmung des Molekulargewichts der Säure in Benzol. Die erhaltenen Werte sind nicht genau das doppelte des erwarteten einfachsten Molekulargewichts, sondern etwas kleiner und von der Verdünnung abhängig. Aus dem gefundenen Molekulargewicht läßt sich in bekannter Weise

[623] Wir rechnen hier das Monomere und das Polymere gewissermaßen als verschiedene Substanzen.

der Grad der Polymerisation und damit der Gehalt an einfachen und an Doppelmolekeln bei jeder Verdünnung, oder schließlich allgemein das Polymerisationsgleichgewicht, bestimmen. Sei γ_1 der Spaltungsgrad der Doppelmolekeln in einfache, so ist die Konzentration der letzteren bei Anwendung der früheren Bezeichnung $= \frac{\gamma_1 \cdot (1-x)}{v}$.

Sodann erwies sich, wie oben schon erwähnt, auch das Amylen, wenn auch nur in geringem Grade, als polymerisiert, was aus einer gewissen Abweichung des gefundenen Molekulargewichts nach oben zu hervorgeht. Auch hier findet man in entsprechender Weise den Spaltungsgrad in Einzelmolekeln (γ_2). Die Konzentration des monomolekularen Amylens wird dann $= \frac{\gamma_2 \cdot (B-x)}{v}$ zu setzen sein.

Die Werte für γ_1 und γ_2 finden sich in den nächsten beiden Spalten der Tabelle (auf S. 578).

Auf dieser Grundlage kann man nun die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$Am + Ac \rightleftarrows E$$

auch für die Benzollösung berechnen.

Es gilt jetzt:

$$\frac{\gamma_2 \cdot (B-x) \cdot \gamma_1 \cdot (1-x)}{x \cdot v} = K'' = K \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2.$$

Die erhaltenen Werte von K″ gibt die letzte Spalte der Tabelle. Die Konstanz ist, wie man sieht, befriedigend.

Auffallend ist dagegen, daß K″ von ganz anderer Größenordnung ist, als das bei Abwesenheit von Lösungsmitteln gefundene K (0,00121). Mit der Änderung des Reaktionsschemas infolge von Polymerisation hängt diese Abweichung nicht mehr zusammen; denn wir haben ja diesen Einfluß durch Einführung des Polymerisationsgleichgewichtes eliminiert. Wir haben hier vielmehr die Tatsache vor uns, daß das Reaktionsgleichgewicht durch die Gegenwart eines an der Reaktion selbst unbeteiligten Lösungsmittels verschoben worden ist.

Aus dem vorstehend besprochenen Beispiel ersehen wir also, daß auch ein „indifferentes" Lösungsmittel eine Reaktion in entscheidender Weise beeinflussen kann. Dies kann geschehen

1. durch Änderung der Molekulargröße der Reagentien und daraus folgende Änderung des Reaktionsmechanismus; abgesehen davon
2. durch typische Verschiebung des Gleichgewichtes, kenntlich an der Veränderung der Gleichgewichtskonstante für die unveränderte Grundreaktion (nach Auswertung des Polymerisations[etc.]-Gleichgewichts).

335. Allgemeines über den Einfluß „indifferenter" Lösungsmittel auf das Gleichgewicht. Es muß zunächst rätselhaft erscheinen, daß ein unbeteiligter Stoff, wie in unserem Falle das „indifferente" Benzol, das Reaktionsgleichgewicht in so ausgesprochener Weise beeinflussen soll. Noch auffallender ist vielleicht die weitere, von denselben Autoren gemachte Beobachtung, daß Äthyläther, als Lösungsmittel gewählt, das Gleichgewicht so weit nach der Seite des Systems Amylen +

Säure verschiebt, daß hier eine Esterbildung praktisch ausbleibt bzw. fertig gebildeter Ester (Trichloracetat) praktisch vollständig gespalten wird. Die Verhältnisse liegen hier also gerade umgekehrt wie in Benzollösung, wo das Gleichgewicht weiter nach der Esterseite zu verschoben erscheint, als in reinem Amylen.

Diese Erscheinung verliert jedoch alles Auffallende, wenn man sie in Parallele stellt mit der Beeinflussung anderer Gleichgewichtszustände durch die Natur des Lösungsmittels. Solche Fälle sind bereits oben an zwei Stellen besprochen worden. Einmal handelte es sich dabei um die Ionisation von Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln und ihren Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante (S. 135 u. ff.), sodann um die Molekulargröße gelöster Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln (S. 280 u. ff.). Der letztere Fall ist besonders geeignet, das Verständnis des oben besprochenen Phänomens zu erleichtern. Denn auch dort haben wir ja zweifellos einen Einfluß des Lösungsmittels auf ein echtes, chemisches Gleichgewicht, das der Polymerisation. In manchen Lösungsmitteln (hierzu gehört gerade auch der Äther) ist das Polymerisationsgleichgewicht (für organische Säuren) so weit nach der Monomerenseite verschoben, daß der gelöste Stoff praktisch monomolekular erscheint; in anderen wieder (Benzol!) ist deutliche Polymerisation, sogar bis zu noch höheren Komplexen als Doppelmolekeln, zu beobachten. Dazwischen finden sich alle möglichen Abstufungen. Wir haben also dem Sinne nach den gleichen Unterschied zwischen den beiden Lösungsmitteln Äther und Benzol hinsichtlich der Bildung von Komplexen aus gleichen Molekeln wie hinsichtlich der Bildung von Ester aus Kohlenwasserstoff und Säure: Begünstigung der Zerfallsreaktion beim Äther, Konservierung des größeren Komplexes beim Benzol. So verliert mit der Anlehnung an bereits Bekanntes das oben besprochene Phänomen den Charakter des Auffälligen. Denn in beiden Fällen erstreckt sich der Einfluß auf chemische Gleichgewichte. Für die Erklärung dieser Art von Beeinflussung ist dadurch freilich noch nicht viel gewonnen; denn der für die Ionenspaltung geltende plausible Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante ist hier nicht ohne weiteres zu vermuten. Und doch scheint auch hier, wenn auch in groben Zügen, ein ähnlicher Parallelismus zu bestehen. Vom Standpunkte der neueren elektrochemischen bzw. elektrodynamischen Vorstellungen von den Valenzbetätigungen müßte sogar die Annahme einer engen Beziehung zwischen den Gleichgewichten der Elektronen und den Gleichgewichtszuständen im gewöhnlichen chemischen Sinne wesentlich an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Davon wird noch in einem späteren Abschnitte zu sprechen sein.

Nach dem eben Gesagten werden wir nun aber auch gar nicht mehr erwarten dürfen, daß in flüssigen Systemen die aus Gasgleichgewichten abgeleiteten Gleichgewichtsverhältnisse herrschen. Vielmehr werden gegenüber dem Dampfgleichgewichte die individuellen physikochemischen Eigentümlichkeiten flüssiger Lösungsmittel in Erscheinung treten und ihren Einfluß auf die Lage der Gleichgewichte in dem oben angedeuteten Sinne geltend machen. Es kommt also für die Gleichgewichtslage nicht allein auf die Konzentration der Gleichgewichtsbestandteile, sondern sehr wesentlich auch auf die Gegenwart fremder, an der Reaktion selbst nicht beteiligter d. h. indifferenter Stoffe an, deren Eigenschaften das Gleichgewicht mitbestimmen.

So lieferte z. B. die Untersuchung des Gleichgewichts zwischen NO_2 und N_2O_4 in verschiedenen flüssigen Lösungsmitteln[624] das Ergebnis, daß in jedem einzelnen Falle die Forderungen des Massenwirkungsgesetzes für das Reaktionsschema

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

erfüllt sind, daß aber bei überall gleicher Konzentration und Temperatur die Gleichgewichtskonstante und damit die Lage des Gleichgewichts eine Funktion der Natur des Lösungsmittels ist. Im Gaszustande herrscht die stärkste Dissoziation; demgegenüber befördern hier alle untersuchten flüssigen Lösungsmittel, und zwar verschieden stark, die Entstehung des Polymeren.

336. Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion. Bildung von Hydraten in wässeriger Lösung. Man kann im Falle der Reaktion zwischen Amylen und Säure bei Abwesenheit eines indifferenten Lösungsmittels das Amylen selbst, namentlich wenn in großem Überschusse vorhanden, als Lösungsmittel für die Säure betrachten, und zwar als Lösungsmittel, das selbst an der Reaktion beteiligt ist. Es könnte scheinen, daß diese Auffassung nichts wesentlich Neues und Brauchbares bringt. Es ergeben sich aber doch hieraus einige wichtige Folgerungen.

Wir wir eben sahen, war die Gleichgewichtslage der Esterbildung (Dichloracetat) bei großen Überschüssen von Amylen praktisch konstant; es waren bei 14fachem Überschuß 70% der Säure in Ester umgewandelt, während sich für unendlich große Überschüsse an Amylen etwa 71% Esterifikation berechnen. Mann kann das auch so ausdrücken, daß in genügend verdünnter Lösung von Säure in Amylen überall der gleiche Prozentsatz der ersteren mit dem Lösungsmittel in Reaktion getreten ist. Eine Reaktion zwischen Gelöstem und Lösungsmittel wird nun in vielen Fällen als „Solvatbildung" (Solvatation) bezeichnet, wobei allerdings gewöhnlich unter „Solvat" eine sogenannte „Molekularverbindung" verstanden wird. Eine prinzipielle Unterscheidung zwischen letzteren und gewöhnlichen chemischen Verbindungen ist aber nicht durchführbar, wenngleich zur Erklärung solcher Bindungsmöglichkeiten eine andere Klasse von Valenzbetätigungen herangezogen wird. Denn es finden sich hier die mannigfachsten Übergänge. Jedenfalls ist die chemische Mechanik der Solvatation genau die gleiche, wie in unserem Falle, und wir können den allgemeinen Satz aussprechen:

Tritt ein gelöster Stoff mit dem Lösungsmittel in Reaktion (Solvatbildung), so nähert sich mit zunehmender Verdünnung der solvatisierte Anteil des Gelösten asymptotisch einem konstanten Maximalwert. In genügend verdünnter Lösung ist daher der gelöste Stoff zu einem praktisch konstanten Bruchteile solvatisiert.

Diese Folgerung ist besonders für Lösungen in dem gebräuchlichsten Lösungsmittel, dem Wasser, von Wichtigkeit. In jüngerer Zeit haben sich die Anzeichen vermehrt, daß, wie in anderen Lösungsmitteln, auch in wässeriger Lösung vielfach eine Addition des Lösungsmittels an das

[624] J. T. Cundall, Journ. Chem. Soc. *1891*, 1076; *1895*, 794. W. Ostwald, ebenda *1892*, 242. Vgl. auch Z. f. physik. Chem. *9*, 640 (1892); *19*, 174 (1896).

Gelöste erfolgt. Derartige Reaktionen finden vielleicht in viel größerem Umfange statt, als bisher noch angenommen wird. Ihr direkter Nachweis ist vielfach äußerst schwierig, da, wie sich noch zeigen wird, die Eigentümlichkeiten solcher Gleichgewichte ihm recht ungünstig sind. Die quantitative Feststellung der Gleichgewichtslage ist noch in keinem Falle möglich gewesen.

Hydratation wird manchmal schon durch die Eigenschaften der Lösung selbst erwiesen. Ohne sie wäre z. B. die saure Reaktion wässeriger Kohlendioxydlösungen und die alkalische derjenigen des Ammoniaks undenkbar, da den Verbindungen CO_2 und NH_3 alle Vorbedingungen saurer bzw. basischer Reaktion fehlen.

In anderen Fällen liegt wieder ein Hinweis auf Solvatation in den Farberscheinungen. Nach neueren Erfahrungen wird auffällige Verschiedenheit der Farbe bei molekularer Zerteilung (echte Lösung) stets durch chemische Verschiedenheiten bedingt. Darum ist z. B. in den braunen Lösungen des Jods in Wasser, Alkoholen und manchen anderen Lösungsmitteln nicht die Verbindung J_2 anzunehmen, deren violette Farbe uns vom Joddampf her bekannt ist und auch in vielen Lösungsmitteln (Hexan, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, flüssigem Kohlendioxyd) beobachtet wird, sondern ein Additionsprodukt zwischen Jod und Lösungsmittel[625], das die charakteristische braune Farbe besitzt.

In entsprechender Weise kann man die Farbänderungen, welche gewisse Salze in konzentrierter Lösung bei weiterem Verdünnen zeigen, auf zunehmende Solvatation zurückführen.[626] Die Ionisation, die ja allerdings ebenfalls durch Verdünnen befördert wird, bewirkt an sich keine auffälligen Farbänderungen; das Wirksame ist die Reaktion mit dem Lösungsmittel. Bei genügender Verdünnung wird dann die Farbe konstant, was nach den Eigentümlichkeiten der Solvatationsgewichte unter den gemachten Voraussetzungen zu erwarten ist. Hierher gehört die Farbänderung von Kupfersalzlösungen aus Grün in Blau, von Kobaltsalzlösungen aus Blau in Rosa. Wenn in derartigen Lösungen für die Ionen die gleiche Farbe angenommen werden muß, wie für das Solvat, so ist das so zu erklären, daß auch die Ionen Solvate mit dem gleichen farbbedingenden Kern bilden. In diesem Sinne ist das zu verstehen, was oben (S. 107) über die Farbe der Ionen gesagt worden ist. Hiervon wird auch noch später die Rede sein.

Die Hydratation in Wasser gelöster Stoffe ist nach den verschiedensten Methoden untersucht worden.[627] Insbesondere ist versucht worden, gewisse an Salzlösungen beobachtete, weiter unten zu besprechende Anomalien auf Addition von Wasser zurückzuführen. Eine

---

[625] E. Beckmann, Z. f. physik. Chem. *5*, 79 (1890). A. Lachman, Journ. Amer. Chem. Soc. *25*, 50 (1903). A. Lachman, Z. f. physik. Chem. *47*, 125 (1904) (Ref.). Ob in den violetten Lösungen wirklich vorwiegend J_2 enthalten ist, muß noch fraglich erscheinen. Die Spektra dieser Lösungen unterscheiden sich trotz äußerlich großer Ähnlichkeit in der Farbe merklich von dem des Dampfes. Vgl. H. Ley und K. v. Engelhardt, Z. f. anorg. Chem. *72*, 55 (1911). P. Waentig, Z. f. physik. Chem. *68*, 513 (1910).

[626] A. Hantzsch und P. W. Robertson, Berichte *41*, 4328 (1908). A. Benrath, Z. f. anorg. Chem. *54*, 328 (1907). H. C. Jones und H. S. Uhler, Amer. Chem. J. *37*, 126; 207; 244 (1907). H. C. Jones und J. A. Anderson, Amer. Chem. J. *41*, 163 (1909). H. C. Jones und W. W. Strong, Amer. Chem. J. *45*, 1; 113 (1911).

[627] E. Baur, Von den Hydraten in wässeriger Lösung, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. *8* (1903) (Enke, Stuttgart). Zahlreiche neuere Arbeiten, namentlich von H. C. Jones und Mitarbeitern.

quantitative Erforschung der in Frage kommenden Gleichgewichte steht aber noch aus. Immerhin sind genügende sichere Anhaltspunkte für die Annahme von Hydraten in Lösung gewonnen worden. Das darf jedoch nicht dazu verführen, in jeder Lösung, die etwa mit einem kristallisierten Hydrat im Sättigungsgleichgewichte steht, den ganzen gelösten Stoff auch in Lösung in Form des gleichen Hydrats anzunehmen. Man würde dadurch in unlösbare Widersprüche mit der Erfahrung geraten, daß dieselbe Lösung gleichzeitig im Gleichgewichte mit zwei verschiedenen Hydraten als Bodenkörpern stehen kann (s. oben S. 373).

Wichtige Hydratationsgleichgewichte, wie das des Ammoniaks, haben sich trotz aller Bemühungen[628] noch nicht zahlenmäßig festlegen lassen. Die Schwierigkeit ist hier die, daß das in allen Betätigungen des gelösten Ammoniaks steckende Hydratationsgleichgewicht sich nur durch eine merkliche Änderung der Konzentration des Wassers bestimmen ließe. Letztere bringt aber stets unerwünschte Störungen mit sich. Das gleiche gilt für die Hydratation von Säureanhydriden, wie CO_2, SO_2 usw.[629] Auch die Umwandlung von Oxysäuren in Laktone führt zu einem Gleichgewicht[630], dessen Eigenschaften gleichfalls noch nicht genügend bekannt sind. Qualitativ sind überhaupt zahlreiche Hydratationserscheinungen bekannt, bei denen die Verbindungen im flüssigen Zustande teilweise zerfallen sind. Zum Nachweis solcher Verbindungen und gleichzeitig zur annähernden Erkennung des Zerfallsgrades können mannigfache Eigenschaftskurven dienen.[631] Als besonders bequem und erfolgreich haben sich thermische Methoden[632] gezeigt. Sie haben in zahlreichen Fällen Verbindungen zwischen flüssigen Komponenten, z. B. Metallen, finden lassen. Über die Gleichgewichtskonstante bringen sie jedoch direkt keinen Aufschluß.

Hierher gehören auch die wässerigen Lösungen von Anhydridsäuren. Die Addition des Wassers kann langsam erfolgen, das Gleichgewicht aber gleichwohl praktisch ganz auf der Seite der Orthosäure liegen (Beispiel: Pyrophosphorsäure → Orthophosphorsäure). In andern Fällen kann sich mit großer Schnelligkeit ein der Untersuchung zugänglicher Gleichgewichtszustand ausbilden. Das ist z. B. bei der Reaktion der Dichromsäure mit Wasser

$$H_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftarrows 2\,H_2CrO_4$$

der Fall. In Wirklichkeit spielen hier aber die ungespaltenen Säuren nur eine untergeordnete Rolle. Der bestimmbare Hauptanteil an der Gesamtkonzentration entfällt auf die Ionen Cr_2O_7'', CrO_4'', $HCrO_4'$ und $H^{\cdot}$. Das zwischen ihnen herrschende Gleichgewicht ist zahlenmäßig ermittelt worden[633], während das für das obige, einfachere Reaktionsschema gel-

[628] F. Goldschmidt, Z. f. anorg. Chem. *28*, 97 (1901); *36*, 88 (1903). C. Frenzel, Z. f. anorg. Chem. *32*, 319 (1902).

[629] Für die Hydratation des Kohlendioxyds in wässeriger Lösung hat sich infolge dort herrschender besonders günstiger Verhältnisse neuerdings ein gewisser Anhalt gewinnen lassen (vgl. A. Thiel, Ber. *46*, 867 (1913).

[630] P. Henry, Z. f. physik. Chem. *10*, 112 (1892).

[631] F. W. Küster und R. Kremann, Über die Hydrate der Salpetersäure, Z. f. anorg. Chem. *41*, 1 (1904). J. Domke und W. Bein (System: Schwefelsäure und Wasser), Z. f. anorg. Chem. *43*, 125 (1905).

[632] R. Kremann, Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. *14* (1909). (Enke, Stuttgart.)

[633] E. Spitalsky, Z. f. anorg. Chem. *54*, 265 (1907). K. Beck, Z. f. Elektrochem. *17*, 846 (1911).

tende Gleichgewicht auch wieder nicht unmittelbar daraus hervorgeht. In der gemessenen Ionengleichgewichtskonstante sind ja außer den Konstanten der obigen Reaktion noch die unbekannten Konstanten der elektrolytischen Spaltungsgleichgewichte von Dichromsäure und von Chromsäure (diese in der ersten Stufe) mitenthalten. Man erkennt also, daß hier die Bestimmung der gewünschten Gleichgewichtskonstante durch gleichzeitig vorhandene anderweitige Gleichgewichtszustände unbekannter Lage verhindert wird.

Ähnliche Verhältnisse spielen vielfach eine entscheidende Rolle. Von Wichtigkeit sind sie z. B. bei der Frage nach der Wirkung der Beteiligung eines Lösungsmittels an der Reaktion zwischen zwei anderen Bestandteilen eines Gleichgewichtssystems. Auch dieser Fall kann in die hier behandelte Abteilung der Gleichgewichte fallen, obwohl das Lösungsmittel dann ebenfalls eigentlicher Bestandteil des Gleichgewichts ist. Es kommt nur darauf an, daß seine Konzentration praktisch konstant ist, d. h. daß es sich um genügend verdünnte Lösungen handelt. Dann scheidet das Lösungsmittel als Bestandteil aus, da die Definition eines Bestandteils die unabhängige Veränderlichkeit der Konzentration des betreffenden Stoffes verlangt. Wenn also z. B. an der Reaktion der Stoffe A und B

$$A + B \rightleftarrows AB$$

das Lösungsmittel L insofern beteiligt ist, als es mit einem oder beiden Bestandteilen zu den Solvaten AL_m bzw. BL_n zusammentritt, so bleibt doch das Reaktionsschema unbeeinflußt, indem die Gleichung

$$\frac{[A] \cdot [B]}{[AB]} = K,$$

in welcher die eingeklammerten Symbole Konzentrationen bedeuten, in Geltung bleibt. Denn für die Solvatation von A bzw. B

$$A + mL \rightleftarrows AL_m; \; B + nL \rightleftarrows BL_n$$

gilt:

$$\frac{[A] \cdot [L]^m}{[AL_m]} = K_1;; \; \frac{[B] \cdot [L]^n}{[BL_n]} = K_2$$

oder, da [L] als konstant vorausgesetzt ist,

$$[A] = K_1' \cdot [AL_m]; \; [B] = K_2' \cdot [BL_n].$$

Nennen wir den Bruchteil der Gesamtkonzentration, der auf [A] bzw. [B] entfällt, α bzw. β, so wird für die Menge 1 jedes Stoffes

$$[A] = \alpha; \; [AL_n] = 1 - \alpha; \; [B] = \beta; \; [BL_n] = 1 - \beta,$$

woraus sich die Konzentrationen der „freien", nichtsolvatisierten Stoffe, wenn $[A]_{ges}$ und $[B]_{ges}$ die Gesamtkonzentration der beiden Bestandteile bedeuten, ergeben zu:

$$[A] = \alpha [A]_{ges} = \frac{K_1'}{1+K_1'} \cdot [A]_{ges} = K_1'' \cdot [A]_{ges} \; \left(\text{denn } \frac{\alpha}{1-\alpha} = K_1'; \; \alpha = \frac{K_1'}{1+K_1'}\right),$$

$$[B] = \beta [B]_{ges} = \frac{K_2'}{1+K_2'} \cdot [B]_{ges} = K_2'' \cdot [B]_{ges} \; \left(\text{denn } \frac{\beta}{1-\beta} = K_2'; \; \beta = \frac{K_2'}{1+K_2'}\right).$$

Das heißt also, daß die Konzentration der „freien" Stoffe A und B beiderseits der betreffenden Gesamtkonzentration proportional ist. Wir erhalten mithin anstelle der obigen Gleichgewichtsgleichung die neue

$$\frac{K_1'' [A]_{ges} \cdot K_2'' [B]_{ges}}{[AB]} = K$$

oder

$$\frac{[A]_{ges} \cdot [B]_{ges}}{[AB]} = \frac{K}{K_1'' \cdot K_2''} = K'.$$

Wir sehen mithin, daß das Reaktionsschema in unserem Falle durch die Beteiligung des Lösungsmittels nicht verändert wird. Wir erhalten nur, wenn wir die Gesamtkonzentration der Bestandteile als „frei" einsetzen, einen anderen Wert der Gleichgewichtskonstanten, in dem außer der „wahren" Konstante K noch die Solvatationskonstanten K_1'' und K_2'' (bzw. nur eine von ihnen) stecken.

Solche Fälle sind sehr verbreitet. Zu den bekanntesten Beispielen gehört das Ammoniak, bei dem z. B. in chemischen Gleichgewichten, an denen das Anhydrid oder das Hydrat einzeln beteiligt sind, stets die Gesamtkonzentration eingesetzt wird. Man findet dabei natürlich hier, wie in allen solchen Fällen, „scheinbare" Konstanten statt der „wahren".

Betont muß noch werden, daß nach allem Gesagten von einem etwaigen Zerfall von Hydraten bei stärkerer Verdünnung keine Rede sein kann; die Hydratbildung strebt dann vielmehr einer oberen Grenze zu.[634]

337. Nachweis chemischer Verbindungen durch Messung der molaren Konzentration. Die Frage nach der Fähigkeit zweier Stoffe, miteinander Verbindungen einzugehen, die sich im vorigen Kapitel für die Beteiligung von Lösungsmitteln an Reaktionen von Wichtigkeit zeigte, hat man auch noch auf andere Weise zu beantworten versucht, da, wie bereits erwähnt, aus den Gleichgewichten selbst nicht zu ersehen ist.

Die auf die Dampfdruckerniedrigung sich gründenden Methoden der Bestimmung der molaren Konzentration in Lösung (Siedemethode, Gefriermethode usw.) müssen, wenn zwei verschiedene Stoffe sich in gemeinsamer Lösung befinden, verschiedene Ergebnisse liefern, wenn jene beiden Stoffe im einen Falle unverbunden nebeneinander fortexistieren, im anderen aber miteinander reagieren. Im ersteren Falle ist einfache Addition der molaren Konzentrationen zu erwarten, d. h. z. B. Siedepunktserhöhungen, die genau gleich der Summe der für die betreffenden Stoffe einzeln beobachteten sind. Im zweiten Falle wird die molare Konzentration je nach der Vollständigkeit der Reaktion in verschiedenem Maße von jener Summe abweichen, und zwar stets kleiner sein. Durch Anwendung dieser Methode konnte H. C. Jones zeigen[635], daß Schwefelsäure und Wasser, in Essigsäure gelöst, die Verbindungen $H_2SO_4 . H_2O$ und $H_2SO_4 . 2H_2O$ bilden, die letztere jedoch nur bei größeren Wasserüberschüssen. Die erstere Verbindung zeigt deutliche Dissoziation; es sind erhebliche Schwefelsäureüberschüsse erforderlich, um vorhandenes Wasser praktisch vollständig in Monohydrat umzuwandeln. Die Dissoziation steigt mit der Verdünnung. Es läßt sich diese Erscheinung so deuten, daß die letztgenannte der beiden Verbindungen, für deren beider Existenz ja auch sonst Anhaltspunkte bestehen, durch das Lösungsmittel, die Essigsäure, zum Teil dissoziiert wird.

Diese Auffassung gibt aber gleichzeitig auch Veranlassung, derartige Resultate im allgemeinen mit einer gewissen Kritik zu betrachten. Wir werden sogleich an die Rolle erinnert, welche an sich indifferente Lösungsmittel hinsichtlich der Gleichgewichtslage bei umkehrbaren Reaktionen spielen können. Es ist darum noch gar nicht gesagt, daß bei Abwesenheit eines gemeinsamen Lösungsmittels die beiden Reagentien

[634] Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie. 5. Aufl., S. 464.
[635] Z. f. physik. Chem. *13*, 419 (1894).

auch nur entfernt eine ähnliche Reaktionsgleichgewichtslage zeigen müssen, wie in Lösung. Der Fall liegt hier also im wesentlichen ähnlich, wie beim Amylen mit Säuren in Abwesenheit und in Gegenwart von Lösungsmitteln. Immerhin wird man vielfach qualitativ einen Anhalt gewinnen können, wenn man die Natur des angewandten Lösungsmittels, seine Neigung, Assoziation oder Dissoziation zu befördern, in Rechnung zieht.

Die theoretisch möglichen Störungen scheinen vielfach gering zu sein. Auch für die Solvatation des Jods haben sich nach dieser Methode Resultate[636] ergeben, die gut zu den übrigen Befunden stimmen. Möglicherweise ist die an sich zu erwartende Beeinflussung durch die Natur des Lösungsmittels bei dieser Art von Valenzbetätigung von einer anderen Größenordnung als bei den chemischen Reaktionen im gewöhnlichen Sinne

Es sei noch kurz erwähnt, daß JONES beim Alkohol im Gegensatze zur Schwefelsäure keine Hydratation nach dieser Methode feststellen konnte.

338. Zwei Bestandteile, eine feste Phase. Es kommen hier nur kristallisierte feste Phasen in Betracht, da starre, aber amorphe Gebilde den Flüssigkeiten zuzurechnen sind. Reagentien und Reaktionsprodukt müssen dann in festem Zustande ineinander löslich sein. Diese Bedingung scheint nur ganz ausnahmsweise erfüllt zu sein. Wenn es der Fall ist, bereitet aber die sichere Erkennung der Verbindung besondere Schwierigkeiten, da hier kein eindeutiges Unterscheidungsmerkmal[637] zwischen einer Verbindung, namentlich einer dissoziierenden, und ausgezeichneten Mischkristallen vorhanden ist. Als derartiges Beispiel ist das System Jod-Brom mit der zu vermutenden Verbindung JBr[638] zu nennen. Günstiger liegen die Verhältnisse, wenn in einem solchen Falle die feste Verbindung sich bei weiterem Abkühlen unter ihren Schmelzpunkt irgendwie hylotrop umwandelt (Polymorphie). Dann kann die Existenz einer nicht zu stark dissoziierten Verbindung aus der Lage der Mischung mit maximaler Umwandlungstemperatur und minimalem Temperaturintervall, innerhalb dessen sie sich vollzieht, abgeleitet werden. Diese Verhältnisse treffen im Falle des Paares Magnesium-Cadmium zu, das zu einer Verbindung MgCd zusammentritt.[639]. Dem Nachweis eines ausgesprochenen Dissoziationsgleichgewichtes bei solchen Verbindungen, deren Existenz vielfach schon qualitativ nur mit Vorbehalt als erwiesen gelten kann, oder gar der quantitativen Messung der Gleichgewichtskonstante müssen noch größere Schwierigkeiten erwachsen, wie leicht einzusehen ist. In der Tat ist denn auch kein Fall eines genau untersuchten Gleichgewichtes dieser Art bekannt.

Die zahlreichen sonstigen Beispiele der Bildung von Verbindungen, namentlich metallischer Komponenten unter sich oder auch mit Metalloiden, die in neuerer Zeit mit Hilfe der thermischen Analyse aufgefunden wurden, kommen hier nicht in Betracht, wie vielleicht zunächst vermutet werden könnte. Denn hier handelt es sich bis auf wenige Aus-

[636] P. WAENTIG, Z. f. physik. Chem. *68*, 542 (1910).

[637] Siehe R. KREMANN, Über die Anwendung der thermischen Analyse usw. Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. *14* (1909) [S. 64 der Monographie].

[638] P. C. E. MEERUM TERWOGT, Z. f. anorg. Chem. *47*, 203 (1905).

[639] G. GRUBE, Z. f. anorg. Chem. *49*, 72 (1906).

nahmen nicht um homogene feste Phasen, sondern um mehrphasige, feste Gebilde, wie insbesondere auch die mikroskopische Untersuchung des Gefügebildes solcher Legierungen erwiesen hat (Metallographie[640]). Die Gleichgewichtsbedingungen für etwaige Dissoziationserscheinungen an derartigen Verbindungen sind also komplizierterer Art.

Das scheint auch auf einen weiteren Fall zuzutreffen, der sich als Beispiel für die hier behandelte Art der Gleichgewichte gleichsam aufdrängt, den festen Palladiumwasserstoff. Mit Wasserstoff beladenes Palladium bildet ja, für sich allein betrachtet, eine metallische, feste Phase. Die darin angenommene Verbindung des Metalls mit Wasserstoff unterliegt fraglos der Dissoziation, wie aus den reduzierenden Wirkungen, dem elektromotorischen Verhalten usw., vor allem aber aus dem Gleichgewichte mit der Gasphase hervorgeht; man könnte darum an ein homogenes, festes Gleichgewichtssystem aus Palladiumwasserstoff mit seinen Komponenten denken und das Teilgleichgewicht des festen Palladiumwasserstoffs, für sich betrachtet, als Beispiel eines binären Gleichgewichts in einer festen Phase ansehen. Leider sind die Verhältnisse in diesem Falle aber trotz mehrfacher Behandlung[641] des Problems noch nicht genügend aufgeklärt. Es ist immerhin nach den Ergebnissen der Messung der Dissoziationsdrucke des Wasserstoffs aus dem festen Palladiumwasserstoff höchstwahrscheinlich, daß Palladium und Palladiumwasserstoff sich gegenseitig nicht unbegrenzt lösen. Damit würde auch dieses Beispiel, gleich den oben erwähnten Metallegierungen, aus dieser Abteilung der Gleichgewichte herausfallen und bei den Systemen mit mehreren festen Phasen unterzubringen sein. Auch gehört ja zum vollständigen Gleichgewichte neben der festen die Gasphase, deren Gegenwart die freie Verfügung über den Druck aufhebt, falls Zusammensetzung und Temperatur bereits festgelegt sind.

Die neueren Untersuchungen[642] über die Aufnahme von Wasserstoff durch kolloides Palladium, d. h. bei feinster Verteilung, weisen darauf hin, daß die Adsorption bei der Reaktion zwischen den genannten beiden Elementen eine wichtige Rolle spielt. Damit scheint die Vermutung von W. Ostwald[643] eine Bestätigung zu erfahren, daß die beobachteten Abweichungen des Verhaltens des Palladiumwasserstoffs von jedem Schema, das auf Grund irgendeiner plausiblen Annahme über die Natur des festen Teilsystems zu erwarten wäre, in der Betätigung kapillarchemischer Einflüsse begründet liegen.

Es soll darum von der Wiedergabe des Zahlenmaterials hier abgesehen werden, zumal da sich daraus nichts entnehmen läßt, was einen Schluß auf die Lage des uns hier vornehmlich interessierenden Gleichgewichts zwischen Palladium, Wasserstoff und der vermuteten Verbindung beider (deren Natur zudem noch strittig ist) zuläßt. Vielleicht bringt auch hier eine metallographische Untersuchung, wie in den sonstigen zahlreichen Fällen von Legierungen, die noch ausstehende Entscheidung.

---

[640] Material und Literatur bei R. Ruer, Metallographie in elementarer Darstellung, (Leopold Voß) 1907.

[641] C. Hoitsema, Z. f. physik. Chem. *17*, 1 (1895). A. Krakau, Z. f. physik. Chem. *17*, 699 (1895). L. Mond, W. Ramsay, J. Shields, Z. f. physik. Chem. *26*, 109 (1898); Z. f. anorg. Chem. *16*, 328 (1898). J. Shields, Z. f. physik. Chem. *28*, 368 (1899) (Ref.).

[642] C. Paal und C. Amberger, Berichte *38*, 1394; 1398; 1406 (1905). C. Paal und J. Gerum, Berichte *41*, 805; 818 (1908).

[643] Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.), II, 3, S. 113. (Nachschrift bei der Korrektur): Siehe neuerdings A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth, Z. f. physik. Chem. *82*, 513 (1913).

339. Zweite Ordnung, zweite Unterordnung der chemischen Gleichgewichte: Zwei Bestandteile, zwei Phasen. Allgemeines. Diese und die weiteren Unterordnungen umfassen im Gegensatze zu den in den vorigen Kapiteln behandelten homogenen die heterogenen Gleichgewichtssysteme aus zwei Bestandteilen (Komponenten).

Es ist angebracht, hier einige Bemerkungen allgemeiner Art über heterogene Gleichgewichte einzuflechten.

Unter den Beispielen für die Eingliederung von Gleichgewichten in das System sind oben (S. 543 u. f.) auch solche genannt worden, die bereits im 4. Buche eingehend besprochen sind, nämlich Lösungsgleichgewichte zwischen Salzen und Lösungsmitteln. Man könnte darin vielleicht einen Widerspruch gegen das gewählte Prinzip der Einteilung der Umwandlungen in solche ohne und mit Änderung von Molekelarten sehen. Ein solcher Widerspruch liegt aber nicht vor. Die tatsächliche Möglichkeit, derartige Systeme an zwei verschiedenen Stellen im System unterzubringen, beweist nur das Vorhandensein aller möglichen Übergänge zwischen den sogenannten physikalischen (oder physikochemischen) und den eigentlichen chemischen Prozessen. Auf die sich daraus ergebende Unmöglichkeit, zwischen beiden Arten von Erscheinungen eine scharfe Grenze zu ziehen, ist ja oben auch schon ausdrücklich aufmerksam gemacht worden. Auch bei der Verdampfung flüssiger und fester Stoffe, wie bei den Gleichgewichten zwischen Gas und Lösung und zwischen zwei flüssigen Substanzen, spielen sicher vielfach chemische Reaktionen (Dissoziation und Polymerisation, Solvatation) eine Rolle. Und doch unterscheiden sich häufig solche Systeme in nichts Wesentlichem von anderen, bei denen man keinen Grund hat, derartige „chemische Komplikationen" anzunehmen (vgl. die weiter unten zu besprechende Verdampfung dissoziierender Stoffe). Besonderes Interesse beanspruchen von diesem Gesichtspunkte aus die gegenseitigen Beziehungen zwischen festen Stoffen und Flüssigkeiten, vor allem im Falle der Kristallwasser aufnehmenden Salze usw., sowie ihrer wässerigen Lösungen. Wenn man auch in mancher Hinsicht mit der Vorstellung auskommt, daß „feste Hydrate" nur „Kristallstrukturverbindungen" seien, so führt doch anderseits die kaum mehr zweifelhafte Existenz von Solvaten in Lösung zu der Annahme, daß auch im festen Solvat chemische Kräfte eine Rolle spielen können. Derartige Gleichgewichtssysteme könnten also sehr wohl unter den chemischen Gleichgewichten ihren Platz finden. Aber es hieße das Material ohne zwingenden Grund auseinanderreißen, wenn man die genannten Fälle von in ihrem ganzen Verhalten vollkommen gleichartigen trennen wollte, bei denen die Solvatation nicht so ausgeprägt ist. Daher möge als leitendes Prinzip gelten, daß nur solche Systeme im Folgenden berücksichtigt werden sollen, bei denen eine Änderung der Molekelarten quantitativ oder zum mindesten qualitativ sicher festgestellt oder aus besonderen Gründen unzweifelhaft geworden ist. Daraus ergibt sich von selbst, daß im Laufe der Zeit eine Übertragung einzelner Fälle von der einen Kategorie zur andern notwendig werden wird. Zugleich möge aber auch die Beschränkung aufrecht erhalten bleiben, daß die fraglichen chemischen Prozesse für das betreffende Gleichgewichtssystem von wesentlicher Bedeutung sind, also nicht eine ähnlich untergeordnete Rolle spielen, wie etwa beim Gleichgewicht zwischen Calciumcarbonat, Calciumoxyd und Kohlendioxyd der weitere Zerfall des Kohlendioxyds in Kohlenoxyd und Sauerstoff oder des Calciumoxyds in Calcium und Sauerstoff.

Die heterogenen Gleichgewichtssysteme mit zwei oder mehr Bestandteilen, gleichgültig ob „physikalischer" oder „chemischer" Art, stimmen ferner darin überein, daß hier ein sogenanntes unvollständiges Gleichgewicht auftreten kann. Man versteht darunter Systeme, in denen bei Änderung der Versuchsbedingungen die einzelnen Phasen nicht nur ihre Menge, sondern auch ihre Zusammensetzung ändern. Die Folge davon ist, daß eine bestimmte Phase nicht, wie beim vollständigen Gleichgewichte, entweder existenzfähig oder nicht existenzfähig ist, sondern daß das Existenzgebiet der einzelnen Phasen sich erheblich erweitern kann. So kann z. B. reines flüssiges Wasser neben seinem Dampf bei einer gegebenen, konstanten Temperatur nur bei einem bestimmten Drucke (seinem Dampfdrucke) existieren. Sucht man den Druck zu verringern, so verschwindet die flüssige Phase vollständig, sucht man ihn zu erhöhen, so geschieht dasselbe mit dem Dampf. Jede Phase ist also entweder existenzfähig oder verschwindet als nichtexistenzfähig vollkommen. Diese Eigenschaft charakterisiert das vollständige Gleichgewicht. Im Gegensatze hierzu kann eine Kochsalzlösung bei gegebener, konstanter Temperatur mit Dampf von verschiedenem Drucke im Gleichgewichte sein, je nach ihrer Zusammensetzung. Verringert man also z. B. den Druck des über einer gegebenen Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dampfes bei konstanter Temperatur, so schwindet zwar die flüssige Phase durch Verdampfung, verschwindet aber nicht vollständig. Sie konzentriert sich vielmehr nur so weit, bis ihr Dampfdruck auf jenen neuen, willkürlich festgelegten Betrag gesunken ist. Genau dasselbe gilt auch für „chemische" Gleichgewichte. Es kommt also, wie man sieht, darauf an, daß Phasen veränderlicher Zusammensetzung auftreten, und das ist natürlich nur beim Vorhandensein von mindestens zwei Bestandteilen möglich (nicht notwendig!), während in Einstoffsystemen lauter Phasen konstanter Zusammensetzung, mithin auch nur vollständige Gleichgewichte, vorkommen.

Es tritt also in Mehrstoffsystemen zu den Bedingungen des Druckes und der Temperatur als dritte die Phasenzusammensetzung hinzu. Ist letztere durch besondere Eigenschaften des Systems, z. B. Äquivalenz der Bestandteile, wie im Falle der Ionen bei der elektrolytischen Dissoziation reiner Elektrolyte, in gewissem Sinne festgelegt, so fehlt eine Freiheit von vornherein, und da nach der Phasengleichung

$$F = B - P + 2$$

aus der Zahl der Freiheiten und Phasen auf die Zahl der Bestandteile geschlossen werden kann, so erscheint infolgedessen, wenn eine Freiheit im voraus weggefallen ist, die Zahl der Bestandteile um eins kleiner; es verhält sich also ein derartiges System, wenn etwa $B = 2$ ist, wie ein Einstoffsystem, oder es scheint, was auf dasselbe hinauskommt, die Zahl der tatsächlich beobachteten Phasen für den gegebenen Fall um eins zu klein. Man kann dem in anderer Weise Rechnung tragen, indem man als notwendige Eigenschaft eines Bestandteils seine Unabhängigkeit bezüglich der Veränderung der Konzentration festlegt. Danach sind also Stoffe, die sich in allen Phasen stets gleichzeitig und in äquivalenter Menge vorfinden, keine unabhängigen Bestandteile. Ihre Anzahl ist demnach nicht als B in die Phasengleichung einzusetzen.

Daraus, daß die Zahl der Freiheiten bei konstanter Phasenzahl parallel der Zahl der Bestandteile ansteigt, folgt, daß die Zusammen-

setzung der Phasen in bezug auf jeden Bestandteil zu berücksichtigen ist. So ist denn leicht einzusehen, daß eine Einschränkung hinsichtlich irgendeines Bestandteiles (durch die Bedingung der Äquivalenz) den Wert von F um eins verringern muß. Beispiele dieser Art werden uns noch beschäftigen.

Hervorzuheben ist ferner, wovon ebenfalls noch die Rede sein wird, daß die Phasenregel über die Existenz von Verbindungen an sich nichts aussagt. Freiheitenbestimmend werden Verbindungen nur dann, wenn sie als selbständige Phasen auftreten. Für phasentheoretische Betrachtungen ist es also zunächst gleichgültig, ob zwei Bestandteile in eine neue Phase in Form einer Lösung oder einer Verbindung eingehen. Ein Unterschied tritt erst dann zutage, wenn, wie im Falle der Lösung die Regel, die Phasenzusammensetzung bezüglich beider Bestandteile veränderlich erscheint, während im Falle einer Verbindung nach stöchiometrischen Verhältnissen die Konzentration des zweiten Bestandteils durch die des ersten (infolge der Äquivalenz) mit festgelegt ist. Wenn jedoch neben der Verbindung auch nur einer der Bestandteile in die betreffende Phase ohne solche Beschränkung übergeht, unterscheidet sich der Fall mit Verbindung im Prinzip nicht von dem sich nur mischender freier Bestandteile.

Daraus ergeben sich bestimmte Grundsätze für die Bewertung der auf die Phasenlehre aufgebauten physikochemischen Analyse von Gleichgewichtssystemen gegenüber der vollständigen Analyse der einzelnen Phasen.

Je nachdem nun die einzelnen Komponenten und die Verbindung als besondere Phasen erscheinen, resultieren verschiedene Abarten von Gleichgewichtssystemen, die bei einer systematischen Einteilung zu berücksichtigen sind. Um ein Bild von der Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten zu geben, möge im folgenden Kapitel eine solche Einteilung nur für die allereinfachsten Systeme aus zwei Bestandteilen mit zwei Phasen durchgeführt werden. Es geschieht dies ohne Rücksicht darauf, ob die einzelnen Fälle tatsächlich bekannt oder auch nur wahrscheinlich sind. Auch soll eine solche systematische Betrachtung, wie im Eingange des sechsten Buches vermerkt, nicht weitergeführt werden. Denn wenn auch die strenge Durchführung des genannten Systems in mancher Hinsicht einem Bedürfnis entspricht, so wirkt sie doch schließlich mit Sicherheit ermüdend und ist darum für ein Lehrbuch völlig ungeeignet. Denn es ergibt sich dann ein Stoff, der nur zum Nachschlagen geeignet, aber kaum lesbar ist. Es wird also weiterhin die Erörterung auf einzelne, besonders erwähnenswerte praktische Fälle beschränkt werden.

Einige Beispiele, die in den folgenden Abschnitt gehören, sind schon oben bei den einphasigen Gleichgewichtssystemen behandelt worden. Es ist das möglich, wenn man einen bestimmten Ausschnitt aus dem umfangreicheren allgemeinen Gleichgewichtsgebilde wählt. So gehört z. B. zu den Systemen Amylen-Fettsäuren eigentlich noch eine Gasphase, und die betrachteten einphasigen Gebilde sind nur unter einem Drucke möglich, der mindestens so groß ist, wie der Dampfdruck bei der gewählten Versuchstemperatur. Eine entsprechende Einschränkung ergibt sich für die Versuchstemperatur, wenn ein bestimmter Druck zugrunde gelegt wird. Analoge Betrachtungen gelten für die gasförmigen und die festen Systeme. Ein vollständiges Bild der Gleichgewichtsverhältnisse erhält man jedenfalls erst durch Hinzunehmen auch der heterogenen Gleichgewichte.

Durch die Anwendung des schon mehrfach erwähnten Prinzips der Allseitigkeit des Gleichgewichts kommt man zu der Folgerung, daß zwischen den in den verschiedenen Phasen bestehenden chemischen Gleichgewichten bestimmte Beziehungen vorhanden sein müssen.

Nehmen wir z. B. an, daß in einer flüssigen Phase Gleichgewicht zwischen den Stoffen A, B und der Verbindung beider, AB, bestände, und daß diese flüssige Phase mit einer Dampfphase im Verdampfungsgleichgewichte stehe, bei dem also (und zwar bei Abwesenheit eines fremden Gases) der Partialdruck jedes der genannten Stoffe im Gasraume seinem Dampfdrucke aus der flüssigen Mischung gleich ist, so muß auch in der Dampfphase eo ipso chemisches Gleichgewicht zwischen den Stoffen A, B und AB bestehen. Es ist also das letztere durch das Gleichgewicht in der flüssigen Phase und das Verdampfungsgleichgewicht mitdefiniert. Daß jede andere Annahme zu einem Widerspruche mit bekannten Grundgesetzen führt, ist leicht einzusehen.

Nennen wir [A], [B] und [AB] die Konzentrationen der betreffenden Stoffe in der flüssigen Phase, [a], [b] und [ab] diejenigen in der gasförmigen Phase, so wird für das Flüssigkeitsgleichgewicht gelten

$$\frac{[A] \cdot [B]}{[AB]} = K_{fl},$$

wobei also K_{fl} die Konstante des chemischen Gleichgewichts in dem flüssigen System sein würde. Tritt nun Verdampfungsgleichgewicht ein, so steht die Konzentration jedes Stoffes im Dampf zu der in der Flüssigkeit in einer gesetzmäßigen Beziehung. Man kann das so ausdrücken, daß man sagt: die Konzentration im Dampf ist eine Funktion der Konzentration in der Flüssigkeit. Dafür sind die folgenden Symbole üblich:

$$[a] = f_1([A]); \; [b] = f_2([B]); \; [a\,b] = f_3([AB]).$$

Das f_1 usw. ist kein Faktor, sondern deutet nur an, daß eine gesetzmäßige, für jede Substanzart individuelle (daher die verschiedenen Indizes) Abhängigkeit besteht, über deren Art damit nichts ausgesagt ist.

Dann muß nach unserer obigen Behauptung auch gelten:

$$\frac{[a] \cdot [b]}{[a\,b]} = K_g,$$

wenn K_g die Konstante des chemischen Gleichgewichts zwischen unseren drei Stoffen im Dampfe darstellt.

Herrschte im Dampfe kein chemisches Gleichgewicht, so müßte es sich einstellen, indem, je nachdem, ob K_g kleiner oder größer als der Konzentrationsquotient wäre, von dem Stoffe AB sich mehr bildete oder ein Teil wieder dissoziierte. Das würde natürlich zu einer Störung des Verdampfungsgleichgewichts führen, so daß im ersten Falle etwas AB sich kondensieren und entsprechend etwas A und B wiederum verdampfen würde, während im zweiten Falle die entgegengesetzten Veränderungen eintreten würden. Hieraus ergibt sich wieder eine Störung des Flüssigkeitsgleichgewichtes mit entsprechenden Konzentrationsverschiebungen, und ebenso würde im Dampfe die Reaktion wieder im gleichen Sinne weitergehen müssen. Das Resultat wäre jedenfalls eine andauernde, einen Kreisprozeß darstellende Umsetzung in bestimmter Richtung, welche fortlaufend und unbegrenzt Arbeit zu leisten imstande wäre. Da ein solches System unmöglich ist, so folgt daraus die Unmöglichkeit der gemachten Annahme, K_g könne einen andern Wert haben,

als der Quotient $\frac{[a] \cdot [b]}{[a\,b]}$. Das bedeutet aber, daß das chemische Gleichgewicht im Dampf in den beiden anderen Gleichgewichten, dem chemischen in der Flüssigkeit und dem (mehrfachen) Verdampfungsgleichgewichte, bereits enthalten ist.

Es entsteht jetzt die weitere Frage, welche rechnerischen Beziehungen zwischen dem Gleichgewichte im Dampfe und dem in der Flüssigkeit obwalten. Dazu ist es erforderlich, die Funktionen f_1, f_2 und f_3 zu kennen.

Wie wir oben (S. 336) gesehen haben, sind in manchen Fällen die Dampfdrucke der Komponenten in Flüssigkeitsgemischen der molaren Konzentration proportional, so daß sich der Dampfdruck der Mischung aus den Dampfdrucken der reinen Komponenten und der Zusammensetzung der flüssigen Phase in Molprozenten quantitativ berechnen läßt. Dann gilt die besonders einfache Beziehung:

$$[a] = k_1 \cdot [A];\ [b] = k_2 \cdot [B];\ [a\,b] = k_3 \cdot [AB].$$

Daraus ergibt sich für K_g:

$$K_g = \frac{[a] \cdot [b]}{[a\,b]} = \frac{k_1 \cdot [A] \cdot k_2 \cdot [B]}{k_3 \cdot [AB]} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_3} \cdot K_{fl} = k' \cdot K_{fl}.$$

Das würde also Proportionalität zwischen den Gleichgewichtskonstanten in den beiden Phasen bedeuten.

Des weiteren sind aber oben auch Beispiele mitgeteilt worden, bei denen dieser einfache Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Zusammensetzung der flüssigen Phase nicht vorhanden ist. Es wurde auch gezeigt, auf Grund welcher Annahmen man rechnerisch zu Dampfdruckkurven (Isothermen) gelangen kann, deren Formen mit denjenigen tatsächlich beobachteter Fälle übereinstimmen.

Die hier obwaltenden Verhältnisse lassen sich noch in anderer Weise deuten. Bei der Besprechung der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei praktisch nicht mischbaren Lösungsmitteln ist an anderer Stelle (S. 422 u. f.) hervorgehoben worden, daß die beobachteten Abweichungen von der einfachsten, dem HENRY'schen Gesetze entsprechenden Gesetzmäßigkeit auf dem Auftreten verschiedener Molwerte in beiden Lösungsmitteln beruhen können, und daß sich unter Berücksichtigung der alsdann vorhandenen Verschiedenheit der vorkommenden Molekelarten gleichwohl der Satz aussprechen läßt:

Das Verteilungsverhältnis jeder Molekelart zwischen zwei Lösungsmitteln für eine gegebene Temperatur ist konstant. (Verteilungssatz.)

In der Ableitung des Verteilungssatzes aus dem HENRY'schen Gesetze unter der energetisch notwendigen Voraussetzung, daß die Löslichkeit irgendeines Stoffes identisch ist mit der seines gesättigten Dampfes, ist die Anwendung des Verteilungssatzes auf die heterogenen chemischen Gleichgewichte bereits enthalten. Es ergibt sich dann, wenn man sämtliche einzelnen Molekelarten, also Monomere und etwaige Polymere von A, B und AB, berücksichtigt, die Folgerung, daß in der Tat stets die oben genannte einfache Beziehung (Proportionalität) zwischen den Gleichgewichtskonstanten in den beiden Phasen herrscht (NERNST).[644]

[644] W. NERNST, Z. f. physik. Chem. 8, 137 (1891).

Eine exakte, völlig befriedigende Prüfung dieses grundlegenden Satzes steht noch aus.[645]

Es ist auch einleuchtend, daß sein Geltungsbereich mit dem des HENRY'schen Gesetzes zusammenfallen muß. Strenge Geltung ist darum eigentlich nur für das Gebiet verdünnter Lösungen zu erwarten, und Abweichungen würden in solchen Fällen, in denen erhebliche Veränderung des Lösungsmittels durch hohe Konzentration des Gelösten vorliegt, nicht weiter wunderbar sein. Um so bemerkenswerter ist die Proportionalität zwischen Dampfdruck des Gelösten und molarer Konzentration in Mischungen zweier Flüssigkeiten bei ausgesprochen starker Veränderung des Lösungsmittels (wie in dem Falle von S. 336). Es läßt die hier zutage tretende verschiedenartige Wirkung dieser Veränderung, von praktisch völliger Wirkungslosigkeit bis zur starken Störung, wie sie in andern Fällen auftritt, den Schluß zu, daß es eben sehr darauf ankommt, was einem Lösungsmittel beigemischt wird. Ein Versuch, diese Verhältnisse auf molekular-theoretischer Grundlage verständlich zu machen, ist bei der Erörterung der Dampfdrucktypen von Flüssigkeitsgemischen (S. 360 u. f.) gemacht worden. Im Prinzip ist es dabei gleichgültig, ob die Komponenten solcher Mischungen miteinander bis zu einem bestimmten Gleichgewichte chemisch reagieren oder nicht. Nur ist natürlich in ersterem Falle auf jede der alsdann in Frage kommenden Molekelarten der Verteilungssatz in bezug auf ihre Verteilung zwischen Flüssigkeit und Dampf anzuwenden.

340. Fortsetzung. Einteilung. Nach der Formart der im Gleichgewichte miteinander stehenden Phasen kann man fünf Hauptgruppen bilden. Die bei drei Formarten theoretisch möglichen sechs Kombinationen vermindern sich um den Fall gasförmig-gasförmig, der wegen der unbeschränkten gegenseitigen Mischbarkeit aller Gase in Wirklichkeit nicht vorkommt. Wir unterscheiden also die heterogenen Gleichgewichte:

1. gasförmig-flüssig, 2. gasförmig-fest, 3. flüssig-flüssig, 4. flüssig-fest, 5. fest-fest.

Innerhalb dieser Hauptgruppen ergibt sich als weiteres Einteilungsprinzip die Beteiligung der Bestandteile an dem Aufbau der Phasen. Wenn auch theoretisch in jeder Phase ein chemisches Gleichgewicht bestehen muß, das mithin die Anwesenheit beider Bestandteile fordert, so kann die Lage dieses Gleichgewichts doch derartig sein, daß in einer Phase die eine Komponente ganz vorherrschend, die zweite nur in minimaler Menge vorhanden ist; man kann dann diese Phase als den einen praktisch reinen Bestandteil ansprechen. Hieraus ergeben sich für bestimmte Fälle besondere Folgerungen hinsichtlich der Zusammensetzung solcher Phasen. Wenn sie flüssig oder fest sind, bleibt nämlich, da ihre Zusammensetzung praktisch unveränderlich ist, auch die Konzentration der vorwaltenden Komponente darin praktisch konstant. Wenn beide Bestandteile in irgendeiner Phase vorhanden sind, resultieren noch verschiedene Unterabteilungen, wenn man die Lage des chemischen Gleichgewichts zwischen ihnen berücksichtigt. Dieses kann so liegen,

[645] Vgl. hierzu H. W. B. ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, II, 1, S. 52 (Braunschweig, Vieweg 1904).

daß neben der Verbindung[646] die freien Bestandteile gut nachzuweisen sind. In anderen Fällen aber spielen letztere eine nur untergeordnete Rolle, und man wird dann die Verbindung als praktisch undissoziiert anzusehen haben. Kommt neben einer Verbindung dieser Art auch noch die eine Komponente frei in variabler Konzentration in einer solchen Phase vor, so unterscheidet sich diese, wie oben bereits erwähnt, phasentheoretisch nicht von einer Phase, die aus beiden Bestandteilen in wechselndem Verhältnis (mit oder ohne chemische Bindung) aufgebaut ist. Besondere Unterfälle liegen aber dann vor, wenn eine Phase nur die praktisch undissoziierte Verbindung enthält; dann ergibt sich für Flüssigkeiten und feste Körper wieder eine Festlegung der Konzentration. Ist die Spaltung der Verbindung in beiden Phasen praktisch zu vernachlässigen, so geht unser heterogenes chemisches Gleichgewicht in ein „physikalisches" Zweiphasengleichgewicht für einen reinen Stoff, eben die betreffende Verbindung, über. Man sieht also, wie zwischen „chemischen" und „physikalischen" Gleichgewichten ein kontinuierlicher Übergang vorhanden ist. Denn es ist ja ganz unmöglich, anzugeben, bis zu welcher Gleichgewichtslage eine Verbindung als „praktisch" ungespalten gelten darf.

Die nach den angegebenen Grundsätzen aufgestellten Einzelfälle ergeben sich demnach für konstante Temperatur wie folgt:

1. Gleichgewicht gasförmig-flüssig.
   a) Die gasförmige Phase enthält praktisch nur einen Bestandteil, die flüssige Phase beide Bestandteile.
      α) Die flüssige Phase hat variable Zusammensetzung, und zwar:
         αα) in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
         ββ) in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung.
      β) Die flüssige Phase ist praktisch reine Verbindung, hat also konstante Zusammensetzung (und Konzentration).
   b) Die flüssige Phase enthält praktisch nur einen Bestandteil, die gasförmige Phase beide Bestandteile.
      α) Die gasförmige Phase hat variable Zusammensetzung, und zwar:
         αα) in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
         ββ) in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung.
      β) Die gasförmige Phase ist praktisch reine Verbindung, hat also konstante Zusammensetzung (aber variable Konzentration).
   c) Beide Phasen enthalten beide Bestandteile.
      α) In variabler Zusammensetzung:
         αα) in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
         ββ) in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung.
      β) In variabler Zusammensetzung in der gasförmigen, in konstanter in der flüssigen Phase (Flüssigkeit ist praktisch reine Verbindung, hat praktisch konstante Konzentration):
         αα) das Gas enthält beide Bestandteile (und die Verbindung);
         ββ) das Gas enthält einen Bestandteil und die Verbindung.
      γ) In konstanter Zusammensetzung (aber variabler Konzentration) in der gasförmigen, in variabler in der flüssigen Phase:

[646] Es wird hier überall nur eine Art von Verbindung angenommen.

αα) die Flüssigkeit enthält beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) die Flüssigkeit enthält einen Bestandteil und die Verbindung.

Anmerkung: Der Grenzfall konstanter Zusammensetzung in flüssiger und in gasförmiger Phase stellt entweder das Verdampfungsgleichgewicht einer nichtdissoziierenden flüssigen Verbindung oder ein System aus einer flüssigen, praktisch nichtflüchtigen und einer gasförmigen, in der ersteren praktisch unlöslichen Komponente ohne „chemische Reaktion" zwischen beiden dar, kommt also für unsere Einteilung nicht in Frage.

2. Gleichgewicht gasförmig-fest.

a) Die gasförmige Phase enthält praktisch nur einen Bestandteil, die feste beide Bestandteile.
α) Die feste Phase hat variable Zusammensetzung, und zwar:
αα) in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung.
β) Die feste Phase hat konstante Zusammensetzung (und Konzentration), ist also praktisch reine Verbindung.

b) Die feste Phase enthält praktisch nur einen Bestandteil, die gasförmige beide Bestandteile.
α) Die gasförmige Phase hat variable Zusammensetzung (ev. nur Konzentration), und zwar:
αα) in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung.
β) Die gasförmige Phase ist praktisch reine Verbindung, hat also konstante Zusammensetzung (aber variable Konzentration).

c) Beide Phasen enthalten beide Bestandteile.
α) In variabler Zusammensetzung:
αα) in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung.
β) In variabler Zusammensetzung in der gasförmigen, in konstanter in der festen Phase (feste Phase ist praktisch reine Verbindung, hat daher auch praktisch konstante Konzentration);
αα) das Gas enthält beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) das Gas enthält einen Bestandteil und die Verbindung.
γ) In konstanter Zusammensetzung (variabler Konzentration) in der gasförmigen, in variabler in der festen Phase:
αα) die feste Phase enthält beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) die feste Phase enthält einen Bestandteil und die Verbindung

Anmerkung: Besitzen feste und gasförmige Phase konstante Zusammensetzung, so handelt es sich entweder um das Verdampfungsgleichgewicht der praktisch undissoziierten Verbindung oder um ein Gleichgewicht zwischen zwei miteinander nicht chemisch reagierenden Stoffen. Beide Fälle können hier außer Betracht bleiben.

3. Gleichgewicht flüssig-flüssig.

a) Die eine Flüssigkeit ist praktisch eine reine Komponente, die andere enthält beide Bestandteile, und zwar:
α) In nichtstöchiometrischem, mit dem Druck variablem Verhältnis; letzteres ist

αα) variabel in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) variabel in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung.
β) In stöchiometrischem, vom Druck unabhängigem Verhältnis als praktisch reine Verbindung.

b) Beide Flüssigkeiten enthalten beide Bestandteile.
α) In beiden Phasen in mit dem Druck variabler Zusammensetzung:
αα) beiderseits in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) in der einen in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung), in der andern in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung;
γγ) in beiden in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung.
β) In einer Phase in konstanter (praktisch reine Verbindung), in der andern in mit dem Druck variabler Zusammensetzung; die Veränderlichkeit bezieht sich
αα) auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) auf einen Bestandteil und die Verbindung.

Anmerkung: Der Fall γ, konstante Zusammensetzung in beiden Phasen, würde der Polymorphie fester Stoffe entsprechen und kommt bei Flüssigkeiten nicht vor. Nur bei verschiedenen Verbindungen derselben beiden Bestandteile wäre er möglich. Solche Fälle sind hier aber nicht berücksichtigt.

4. Gleichgewicht flüssig-fest.

a) Die flüssige Phase ist praktisch reine Komponente, die feste Phase enthält beide Bestandteile.
α) In variabler Zusammensetzung (bei variablem Druck):
αα) hinsichtlich beider Bestandteile (und der Verbindung);
ββ) hinsichtlich eines Bestandteils und der Verbindung.
β) In konstanter Zusammensetzung, unabhängig vom Druck, als praktisch reine Verbindung.

b) Die feste Phase ist praktisch reine Komponente, die flüssige Phase enthält beide Bestandteile.
α) In variabler Zusammensetzung (bei variablem Druck):
αα) hinsichtlich beider Bestandteile (und der Verbindung);
ββ) hinsichtlich eines Bestandteils und der Verbindung.
β) In konstanter Zusammensetzung, unabhängig vom Druck, als praktisch reine Verbindung.

c) Beide Phasen enthalten beide Bestandteile.
α) In variabler Zusammensetzung:
αα) beiderseits in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) beiderseits in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung;
γγ) die eine in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung), die andere in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung.
β) In (bei Druckänderung) variabler Zusammensetzung in der flüssigen, in konstanter (praktisch reine Verbindung) in der festen Phase:

αα) die Flüssigkeit enthält beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) die Flüssigkeit enthält einen Bestandteil und die Verbindung.
γ) In konstanter Zusammensetzung in der flüssigen (praktisch reine Verbindung), in variabler (bei Druckänderung) in der festen Phase:
αα) die Veränderlichkeit betrifft beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) die Veränderlichkeit betrifft einen Bestandteil und die Verbindung.

Anmerkung: Wenn feste und flüssige Phase beide Bestandteile in konstantem Verhältnis enthalten, unabhängig vom Druck, so stellt das System einfach das Schmelzgleichgewicht einer nichtdissoziierenden Verbindung dar, gehört also nicht unter die chemischen Gleichgewichte.

5. Gleichgewicht fest-fest.

a) Die eine feste Phase ist praktisch reine Komponente, die andere enthält beide Bestandteile, und zwar:
α) In nichtstöchiometrischem, mit dem Druck veränderlichem Verhältnis; letzteres ist
αα) variabel in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) variabel in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung.
β) In stöchiometrischem, vom Druck unabhängigem Verhältnis als praktisch reine Verbindung.

b) Beide festen Phasen enthalten beide Bestandteile.
α) In beiden Phasen in mit dem Druck variabler Zusammensetzung:
αα) beiderseits in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung);
ββ) in der einen in bezug auf beide Bestandteile (und die Verbindung), in der andern in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung;
γγ) in beiden in bezug auf einen Bestandteil und die Verbindung.

c) Der Fall, daß beide festen Phasen beide Bestandteile in konstanter, identischer Zusammensetzung enthalten (praktisch reine Verbindung), nimmt eine Sonderstellung ein.

Die vorstehend charakterisierten Einzelfälle sind zusammen 51. Man sieht also, welche Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten sich schon bei den einfachsten Verhältnissen ergibt. Des weiteren gibt diese Zusammenstellung einen Begriff davon, wie umständlich und ermüdend die konsequente Durchführung des gewählten Einteilungsprinzips werden muß, sobald man die weniger einfachen Systeme mit mehr als zwei Phasen und ferner noch mit mehr als zwei Bestandteilen berücksichtigt. Es bedarf daher wohl keiner besonderen Rechtfertigung, wenn hier nur einzelne Beispiele herausgegriffen werden, auf die systematische Besprechung der überhaupt möglichen Fälle aber verzichtet wird.

Die oben zusammengestellten Einzelfälle mögen jedoch noch etwas näher betrachtet werden. Es wird sich dann zeigen, daß einige von ihnen für die folgenden Erörterungen ausscheiden, weil sie zu derjenigen Gruppe gehören, die bereits früher besprochen wurde und als die der mehr „physikalischen" Gleichgewichte bezeichnet werden konnte.

Wir wollen, um die Übersicht zu erleichtern, die Bestandteile A und B, sowie eine Verbindung beider, AB[646a], annehmen, die Konzentration wieder durch die eckig eingeklammerten Symbole bezeichnen und je nach der Phase, in der sie vorkommen, einen Index (g = gasförmig; fl = flüssig; f = fest) hinzufügen. Durch kleine Buchstaben sollen minimale, praktisch zu vernachlässigende Konzentrationen angedeutet werden. Das Symbol $[a]_f$; $[b]_f$; $[AB]_f$ würde also bedeuten, daß praktisch ungespaltene feste Verbindung vorliegt.

Unsere Gruppen nehmen dann folgendens Aussehen an:

1. gasförmig-flüssig.

a) $[A]_g$; $[b]_g$; $[a\,b]_g$.

α)

αα) $[A]_{fl}$; $[B]_{fl}$; $[AB]_{fl}$; $[A]_g$; $([b]_g$; $[a\,b]_g)$.

Nr. 1. Beispiel: Kohlendioxyd (A) und Wasser (B), im Gleichgewichte mit Kohlensäure, H_2CO_3(AB), bei 0°.

$[CO_2]_{fl}$; $[H_2O]_{fl}$; $[H_2CO_3]_{fl}$; $[CO_2]_g$; $([H_2O]_g$; $[H_2CO_3]_g)$.

ββ) $[A]_{fl}$; $([b]_{fl})$; $[AB]_{fl}$; $[A]_g$; $([b]_g$; $[a\,b]_g)$.

Nr. 2. Beispiel: Äther (A), enthaltend Schwefelsäureanhydrid (B), das praktisch vollständig Diäthylsulfat (AB) liefert.

$[(C_2H_5)_2O]_{fl}$; $([SO_3]_{fl})$; $[(C_2H_5)_2SO_4]_{fl}$; $[(C_2H_5)_2O]_g$; $([SO_3]_g$; $[(C_2H_5)_2SO_4]_g)$.

β) $([a]_{fl}$; $[b]_{fl})$; $[AB]_{fl}$; $[A]_g$; $([b]_g$; $[a\,b]_g)$.

Dieser Fall würde aus dem vorigen dadurch entstehen, daß man den (leicht flüchtigen) Stoff A in der Verbindung AB als praktisch unlöslich annimmt. Man könnte dann eine Dampfphase, die wesentlich A-Dampf enthält, über der praktisch reinen flüssigen Verbindung AB erhalten. Der Druck müßte natürlich stets unterhalb des Dampfdrucks des flüssigen A bei der betreffenden Temperatur bleiben.

Nr. 3. Beispiel[647]: Geschmolzenes Stickstofftrioxyd (AB), als Verbindung von Tetroxyd (B) mit Stickoxyd (A), neben gasförmigem Stickoxyd, bei etwa $-100°$ und $<$ rund 40 Atmosphären Druck.

$([NO]_{fl}$; $[N_2O_4]_{fl})$; $[N_2O_3]_{fl}$; $[NO]_g$; $([N_2O_4]_g$; $[N_2O_3]_g)$.

b) $[A]_{fl}$; $[b]_{fl}$; $[a\,b]_{fl}$.

α)

αα) $[A]_{fl}$ $([b]_{fl}$; $[a\,b]_{fl})$; $[A]_g$; $[B]_g$; $[AB]_g$.

Nr. 4. Beispiel: Ein flüssiges Metall (M) von merklichem Dampfdruck, im Gleichgewichte mit seinem dampfförmigen, disso-

[646a] Das Symbol AB soll nicht ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis (A:B = 1:1) darstellen, sondern allgemein irgend eine Verbindung, also im Sinne von $A_x B_y$.

[647] N. v. Wittorff, Z. f. anorg. Chem. *41*, 85 (1904).

ziierten Chlorid MCl_2 und Chlor. Das Metall soll selbst nicht merklich Chlor oder Chlorid auflösen.

$[M]_f$; $([Cl_2]_f$; $(MCl_2)_f)$; $[M]_g$; $[Cl_2]_g$; $[MCl_2]_g$.

ββ) $[A]_f$; $([b]_f$; $[a\,b]_f)$; $[A]_g$; $([b]_g)$; $[AB]_g$.

Nr. 5. Beispiel: Der gleiche Fall, nur soll der Chloriddampf praktisch undissoziiert sein, also

$[M]_f$; $([Cl_2]_f$; $[MCl_2]_f)$; $[M]_g$; $([Cl_2]_g)$; $[MCl_2]_g$.

β) $[A]_f$; $([b]_f$; $[a\,b]_f)$; $([a]_g$; $[b]_g)$; $[AB]_g$.

Nr. 6. Beispiel: Wie das vorige, nur außerdem ein praktisch nichtflüchtiges Metall; demnach

$[M]_f$; $([Cl_2]_f$; $[MCl_2]_f)$; $([M]_g$; $[Cl_2]_g)$; $[MCl_2]_g$.

c)

α)

αα) $[A]_f$; $[B]_f$; $[AB]_f$; $[A]_g$; $[B]_g$; $[AB]_g$.

Nr. 7. Beispiele: Jod-Brom ($J_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\,JBr$).

Methyläther-Chlorwasserstoff ($(CH_3)_2O + HCl \rightleftarrows (CH_3)_2O \cdot HCl$).

In beiden Phasen ein deutliches Gleichgewicht, also z. B.:

$[(CH_3)_2\,O]_f$; $[HCl]_f$; $[(CH_3)_2\,O \cdot HCl]_f$; $[(CH_3)_2\,O]_g$; $[HCl]_g$; $[(CH_3)_2\,O \cdot HCl]_g$.

Einen Sonderfall, der hierher gehört, stellt das Gleichgewicht[648] zwischen flüssigem Quecksilber und (nicht absolut trockenem) Kalomeldampf dar. Hier ist in der flüssigen Phase neben dem einen Bestandteil (Hg) praktisch nur die Verbindung (HgCl, als Verbindung von Hg mit $HgCl_2$ aufgefaßt) vorhanden, während das Chlorür im Dampf praktisch vollkommen in Quecksilber und Chlorid dissoziiert ist. Hier haben wir also:

$[A]_f$; $([b]_f)$; $[AB]_f$; $[A]_g$; $[B]_g$; $([a\,b]_g)$.

$[Hg]_f$; $([HgCl_2]_f)$; $[HgCl]_f$; $[Hg]_g$; $[HgCl_2]_g$; $([HgCl]_g)$.

Das Gleichgewicht liegt hier in der flüssigen Phase stark nach der Seite der ungespaltenen, in der gasförmigen nach der Seite der völlig gespaltenen Verbindung verschoben.

ββ) $[A]_f$; $([b]_f)$; $[AB]_f$; $[A]_g$; $([b]_g)$; $[AB]_g$.

Nr. 8. Beispiel: Wässerige Salpetersäure, als Gleichgewichtssystem zwischen Anhydrid und Wasser ($N_2O_5 + H_2O \rightleftarrows 2\,HNO_3$), neben dem Dampf.

$[H_2O]_f$; $([N_2O_5]_f)$; $[HNO_3]_f$; $[H_2O]_g$; $([N_2O_5]_g)$; $[HNO_3]_g$.

β)

αα) $([a]_f$; $[b]_f)$; $[AB]_f$; $[A]_g$; $[B]_g$; $[AB]_g$.

Nr. 9. Beispiele dieser Art sind bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Daß sie möglich sind, ist kaum zweifelhaft. Die flüssige Verbindung müßte praktisch undissoziiert sein und einen merklichen

[648] A. Smith und A. W. C. Menzies, Z. f. physik. Chem. 76, 251; 713 (1911).

Dampfdruck besitzen. Die reinen Bestandteile müßten (nach unseren Betrachtungen über den Zusammenhang der Gleichgewichte in verschiedenen Phasen) in der flüssigen Verbindung praktisch unlöslich sein.

Die bekannten wenig dissoziierten Flüssigkeiten (z. B. JCl) geben auch einen wenig dissoziierten gesättigten Dampf; im Falle hoher Dissoziation im Dampf (JCl_3) finden sich auch Hinweise auf erhebliche Dissoziation der Flüssigkeit. Es scheint also, daß die obengenannten Bedingungen in der Regel nicht erfüllt sind.

ββ) $([a]_f$; $[b]_f)$; $[AB]_f$; $[A]_g$; $([b]_g)$; $[AB]_g$.

Nr. 10. Beispiel[649]: Jodmonochlorid im Gemische mit kleinen Mengen Chlor (bei 90—95°). Die Flüssigkeit enthält dann nur sehr wenig Trichlorid, ist also praktisch reines, und zwar nahezu undissoziiertes Monochlorid; der Dampf ist eine Mischung von Monochlorid und Chlor.

$([Cl_2]_f$; $[J_2]_f)$; $[JCl]_f$; $[Cl_2]_g$; $([J_2]_g)$; $[JCl]_g$.

γ)

αα) $[A]_f$; $[B]_f$; $[AB]_f$; $([a]_g$; $[b]_g)$; $[AB]_g$.

Nr. 11. Ein Beispiel dieser Art müßte eine merklich dissoziierte Flüssigkeit und ein praktisch undissoziiertes Gas aufweisen. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß solche Fälle tatsächlich häufig vorkommen. Die Verbindung müßte jedenfalls außerordentlich viel leichter flüchtig sein als jede der Komponenten.

Hierher gehört vermutlich die feuerflüssige Schmelze einiger Metaborate, aus welcher das Salz sehr merklich verdampft, während die Komponenten, Borsäureanhydrid und Metalloxyd, praktisch nichtflüchtig sind.[650] In der flüssigen Schmelze besteht höchstwahrscheinlich ein homogenes Gleichgewicht.

ββ) $[A]_f$; $([b]_f)$; $[AB]_f$; $([a]_g$; $[b]_g)$; $[AB]_g$.

Nr. 12. Beispiel[651]: Das System Schwefel-Chlor bei einem Gehalte von weniger Chlor, als der (praktisch ungespaltenen) Verbindung S_2Cl_2 entspricht. Die Flüssigkeit ist dann eine Mischung von Schwefel mit Schwefelchlorür, der Dampf bei kleinerem Gehalt der Flüssigkeit an Schwefel praktisch reines Schwefelchlorür. Wir haben demnach:

$[S_x]_f$; $([Cl_2]_f)$; $[S_2Cl_2]_f$; $([S_x]_g$; $[Cl_2]_g)$; $[S_2Cl_2]_g$.

2. gasförmig-fest.

a) $[A]_g$; $([b]_g$; $[a\,b]_g)$.

α)

αα) $[A]_f$; $[B]_f$; $[AB]_f$; $[A]_g$; $([b]_g$; $[a\,b]_g)$.

[649] B. J. Karsten, Z. f. anorg. Chem. *53*, 387 (1907).

[650] W. Guertler, Vortrag auf dem VI. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie (Rom) 1906, Sekt. III, A, Bericht S. 400. Chem. Zentralbl. *1907*, I, 1518.

[651] A. H. W. Aten, Z. f. physik. Chem. *54*, 55 (1906).

Nr. 13. Beispiel: Hierher gehören vermutlich die verdünnten Lösungen von Wasserstoff in Palladium (vgl. oben S. 588) im Gleichgewichte mit dem Gase. Sie enthalten wahrscheinlich neben überschüssigem Metall eine Verbindung (Pd_xH) und freien Wasserstoff als zweites Spaltungsprodukt der dissoziierten Verbindung. Daß der Wasserstoff im Metall wohl einatomig gelöst ist, stört den Charakter des Gleichgewichts an sich nicht. Das Schema würde also sein:

$$[H]_t;\ [Pd]_t;\ [Pd_xH]_t;\ [H_2]_g;\ ([Pd]_g;\ [Pd_xH]_g).$$

ββ) $[A]_t$; $([b]_t)$; $[AB]_t$; $[A]_g$; $([b]_g$; $[a\,b]_g)$ (I.)
oder $[B]_g$; $([a]_g$; $[a\,b]_g)$ (II.).

Nr. 14. Beispiele vom Typus I kommen zweifellos sehr häufig vor. Es würden dazu Fälle, wie etwa Sättigungsgleichgewicht zwischen Schwefeldampf und einem praktisch ungespaltenen festen Sulfid, das Schwefel lösen kann, gehören. Doch müssen wir derartige Fälle zu denen rechnen, die wir von der eigentlichen Betrachtung ausschließen werden (s. weiter unten), weil das hier in Frage kommende Gleichgewicht anderer Art ist als bei den uns vornehmlich interessierenden Fällen.

Dagegen gehören zum Typus II zahlreiche wichtige Beispiele. Da nur eine feste Phase auftreten, die Gasphase anderseits nur einen Bestandteil enthalten soll, ergibt sich daraus die Notwendigkeit, daß der andere Bestandteil bei der Dissoziation der Verbindung eine feste Lösung mit dem Überschuß der Verbindung bilden muß. Die sich daraus herleitenden Folgerungen werden bei der Besprechung einzelner Beispiele unten noch eingehender zu erörtern sein.

Hier sei nur erwähnt, daß zu diesem Typus eine Reihe verschiedenartiger Systeme, wie dissoziierende Oxyde, Sulfide, Hydride, Nitride und sicher auch viele andere Substanzen, deren Verhalten nur noch nicht genauer untersucht ist, zu rechnen sind.

Für das Beispiel des Kupferoxyds, als Verbindung der Bestandteile Sauerstoff und Kupferoxydul aufgefaßt, ergibt sich das Symbol:

$$[Cu_2O]_t;\ ([O_2]_t);\ [CuO]_t;\ [O_2]_g;\ ([Cu_2O]_g;\ [CuO]_g).$$

β) $([a]_t$; $[b]_t)$; $[AB]_t$; $[A]_g$; $([b]_g$; $[a\,b]_g)$.

Nr. 15. Die Beispiele dieser Art leiten sich aus denen der vorigen Gruppe dadurch ab, daß die überschießende, gasförmige Komponente in der festen Verbindung praktisch unlöslich ist; es ist das wohl in den meisten Fällen so, wie ein Hinweis auf das Verhalten z. B. des Chlors zu festen Chloriden, des Sauerstoffs zu festen Oxyden usw. zeigen dürfte. Auch diese Beispiele als Sonderfälle des Typus I der vorigen Gruppe interessieren uns hier nicht weiter. Dagegen beanspruchen erhebliches Interesse die aus dem Typus II sich ableitenden Sonderfälle. Es würden das Systeme sein, bei denen die Ausbildung der Gasphase praktisch keine Änderung der Zusammensetzung der festen Phase (praktisch reine Verbindung) bewirkt. Das ist mit genügender

Annäherung zu erreichen, wenn die Mengenverhältnisse der beiden Phasen zweckentsprechend gewählt werden. Solche Systeme, deren Existenzgebiet allerdings ziemlich eng ist, sind dann geeignet, obere Grenzwerte von Dissoziationsdrucken zu liefern, die ein gewisses Interesse besitzen. Wir haben hier etwa an praktisch reines, mit relativ nur wenig abgespaltenem Sauerstoff (Gasphase relativ sehr klein) im Gleichgewichte stehendes Kupferoxyd zu denken. Das System wäre dann also:

$$([Cu_2O]_t;\ [O_2]_t);\ [CuO]_t;\ [O_2]_g;\ ([Cu_2O]_g;\ [CuO]_g).$$

b) $[A]_t;\ ([b]_t;\ [ab]_t)$.

α)

αα) $[A]_t;\ ([b]_t;\ [ab]_t);\ [A]_g;\ [B]_g;\ [AB]_g$.

Nr. 16. Als Beispiele kämen hier etwa in Frage Gleichgewichte zwischen einem festen Metall mit merklichem Dampfdruck und den Dämpfen flüchtiger Verbindungen zweier Wertigkeitsstufen (wobei diejenige der niederen Stufe als Verbindung des Metalls mit derjenigen der höheren aufzufassen wäre) oder entsprechende Systeme aus Metalloiden und ihren Verbindungen. Vielleicht wären hierfür geeignet Arsen neben Dampf von Pentasulfid und Trisulfid (bzw. Trisulfid und Disulfid), oder roter Phosphor neben Pentoxyd und Trioxyd. Im ersteren Falle hätten wir:

$$[As]_t;\ ([As_2S_5]_t;\ [As_2S_3]_t);\ [As]_g;\ [As_2S_5]_g;\ [As_2S_3]_g.$$

Beispiele dieser Art sind noch nicht bekannt.

ββ) $[A]_t;\ ([b]_t;\ [ab]_t);\ [A]_g;\ ([b]_g);\ [AB]_g$ (I.)
oder $([a]_g);\ [B]_g;\ [AB]_g$ (II.).

Nr. 17. Beispiele vom Typus I haben wieder kaum Interesse. Es würde dazu etwa das sich aus der vorigen Gruppe als Grenzfall ergebende System von Arsen, Arsendampf und Disulfiddampf gehören (völlige Abwesenheit der Verbindung der höherwertigen Stufe).

Wichtig ist dagegen der Typus II. Ihm gehören mancherlei Beispiele von größerem Interesse an. Es mögen hier nur genannt sein das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und seinen beiden Sauerstoffverbindungen, sowie dasjenige zwischen Nickel, Kohlenoxyd und Nickeltetracarbonyl.

Wir haben dann, wenn Kohlenoxyd als Verbindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Dioxyd gilt,

$$[C]_t;\ ([CO_2]_t;\ [CO]_t);\ ([C]_g);\ [CO_2]_g;\ [CO]_g.$$

Für das zweite Beispiel:

$$[Ni]_t;\ ([CO]_t;\ [Ni(CO)_4]_t);\ ([Ni]_g);\ [CO]_g;\ [Ni(CO)_4]_g.$$

Beide Beispiele werden uns noch eingehender beschäftigen, da sie sich bezüglich des Zusammenhangs zwischen Konzentration und Zusammensetzung der Gasphase verschieden verhalten.

β) $[A]_t;\ ([b]_t;\ [ab]_t);\ ([a]_g;\ [b]_g);\ [AB]_g$.

Nr. 18. Dies ist ebenfalls eine nebensächliche Gruppe. Ein Beispiel

wäre Kohlenstoff als feste Phase neben Kohlenoxyd als Gasphase bei sehr hohen Temperaturen.

c)

α)

αα) $[A]_f$; $[B]_f$; $[AB]_f$; $[A]_g$; $[B]_g$; $[AB]_g$.

Nr. 19. Für diesen allgemeinsten Fall der chemischen Gleichgewichte zwischen einer festen und einer gasförmigen Phase ist kein Beispiel bekannt. Die erforderlichen Bedingungen, daß beide Bestandteile und die Verbindung im festen Zustande unbeschränkt mischbar und sämtlich erheblich flüchtig sind, dürften wohl nur ganz ausnahmsweise sämtlich erfüllt sein.

ββ) Hier sind wieder zwei verschiedene Typen denkbar:

$[A]_f$; $([b]_f)$; $[AB]_f$; $[A]_g$; $([b]_g)$; $[AB]_g$ (I.)

oder $([a]_g)$; $[B]_g$; $[AB]_g$ (II.).

Nr. 20. Von ihnen beansprucht I. kaum Interesse. Als Beispiel käme etwa in Betracht ein flüchtiges Sulfid, das in festem Zustande merklich Schwefel löst.

Für den Typus II ist ebenfalls kein Beispiel sicher bekannt. Möglicherweise gehört hierher das System Iridium-Sauerstoff bei sehr hoher Temperatur. Es bildet sich dabei ein flüchtiges Iridiumoxyd[652] noch unbekannter Art. Es ist denkbar, daß dieses mit überschüssigem Metall in ähnlicher Weise feste Lösungen gibt, wie bei tieferen Temperaturen das Dioxyd. Dann wäre das Gleichgewichtssystem das folgende:

$[Ir]_f$; $([O_2]_f)$; $[IrO_x]_f$; $([Ir]_g)$; $[O_2]_g$; $[IrO_x]_g$.

β)

αα) $([a]_f$; $[b]_f)$; $[AB]_f$; $[A]_g$; $[B]_g$; $[AB]_g$.

Nr. 21. In diese Abteilung gehören die meisten genauer untersuchten Beispiele. Was die Lage des Gleichgewichts in der Gasphase betrifft, so scheint in der Regel die Dissoziation der Verbindung entweder praktisch vollständig oder praktisch gleich Null zu sein. Fälle dieser Art werden noch eingehender besprochen werden. Es zählen zu diesen das Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumcarbamat, Phosphoniumbromid, Ammoniumchlorid, Kalomel u. a. Für den Fall des Ammoniumchlorids nimmt das allgemeine Schema

$([NH_3]_f$; $[HCl]_f)$; $[NH_4Cl]_f$; $[NH_3]_g$; $[HCl]_g$; $[NH_4Cl]_g$

unter gewöhnlichen Verhältnissen, wenn nicht jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen wird, die spezielle Form an:

$([NH_3]_f$; $[HCl]_f)$; $[NH_4Cl]_f$; $[NH_3]_g$; $[HCl]_g$; $([NH_4Cl]_g)$,

d. h. die Spaltung des Dampfes ist praktisch vollständig.

ββ) $([a]_f$; $[b]_f)$; $[AB]_f$; $[A]_g$; $([b]_g)$; $[AB]_g$.

Nr. 22. In absolut trockenem Zustande bildet das Ammoniumchlorid dagegen ein Beispiel für diese Gruppe. Der Dampf ist prak-

[652] L. Wöhler und W. Witzmann, Z. f. Elektrochem. *14*, 106 (1908).

tisch völlig undissoziiert. Man bekommt also für den Überschuß einer Komponente die Form

$([NH_3]_t; [HCl]_t); [NH_4Cl]_t; [NH_3]_g; ([HCl]_g); [NH_4Cl]_g$

oder $([NH_3]_g); [HCl]_g; [NH_4Cl]_g$

je nach der Art des überschüssig gewählten Bestandteils.

γ)

αα) $[A]_t; [B]_t; [AB]_t; ([a]_g; [b]_g); [AB]_g$.

Nr. 23. Bei einem (noch unbekannten) Beispiele dieser Gruppe müßte die flüchtige Verbindung eine feste Lösung mit den praktisch nichtflüchtigen Bestandteilen, alle drei in festem Zustande ein Gleichgewichtssystem darstellend, bilden. Da in der Regel Verbindungen zweier schwerflüchtiger Bestandteile ebenfalls schwerflüchtig sind, ist die Auffindung derartiger Beispiele nicht sehr wahrscheinlich.

ββ) $[A]_t; ([b]_t); [AB]_t; ([a]_g; [b]_g); [AB]_g$.

Nr. 24. Diese Gruppe ist von geringerer Bedeutung. Beispiele dafür sind sehr wohl denkbar. Die leichtflüchtige, praktisch ungespaltene Verbindung müßte mit der einen Komponente, die selbst schwerflüchtig ist, feste Lösungen geben. Derartige Fälle sind aber noch unbekannt.

3. flüssig-flüssig.

Unsere Kenntnisse der Systeme mit zwei flüssigen Phasen sind, soweit es sich um die dabei auftretenden chemischen Gleichgewichte handelt, noch äußerst unvollkommen. So ist kein einziges genau untersuchtes Beispiel vorhanden, bei dem man von einer sicher festgestellten Gleichgewichtslage sprechen könnte. Die im folgenden angeführten Beispiele sind daher nur auf einigermaßen plausible Annahmen gestützt, die sich aus in der Regel nur qualitativen Beobachtungen ergeben.

a) $[A]_{\mathfrak{a}_I}; ([b]_{\mathfrak{a}_I}; [a\,b]_{\mathfrak{a}_I})$.

α)

Nr. 25. αα) $[A]_{\mathfrak{a}_I}; ([b]_{\mathfrak{a}_I}; [a\,b]_{\mathfrak{a}_I}); [A]_{\mathfrak{a}_{II}}; [B]_{\mathfrak{a}_{II}}; [AB]_{\mathfrak{a}_{II}}$.

Hierher gehört vielleicht das Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Phasen, die Natrium und Zink[653] im geschmolzenen Zustande geben. Die eine Schicht ist praktisch reines Natrium, die andere enthält eine in unbekanntem Grade dissoziierte Verbindung, $NaZn_{11}$ oder $NaZn_{12}$, deren Einheitlichkeit nur in festem Zustande festgestellt werden konnte.

Ein weiteres Beispiel ist möglicherweise das Gleichgewicht zwischen flüssigem Kohlendioxyd und Wasser. In der wässerigen Phase haben wir Anhydrid, Kohlensäure und Wasser im Gleichgewichte, während die CO_2-Phase vermutlich praktisch reines Anhydrid ist. Wenigstens läßt der sehr geringe Unterschied ihres

[653] C. H. Mathewson, Z. f. anorg. Chem. *48*, 195 (1906).

Dampfdrucks gegenüber dem von reinem Kohlendioxyd[654] darauf schließen. Wir hätten also beim System Kohlendioxyd-Wasser:

$[CO_2]_{\mathfrak{a}_I}$; $([H_2O]_{\mathfrak{a}_I}$; $[H_2CO_2]_{\mathfrak{a}_I})$; $[CO_2]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[H_2O]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[H_2CO_3]_{\mathfrak{a}_{II}}$.

ββ) $[A]_{\mathfrak{a}_I}$; $([b]_{\mathfrak{a}_I}$; $[a\,b]_{\mathfrak{a}_I})$; $[A]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $([b]_{\mathfrak{a}_{II}})$; $[AB]_{\mathfrak{a}_{II}}$ (I.)
oder $([a]_{\mathfrak{a}_{II}})$; $[B]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[AB]_{\mathfrak{a}_{II}}$ (II.).

Nr. 26. Beispiele dieser Art liegen wahrscheinlich in manchen Salzschmelzen vor, die mit den zugehörigen Metallen im Gleichgewichte stehen. So lösen sich verschiedene Metalle in ihren flüssigen Halogenverbindungen[655] auf, wie Blei, Zinn, Zink u. a. Wenn sie sich hierbei als Metalle lösen, ohne mit dem Haloid unter Bildung eines Subhaloids in Reaktion zu treten, so haben wir den Typus I, andernfalls, wenigstens soweit die Reaktion praktisch vollständig ist, den Typus II. Letzteres scheint der Fall zu sein beim System Calcium-Calciumchlorid (+ Calciumchlorür).[656] Die entsprechenden Symbole (z. B. für Blei bei I und Calcium bei II) würden also sein:

I. $[Pb]_{\mathfrak{a}_I}$; $([Cl_2]_{\mathfrak{a}_I}$; $[PbCl_2]_{\mathfrak{a}_I})$; $[Pb]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $([Cl_2]_{\mathfrak{a}_{II}})$; $[PbCl_2]_{\mathfrak{a}_{II}}$.

II. $[Ca]_{\mathfrak{a}_I}$; $([CaCl_2]_{\mathfrak{a}_I}$; $[Ca_2Cl_2]_{\mathfrak{a}_I})$; $([Ca]_{\mathfrak{a}_{II}})$; $[CaCl_2]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[Ca_2Cl_2]_{\mathfrak{a}_{II}}$.

β) $[A]_{\mathfrak{a}_I}$; $([b]_{\mathfrak{a}_I}$; $[a\,b]_{\mathfrak{a}_I})$; $([a]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[b]_{\mathfrak{a}_{II}})$; $[AB]_{\mathfrak{a}_{II}}$.

Nr. 27. Beispiele für diesen Fall sind wieder sehr zahlreich, gehören aber nicht zu den eigentlichen chemischen Gleichgewichtssystemen. Auch die Paare der vorigen Gruppe würden hierher gehören, wenn die Metalle in den Salzschmelzen nicht löslich wären. Das ist z. B. für das System Indium-Indiummonochlorid erfüllt.

b)

α)

αα) $[A]_{\mathfrak{a}_I}$; $[B]_{\mathfrak{a}_I}$; $[AB]_{\mathfrak{a}_I}$; $[A]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[B]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[AB]_{\mathfrak{a}_{II}}$.

Nr. 28. Diese interessanteste Gruppe mit ausgesprochenen Gleichgewichten zwischen Bestandteilen und Verbindung in beiden flüssigen Phasen ist noch in keinem einzigen Beispiele sicher bekannt. Es gehört hierher zweifellos eine ganze Reihe von Systemen unvollkommen ineinander löslicher Flüssigkeiten, die ihrer chemischen Natur nach miteinander reagieren können, und nach dem chemischen Verhalten der einzelnen Phasen auch müssen. Es seien nur die Paare Triäthylamin-Wasser und Anilin-Wasser genannt. Im ersteren Falle hätten wir also $[N(C_2H_5)_3]_{\mathfrak{a}_I}$; $[H_2O]_{\mathfrak{a}_I}$; $[NH(C_2H_5)_3OH]_{\mathfrak{a}_I}$; $[N(C_2H_5)_3]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[H_2O]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[NH(C_2H_5)_3OH]_{\mathfrak{a}_{II}}$.

ββ) $[A]_{\mathfrak{a}_I}$; $[B]_{\mathfrak{a}_I}$; $[AB]_{\mathfrak{a}_I}$; $[A]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $([b]_{\mathfrak{a}_{II}})$; $[AB]_{\mathfrak{a}_{II}}$.

Nr. 29. Dieser Fall leitet sich aus dem vorigen dadurch ab, daß der Bestandteil B in A praktisch unlöslich ist. Daß solche Beispiele

[654] J. P. Kuenen und W. G. Robson, Z. f. physik. Chem. *28*, 365 (1899).
[655] A. Helfenstein, Z. f. anorg. Chem. *23*, 296 (1900).
[656] W. Borchers und L. Stockem, Z. f. Elektrochem. *8*, 757 (1902).

vorkommen könnten, scheint ja das allerdings zu einer anderen Gruppe gehörige System Natrium-Zink zu beweisen, wo die zweite Komponente in der ersten praktisch unlöslich ist, obwohl beide eine wohlcharakterisierte Verbindung bilden.

Ein Beispiel für den hier vorliegenden Fall ist jedoch nicht bekannt; es ist auch kaum zu erwarten, daß derartige Systeme vorkommen. Denn wenn B in einem Gemisch von A und AB praktisch unlöslich sein soll, so muß auch in der Phase I entweder B ganz zurücktreten, und dann erhalten wir ein Beispiel der nächsten Gruppe; oder aber, es treten A und AB in der Phase I zurück, und dann haben wir den Fall a), α), ββ), II.

ττ) $[A]_{\mathfrak{a}_I}$; $([b]_{\mathfrak{a}_I})$; $[AB]_{\mathfrak{a}_I}$; $[A]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $([b]_{\mathfrak{a}_{II}})$; $[AB]_{\mathfrak{a}_{II}}$ (I.)
oder $([a]_{\mathfrak{a}_{II}})$; $[B]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[AB]_{\mathfrak{a}_{II}}$ (II.).

Nr. 30. Der Typus I würde wieder einen uns hier kaum interessierenden Fall darstellen, nämlich im wesentlichen ein Zweiphasensystem aus zwei chemisch nicht miteinander reagierenden Substanzen; als Komponenten wären dann A und AB anzusehen.

Der Typus II dagegen verlangt die Erfüllung der Bedingung, daß A in dem Gemisch von B und AB, B in dem von A und AB praktisch unlöslich ist. Das ist aber nur dann denkbar, wenn AB in beiden Phasen stark zurücktritt; denn sonst würde die in beiden Phasen vorhandene, mit A wie mit B mischbare Verbindung AB ganz ebenso wirken müssen, wie z. B. Alkohol auf die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Äther (s. S. 427), d. h. die gegenseitige Mischbarkeit von A und B erhöhen. Dadurch würde aber unser System unmöglich gemacht. Daraus folgt, daß wir es auch hier nicht mit einem wirklichen chemischen Gleichgewichte zu tun haben können, sondern einfach mit demjenigen zweier praktisch nicht mischbaren Flüssigkeiten, A und B, ohne merkliche Reaktion.

β)

αα) $([a]_{\mathfrak{a}_I}$; $[b]_{\mathfrak{a}_I})$; $[AB]_{\mathfrak{a}_I}$; $[A]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[B]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[AB]_{\mathfrak{a}_{II}}$.

Nr. 31. Auch in diesem Falle müssen wieder Einschränkungen gemacht werden. Denn da A und B in AB praktisch unlöslich sein müssen (wie aus ihrem Fehlen in der Phase I hervorgeht), so kann auch in der Phase II AB keine erhebliche Konzentration besitzen. Anderseits gibt es allerdings Beispiele dafür, daß bei partiell mischbaren Flüssigkeitspaaren die Löslichkeit praktisch einseitig ist. Dann handelt es sich aber nur um geringe Löslichkeiten. Wir würden mithin für unseren Fall die Folgerung ziehen, daß die Phase I praktisch undissoziierte Verbindung, die Phase II sehr weitgehend dissoziierte Verbindung darstellt. Als Beispiel wäre denkbar das Gleichgewicht irgendeiner mit Wasser wenig mischbaren Säure mit der wässerigen Lösung ihres in Wasser leicht löslichen Anhydrids (oder Laktons). Wir hätten dann also

$([\text{Anhydrid}]_{\mathfrak{a}_I}$; $[\text{Wasser}]_{\mathfrak{a}_I})$; $[\text{Säure}]_{\mathfrak{a}_I}$; $[\text{Anhydrid}]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[\text{Wasser}]_{\mathfrak{a}_{II}}$; $[\text{Säure}]_{\mathfrak{a}_{II}}$.

Derartige Unterschiede in den Löslichkeiten von Anhydrid und Säure sind bekannt. Es ist dann nur noch erforderlich, daß das Hydratationsgleichgewicht des Anhydrids eine entsprechende Lage hat.

ββ) $([a]_{fl_I}; [b]_{fl_I}); [AB]_{fl_I}; [A]_{fl_{II}}; ([b]_{fl_{II}}); [AB]_{fl_{II}}$.

Nr. 32. Diese Gruppe steht wieder außerhalb der eigentlichen chemischen Gleichgewichtssysteme und beansprucht daher kaum Interesse. Sie setzt praktisch einseitige Löslichkeit zwischen A und AB voraus. Ein hierher gehörendes Beispiel ist vielleicht das von Quecksilber neben geschmolzenem Kalomel. Dieses löst sich (beim Dampf nachgewiesen) in Quecksilber merklich. Es ist also zweifellos, daß letzteres auch in Berührung mit der flüssigen Verbindung etwas davon aufnimmt; fraglich ist noch, ob die Bedingung erfüllt ist, daß flüssiges Kalomel praktisch kein Quecksilber aufnimmt.

4. flüssig-fest.

a) $[A]_{fl}$; $([b]_{fl}; [ab]_{fl})$.

α)

αα) $[A]_{fl}$; $([b]_{fl}; [ab]_{fl})$; $[A]_t$; $[B]_t$; $[AB]_t$.

Nr. 33. Systeme dieser Gruppe müßten, wie ersichtlich, in der festen Phase ein chemisches Gleichgewicht zeigen. Nun ist aber, wie bei der fünften Hauptgruppe noch hervorgehoben wird, über feste Gleichgewichtssysteme so gut wie nichts bekannt. Daher ist es nicht wunderbar, daß Beispiele für diesen Fall nicht vorliegen.

ββ) $[A]_{fl}$; $([b]_{fl}; [ab]_{fl})$; $[A]_t$; $([b]_t)$; $[AB]_t$ (I.)
oder $([a]_t)$; $[B]_t$; $[AB]_t$ (II.).

Nr. 34. Auch für diese Gruppe sind Beispiele nicht bekannt. Es würden bei Typus I Seitenstücke zum Zeolithgleichgewichte sein (vgl. S. 412 u. f.). Faßt man die Bindung des Hydratwassers als „chemisch" auf, so hätte man, da die feste Phase außer dem Hydratwasser noch fest gelöstes Wasser enthält, in dem System Zeolith — wässerige Lösung (praktisch reines Wasser wegen der geringen Löslichkeit des Silikats) folgendes Schema [Z = wasserfreier Zeolith, $Z(H_2O)_x$ = hydratisierter Zeolith]:

$[H_2O]_{fl}$; $([Z]_{fl}; [Z(H_2O)_x]_{fl})$; $[H_2O]_t$; $([Z]_t)$; $[Z(H_2O)_x]_t$.

Der Typus II entspräche dem Falle des mit seinem flüssigen Chlorid + Chlorür im Gleichgewichte stehenden flüssigen Calciums. Es ist denkbar, daß ein flüssiges Metall auch mit der festen Lösung zweier seiner Verbindungen in verschiedenen Gleichgewichtsstufen ein Gleichgewicht bildete. Bekannt ist ein derartiger Fall jedoch nicht.

β) $[A]_{fl}$; $([b]_{fl}; [ab]_{fl})$; $([a]_t; [b]_t)$; $[AB]_t$.

Nr. 35. Diese Gruppe enthält überaus häufig vorkommende Beispiele. Ein solches bildet z. B. Quecksilber neben Kalomel (dieses als

Verbindung von Quecksilber mit Quecksilberchlorid aufgefaßt) bei Zimmertemperatur. Von einem ausgesprochen chemischen Gleichgewichte läßt sich aber natürlich in solchen Fällen nicht reden.

b) $[A]_f$; $([b]_f$; $[a\,b]_f)$.

In diese Abteilung und in die folgende [c)] gehört die überwiegende Mehrzahl der bekannten Beispiele von chemischen Gleichgewichten zwischen einer festen und einer flüssigen Phase.

α)

αα) $[A]_fl$; $[B]_fl$; $[AB]_fl$; $[A]_f$; $([b]_f$; $[a\,b]_f)$.

Nr. 36. Streng genommen bilden wohl alle Lösungen fester Substanzen in Flüssigkeiten Beispiele dieser Art. Denn man darf zum mindesten spurenweise eintretende Solvatation bei allen Lösungsvorgängen annehmen. Gleichwohl ist es eine wohl immer offene Frage, wie das Solvatationsgleichgewicht in den einzelnen Fällen liegt. Auf die Schwierigkeiten, die hier vorliegen und die Ermittelung der Konstitution der Lösungen bisher vereitelt haben, ist schon an anderer Stelle eingegangen worden.

Vielfach liegt bei Systemen, die an sich geeignet wären und auch keine besonderen experimentellen Schwierigkeiten bieten, das Gleichgewicht so weit nach einer Seite verschoben (praktisch vollständiger Verbrauch des einen Bestandteils unter Bildung der Verbindung), daß wir diese Fälle zu der nächstfolgenden Gruppe zu rechnen haben. Das zeigt sich z. B. beim Gleichgewichte fester Anhydride (von Basen und Säuren) mit Wasser. Hier liefert das Anhydrid in der wässerigen Lösung praktisch quantitativ die betreffende Verbindung mit Wasser (Säure oder Base). Ebenso scheint es bei Laktonen zu sein (z. B. beim Phenolphtalein); doch sind hier wohl am ehesten bestimmbare Gleichgewichtszustände in der Lösung zu erwarten. Geeignetes Material liegt noch nicht vor.

Da die feste Phase konstante Konzentration besitzt, so ist damit die Konzentration dieses Bestandteils auch in der flüssigen Phase festgelegt, so daß deren Zusammensetzung bei gegebenem Druck eindeutig bestimmt ist; nur mit letzterem ändert sich (die Temperatur ist ja überall als konstant angenommen) die Zusammensetzung der flüssigen Phase. Wenn jedoch ein weiterer Bestandteil, sei es auch nur als verdünnendes Lösungsmittel, hinzukommt, wird die Zusammensetzung der flüssigen Phase auch bei konstantem Druck variabel. Solche Systeme werden bei den Gleichgewichten dritter Ordnung besprochen werden.

ββ) $[A]_fl$; $([b]_fl)$; $[AB]_fl$; $[A]_f$; $([b]_f$; $[a\,b]_f)$ (I.).
oder $([a]_f)$; $[B]_f$; $([a\,b]_f)$ (II.).

Nr. 37. Typus I stellt wieder kein eigentliches chemisches Gleichgewicht dar, sondern ein gewöhnliches Lösungsgleichgewicht (Beispiel: fester Schwefel, Lösung in Schwefelchlorür). Wichtig ist der sehr verbreitete Typus II. Hierher gehören die schon im vorigen Abschnitt kurz erwähnten Systeme fester Anhydride mit wässerigen Lösungen.

Beispiele: Ag_2O fest; wässerige Lösung von AgOH.
CrO_3 fest; wässerige Lösung von $H_2Cr_2O_7$.

Bei dem Chromsäuregleichgewicht kann man folgende Verhältnisse annehmen:

$[H_2O]_f$; $([CrO_3]_f)$; $[H_2C_2O_7]_f$; $([H_2O]_t)$; $[CrO_3]_t$; $([H_2Cr_2O_7]_t)$.

Daß die in der wässerigen Lösung vorhandene Säure weiterhin wieder in Ionen gespalten ist, tut an sich nichts zur Sache; hier würde dann nur das Gleichgewicht der ungespaltenen Säure mit Wasser und Anhydrid zu berücksichtigen sein. Es ist für Systeme dieser Art charakteristisch genug, daß über die Gleichgewichtsverhältnisse selbst bei einem so einfach scheinenden Beispiele noch keine volle Sicherheit besteht.[657]

β) $([a]_f$; $[b]_f)$; $[AB]_f$; $[A]_t$; $([b]_t$; $[a\,b]_t)$.

Nr. 38. Hier haben wir wieder kein eigentliches chemisches Gleichgewicht, sondern ein Lösungsgleichgewicht zweier ineinander praktisch unlöslichen Stoffe. Beispiele dieser Art sind sehr häufig, interessieren uns aber hier nicht.

c)

α)

αα) $[A]_f$; $[B]_f$; $[AB]_f$; $[A]_t$; $[B]_t$; $[AB]_t$.

Nr. 39. Dies ist der allgemeinste Fall der chemischen Gleichgewichte flüssig-fest. Voraussetzung ist die Bildung fester Lösungen beider Bestandteile mit der Verbindung. Beispiele dieser Art sind bisher nicht bekannt, dagegen solche eines sich hier anschließenden Grenzfalles, der die übernächste Gruppe bildet.

ββ) $[A]_f$; $([b]_f)$; $[AB]_f$; $[A]_t$; $([b]_t)$; $[AB]_t$ (I.)
oder $([a]_t)$; $[B]_t$; $[AB]_t$ (II.)

Nr. 40. Der Typus I dieser Gruppe stellt einen Sonderfall der Gruppe αα) dar; dieser liegt dann vor, wenn die eine Komponente in der festen wie in der flüssigen Phase praktisch vollständig unter Bildung der Verbindung aufgebraucht wird, die Verbindung also nicht merklich dissoziiert.

Auch der Typus II ist denkbar, während der ihm analoge für zwei flüssige Phasen (3, b, α, γγ, II) als nicht möglich bezeichnet werden mußte. Es ist nämlich sehr wohl möglich, daß B zwar mit festem AB eine feste Lösung gibt, in flüssigem AB aber praktisch unlöslich ist (und umgekehrt A). Beispiele sind für beide Typen nicht bekannt.

γγ) $[A]_f$; $[B]_f$; $[AB]_f$; $[A]_t$; $([b]_t)$; $[AB]_t$ (I.) oder
$[A]_f$; $([b]_f)$; $[AB]_f$; $[A]_t$; $[B]_t$; $[AB]_t$ (II.)

Nr. 41. Dieser Fall stellt eine Kombination von αα) und ββ) dar. Bei Typus I würde B zwar mit flüssigem A und AB mischbar sein, nicht aber mit festem; umgekehrt ist es beim Typus II.

---

[657] Siehe hierzu E. Spitalsky, Z. f. anorg. Chem. *54*, 265 (1907). K. Beck, Z. f. Elektrochem. *17*, 845 (1911). E. H. Büchner und A. Prins, Z. f. physik. Chem. *81*, 113 (1912).

Ein Beispiel für den ersteren scheint das System Brom-Jod[658] zu sein. Die Verbindung JBr, die in flüssigem Zustande merklich dissoziiert ist, bildet einerseits mit Brom, anderseits mit Jod Mischkristalle. Wir hätten also z. B. das System

$$[J_2]_\beta;\ [Br_2]_\beta;\ [JBr]_\beta;\ [J_2]_f;\ ([Br_2]_f);\ [JBr]_f.$$

Wahrscheinlicher ist aber, daß auch in der festen Phase etwas freies Brom (und umgekehrt bei Bromüberschuß etwas Jod) enthalten ist. Damit würde dieser Fall in die Gruppe $\alpha\alpha$) rücken. Die Unterscheidung dürfte überaus schwierig sein.

β) $([a]_f;\ [b]_f);\ [AB]_f$.

$\alpha\alpha$) $[A]_\beta;\ [B]_\beta;\ [AB]_\beta;\ ([a]_f;\ [b]_f);\ [AB]_f$.

Nr. 42. Hierher gehören zahlreiche gut untersuchte und interessante Systeme. Es sind das diejenigen Verbindungen, die beim Schmelzen dissoziieren. Mit derartigen Fällen, von denen die des Ammoniumhydrosulfids, des Chloralhydrats, des Brom-ammoniumammoniakats, der Phtalsäure, schließlich mancher Racemverbindungen, des Salpetersäurehydrats, vieler Salzhydrate und anderer „Molekularverbindungen" genannt werden mögen, werden wir uns noch eingehender zu beschäftigen haben.

$\beta\beta$) $[A]_\beta;\ ([b]_\beta);\ [AB]_\beta;\ ([a]_f;\ [b]_f);\ [AB]_f$.

Nr. 43. Diese Gruppe ist wieder unwichtig, da sie keine eigentlichen chemischen Gleichgewichte enthält, sondern Lösungsgleichgewichte, etwa wie das einer festen Säure in Wasser (wobei die Säure als Verbindung von Anhydrid mit Wasser aufgefaßt wird).

γ) $([a]_\beta;\ [b]_\beta);\ [AB]_\beta$.

$\alpha\alpha$) $([a]_\beta;\ [b]_\beta);\ [AB]_\beta;\ [A]_f;\ [B]_f;\ [AB]_f$.

Nr. 44. Ein Beispiel dieser Art würde die Mischbarkeit der Bestandteile mit der Verbindung in festem Zustande und ihre praktische Unlöslichkeit in der flüssigen Verbindung erfordern. Bekannt sind solche Fälle nicht.

$\beta\beta$) $([a]_\beta;\ [b]_\beta);\ [AB]_\beta;\ [A]_f;\ ([b]_f);\ [AB]_f$.

Nr. 45. Diese Gruppe besitzt wieder kaum Interesse, da sie nur einfache Lösungsgleichgewichte, nicht eigentlich chemische, enthält. Die verlangte Mischbarkeit von A und AB in festem Zustande bei praktisch vollkommener Unlöslichkeit von A in flüssigem AB ist noch in keinem Falle beobachtet worden, hat auch wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da die Mischbarkeit im Flüssigkeitszustande in der Regel ausgeprägter ist, als im festen.

5. fest-fest.

Über die in dieser Hauptgruppe vereinigten Gleichgewichtssysteme ist kaum näheres bekannt. Gleichgewichtszustände in

[658] P. C. E. Meerum Terwogt, Z. f. anorg. Chem. 47, 203 (1905).

festen Phasen bieten der experimentellen Erforschung außerordentliche Schwierigkeiten. Da sich die einzelnen Untergruppen daher noch nicht mit Beispielen belegen lassen, so soll hier nur die Einteilung mit Einsetzung der überall im vorstehenden gebrauchten Symbole wiederholt werden. Welche Gruppen für die Lehre vom chemischen Gleichgewicht von Interesse sind, und welche nicht, wird weiter unten gemeinsam für das ganze System festgestellt werden.

a) $[A]_{t_I}$; $([b]_{t_I}$; $[a\,b]_{t_I})$.

α)

Nr. 46. αα) $[A]_{t_I}$; $([b]_{t_I}$; $[a\,b]_{t_I})$; $[A]_{t_{II}}$; $[B]_{t_{II}}$; $[AB]_{t_{II}}$.

Nr. 47. ββ) $[A]_{t_I}$; $([b]_{t_I}$; $[a\,b]_{t_I})$; $[A]_{t_{II}}$; $([b]_{t_{II}})$; $[AB]_{t_{II}}$ (I.)
$[A]_{t_I}$; $([b]_{t_I}$; $[a\,b]_{t_I})$; $([a]_{t_{II}})$; $[B]_{t_{II}}$; $[AB]_{t_{II}}$ (II.).

Nr. 48. β) $[A]_{t_I}$; $([b]_{t_I}$; $[a\,b]_{t_I})$; $([a]_{t_{II}}$; $[b]_{t_{II}})$; $[AB]_{t_{II}}$.

b)

α)

Nr. 49. αα) $[A]_{t_I}$; $[B]_{t_I}$; $[AB]_{t_I}$; $[A]_{t_{II}}$; $[B]_{t_{II}}$; $[AB]_{t_{II}}$.

Nr. 50. ββ) $[A]_{t_I}$; $[B]_{t_I}$; $[AB]_{t_I}$; $[A]_{t_{II}}$; $([b]_{t_{II}})$; $[AB]_{t_{II}}$.

Nr. 51. γγ) $[A]_{t_I}$; $([b]_{t_I})$; $[AB]_{t_I}$; $[A]_{t_{II}}$; $([b]_{t_{II}})$; $[AB]_{t_{II}}$.

Ob der zweite, formal mögliche Typus von γγ), nämlich

$$[A]_{t_I};\ ([b]_{t_I});\ [AB]_{t_I};\ ([a]_{t_{II}});\ [B]_{t_{II}};\ [AB]_{t_{II}},$$

auszuschließen ist, wie bei den Flüssigkeitspaaren, dafür gibt die bisherige Erfahrung noch keinen Anhalt.

Der letzte, auf S. 598 mit c) bezeichnete Fall zweier verschiedener fester Phasen der gleichen Verbindung oder allgemein gleicher und konstanter chemischer Zusammensetzung ist bei vielen polymorphen Stoffen realisiert. Ob man polymorphe Formen als chemisch identisch (gewissermaßen nur „mechanisch" oder kristallographisch verschieden) ansehen soll oder unter Annahme eines sehr engen Zusammenhanges zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallstruktur wesentliche Verschiedenheiten der letzteren auch als Ausdruck chemischer Verschiedenheit anzusehen hat, ist noch unentschieden. In manchen Fällen ist chemische Verschiedenheit polymorpher Substanzen, etwa im Sinne der Polymerie (weißer und roter Phosphor), sehr wahrscheinlich; in anderen Fällen (rhombischer und monosymmetrischer Schwefel) liegt vorläufig noch kein begründeter Anlaß zu einer solchen Annahme vor.

Wir lassen diese Gruppe daher am besten hier außer acht.

Die vorstehende Übersicht läßt wohl schon zur Genüge erkennen, daß die systematische Durchführung einer solchen Einteilung für die Zwecke eines Lehrbuches ausgeschlossen erscheinen muß. Denn schon die besprochenen, allereinfachsten Systeme wirken etwas ermüdend. Die Berücksichtigung und eingehende Durchsprechung aller überhaupt

möglichen Fälle ist aber auch überflüssig. Denn es gibt für dieses Gebiet eine ausführliche Sonderliteratur.[659] Diese liefert aber auch den Beweis, daß die konsequente, man kann sagen unerbittliche Durchführung derartiger Betrachtungen ein Produkt liefert, das keinen Anspruch auf Lesbarkeit mehr erheben kann. Dagegen sind solche Zusammenstellungen als eine unentbehrliche Sammlung des weitzerstreuten Materials zu begrüßen.

Wir wollen damit die Systematik abschließen und nur noch einen Überblick zu gewinnen suchen, welche der bisher aufgezählten Gruppen vom Standpunkte der chemischen Gleichgewichtslehre überhaupt Interesse haben, und welche als unwichtig auszusondern sind.

Eigentliche chemische Gleichgewichte stellen nur dar die Fälle:

Nr. 1, 4, 7, 9, 11 (gasförmig-flüssig);
Nr. 13, 14II, 16, 17II, 19, 20II, 21, 23 (gasförmig-fest);
Nr. 25, 26II, 28, 29, 31II (flüssig-flüssig);
Nr. 33, 34II, 36, 39, 40II, 41, 42, 44 (flüssig-fest);
Nr. 46, 47II, 49, 50, 51II (fest-fest).

Von den 51 Gleichgewichtssystemen sind also 20 als nicht „chemisch" auszusondern. Wir werden in den nächsten Kapiteln einige Beispiele näher kennen lernen, die zu den übrig gebliebenen 31 Gruppen gehören.

341. Beispiele chemischer Gleichgewichte zweiter Ordnung, zweiter Unterordnung, mit einer gasförmigen Phase. Flüssigkeit und Gas. Es ist noch kein einziger Fall bekannt, in dem das chemische Gleichgewicht zwischen zwei Bestandteilen und ihrer Verbindung in beiden Phasen mit einwandfreiem Ergebnis genau untersucht wäre. Das ist ein Beweis dafür, wie große experimentelle Schwierigkeiten solche Untersuchungen bieten. In einem Falle ist wenigstens für die Gasphase das Gleichgewicht genau ermittelt, während allerdings die Erforschung der Konstitution der flüssigen Phase noch aussteht. Dieses Beispiel ist der von C. Friedel entdeckte Chlorwasserstoffmethyläther.

Bringt man Methyläther, $(CH_3)_2O$, und Chlorwasserstoff zusammen, so erhält man bei der Kondensation des Gasgemisches eine bei -2^0 siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $(CH_3)_2O \cdot HCl$ entspricht.[660] Schon die Tatsache, daß die Flüssigkeit die beiden Bestandteile $(CH_3)_2O$ und HCl nicht genau in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis, sondern etwa im Verhältnis 6:5 enthält, und daß dieses Verhältnis je nach den Versuchsbedingungen auch noch etwas wechselt, spricht gegen die Annahme, daß hier eine einheitliche Verbindung vorliege. Der Siedepunkt der Flüssigkeit ist konstant (bei Atmosphärendruck) und liegt erheblich höher als derjenige der schwerer flüchtigen Komponente (Methyläther bei $-23{,}5^0$; Chlorwasserstoff bei $-80{,}3^0$). Der vorliegende Fall erinnert unwillkürlich an den sonstiger konstant siedender Gemische (Salzsäure, Salpetersäure, usw.). Man könnte also der Ansicht

[659] Vor allem das noch im Erscheinen begriffene Werk von H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte (Braunschweig, Vieweg); nach dem Tode des Verfassers fortgesetzt von F. A. H. Schreinemakers. Ferner W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. Bd. II,[2] und II,[3] (letzterer noch im Erscheinen).

[660] C. Friedel, Bull. Soc. Chim. [2] *24*, 160; 241 (1875); Compt. rend. *81*, 152 (1875).

sein, daß es sich hier um ein weiteres Beispiel derartiger ausgezeichneter Mischungen mit einem Minimum in der Dampfdruckkurve handelt, und daß, wie bei der wässerigen Salzsäure usw., auch hier die Konstanz der Zusammensetzung verschwinden muß, wenn man die konstant siedende Mischung unter anderem Drucke herstellt. Das Verhalten des Chlorwasserstoffmethyläthers scheint diesen Schluß zu bestätigen. Für die konstant siedende Mischung ergibt sich ferner die Folgerung, daß der Dampf dieselbe prozentische Zusammensetzung hat wie die Flüssigkeit. Auch dafür gibt das Beobachtungsmaterial einen gewissen Anhalt. Es wäre nun unmöglich, die Frage, ob und wie weit die Komponenten sich tatsächlich zu der mutmaßlichen Verbindung vereinigen, mit Sicherheit zu beantworten, wenn die Dampfphase nicht darüber Aufschluß gäbe. Die Möglichkeit, das chemische Gleichgewicht im Dampfe zu fassen, beruht auf dem glücklichen Umstande, daß die hier in Frage kommende Reaktion unter Kontraktion erfolgt; andernfalls wäre die Lage des Gleichgewichts der direkten Untersuchung unzugänglich. Denn jeder Versuch, die Konzentration an dem einen oder andern Bestandteil oder der Verbindung analytisch zu ermitteln, muß an der Schnelligkeit scheitern, mit der sich das durch irgendeinen Eingriff gestörte Gleichgewicht wieder herstellt. Wenn man also z. B. den Gehalt des Dampfes an Chlorwasserstoff durch Bindung dieses Bestandteils an Alkali zu ermitteln sucht, findet man nicht den freien Chlorwasserstoff allein, sondern zugleich auch den als Chlorwasserstoffmethyläther gebundenen, indem sich sofort wieder neue Verbindung spaltet, wenn Chlorwasserstoff aus dem Gleichgewichtssystem entfernt wird. Diese Eigentümlichkeit der schnellen Einstellung der Gleichgewichte, ihre große Beweglichkeit, verhindert in den meisten Fällen die Ermittelung der Gleichgewichtslage. Das gilt nicht nur für Gasgleichgewichte, sondern ebenso für diejenigen in Flüssigkeiten, insbesondere in wässerigen Lösungen (Ammoniak in Wasser!). Durch Analyse findet man also gewöhnlich nur die Bruttozusammensetzung aus den Bestandteilen, nicht aber das eigentliche Gleichgewicht.

Während nun in unserem Fall das Gleichgewicht der flüssigen Phase vorläufig unbestimmbar ist, konnte das Gleichgewicht im Dampfe festgestellt werden. Die Reaktion

$$(CH_3)_2O + HCl \rightleftarrows (CH_3)_2O \cdot HCl$$

verläuft ja im Sinne von links nach rechts unter Verminderung der Molekelzahl. Im Gaszustande muß sich also die Vereinigung der Bestandteile durch Druckabnahme (oder, was dasselbe ist, Erhöhung der Dampfdichte) verraten. In der Tat zeigte sich beim Zusammenbringen der gasförmigen Komponenten ein solches Phänomen. In dem gleichen Sinne ist die Abhängigkeit des Molekulargewichts des (ungesättigten) Dampfes vom Druck zu deuten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Friedel sind später von R. Wegscheider einer Neuberechnung[661] unterzogen worden.

Es zeigte sich bei konstanter Temperatur eine recht befriedigende Konstanz der Werte für die „Gleichgewichtskonstante". Weiterhin konnte auch die Abhängigkeit der Konstante von der Temperatur über ein weites Gebiet hin, namentlich bei höheren Temperaturen und kleineren Drucken,

---

[661] Monatshefte f. Chemie *20*, 320 (1899). Siehe auch J. P. Kuenen, Z. f. physik. Chem. *37*, 485 (1901).

durch eine Formel ausgedrückt werden. Abweichungen finden sich im wesentlichen nur im Gebiete der nahezu gesättigten Dämpfe. Vermutlich spielt hier die Adsorption an der Gefäßwand eine Rolle, vielleicht auch eine geringe Polymerisation. Bei den höchsten angewandten Temperaturen werden Störungen hervorgerufen durch eine langsame Veresterung des Methyläthers zu Methylchlorid und Wasser.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante für die gasförmige Phase stützt sich vornehmlich auf zwei Methoden, mit Hilfe deren FRIEDEL die Natur des Dampfes zu ergründen suchte.

Einmal wurde durch Vergasung gewogener Mengen Flüssigkeit bekannter Zusammensetzung nach HOFMANN die Dampfdichte bestimmt. Aus dieser ergibt sich in sehr einfacher Weise der Anteil, der auf die Verbindung im Gasgemische entfällt. Es mögen z. B. im ganzen ein Mol beider Komponenten, frei und als Verbindung, zusammen in einem gegebenen Volum enthalten sein; ist der Bruchteil a davon zur Verbindung zusammengetreten, so kommen auf die freien Komponenten, deren Mengen bei völliger Dissoziation b Mole und c Mole sein mögen ($b + c = 1$), nur noch $b - a$ und $c - a$ Mole. Im ganzen sind also $b - a + c - a + a = 1 - a$ Mole (Komponenten + Verbindung) im Gemisch vorhanden.

Für die Dichte und damit für das Molekulargewicht des Dampfes wird sich also das $\frac{1}{1-a}$-fache desjenigen Wertes ergeben müssen, der sich aus der Bruttozusammensetzung bei völliger Dissoziation berechnet.

Der letztgenannte Wert ist gleich $b \cdot 36{,}47 + c \cdot 46{,}05$, wenn b die Mole HCl (Molekulargewicht = 36,47), c die Mole $(CH_3)_2O$ (Molekulargewicht = 46,05) bedeutet. Damit ist die molprozentige Zusammensetzung des Dampfes aus beiden Bestandteilen und der Verbindung gegeben: sind D und $D_{ber.}$ die gefundene und die berechnete Dampfdichte, so ist $\frac{D}{D_{ber.}} = \frac{1}{1-a}$; $1 - a = \frac{D_{ber.}}{D}$; $a = \frac{D - D_{ber.}}{D}$. Kennt man ferner die Molekularnormalität (n) des Dampfes, die aus Druck und Temperatur in bekannter Weise hervorgeht ($n = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT}$, wobei p in Atmosphären zu zählen ist, wenn für R der Wert 0,082068 gesetzt wird), so hat man damit auch die Konzentrationen von Chlorwasserstoff (c_1), Methyläther (c_2) und der Verbindung (c_3) in Molekularnormalitäten. Hieraus folgt für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}.$$

Zum andern wurde die Kontraktion gemessen, welche beim Vermischen der reinen Komponenten in bekanntem Verhältnis eintritt. Auch diese Messung liefert wieder $\frac{1}{1-a}$ als Quotienten des Anfangs- und Endvolums und gestattet daher in gleicher Weise die Berechnung der Gleichgewichtskonstante.

In der nachfolgenden Tabelle ist eine Reihe von Messungsergebnissen zusammengestellt. Die Zahlen sind in der angegebenen Weise aus den FRIEDEL'schen Daten neu berechnet. c_1, c_2 und c_3 bedeuten Molekularnormalitäten und gelten in der angegebenen Reihenfolge für Chlorwasserstoff, Methyläther und die Verbindung. Die Versuche 1 bis 4 wurden bei 20,3°, 5 bei 19° und 6 bei 18,8° ausgeführt.

Gleichgewicht zwischen Chlorwasserstoff und Methyläther.

Nr.	c_1	c_2	c_3	$K = \frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$	α	p	$\frac{\text{Mole } (CH_3)_2O}{\text{Mole HCl}}$
1	0,02190	0,01787	0,00346	$11{,}3 \cdot 10^{-2}$	0,84	791	1,19
2	0,02319	0,01885	0,00413	$10{,}6 \cdot 10^{-2}$	0,82	845	
3	0,02084	0,01704	0,00312	$11{,}4 \cdot 10^{-2}$	0,85	750	
4	0,02589	0,02094	0,00531	$10{,}2 \cdot 10^{-2}$	0,80	954	
5	0,00765	0,03178	0,00231	$10{,}5 \cdot 10^{-2}$	0,77	760	3,42
6	0,02247	0,01591	0,00342	$10{,}4 \cdot 10^{-2}$	0,82	761	0,75
—	0,01768	0,01768	0,00624	$10{,}9 \cdot 10^{-2}$	0,85	760	1,00

In den Versuchen 1 bis 4 (nach der ersten Methode) wurde ein flüssiges Produkt, das 45,69 Molprozent HCl und 54,31 Molprozent $(CH_3)_2O$ enthielt, völlig verdampft, und dann die Dampfdichte bei verschiedenen Drucken bestimmt. Letztere sind in der vorletzten Vertikalspalte unter p in mm Hg angegeben. Die Gleichgewichtskonstante, K, schwankt, wie man sieht, zwischen 0,102 und 0,114. Das Mittel ist 0,109. Bei den Versuchen 5 und 6 wurde die zweite Methode (Messung der Kontraktion) angewandt. In 5 ist ein Überschuß von Methyläther, in 6 ein solcher von Chlorwasserstoff vorhanden. Das Mengenverhältnis der Komponenten ist aus der letzten Spalte zu ersehen. Die Konstante liegt bei diesen Versuchen entsprechend der etwas tieferen Versuchstemperatur etwas unter dem Mittelwerte der Versuche 1 bis 4. Da die Abweichung aber noch in die Schwankungsweite bei diesen letzten fällt, können wir die Konstanten für die folgenden Betrachtungen bei allen 6 Versuchen als praktisch gleich ansehen. Es zeigt sich zunächst, daß der Quotient $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$ nicht nur vom Druck, sondern auch von der Zusammensetzung des Gasgemisches unabhängig, also eine wahre Gleichgewichtskonstante ist. In der mit α überschriebenen Kolumne sind sodann die Dissoziationsgrade des Chlorwasserstoffmethyläthers in den verschiedenen Gemischen eingetragen. Für die Berechnung kommt natürlich nicht die Summe der Komponentenmengen in Frage, sondern diejenige Menge Verbindung, die sich bei völliger Vereinigung als Maximum bilden könnte. So berechnet sich denn α z. B. für den Versuch 1 zu $\frac{c_2}{c_2 + c_3}$, für 5 dagegen zu $\frac{c_1}{c_1 + c_3}$ usw. In der letzten Zeile ist unter Zugrundelegung der Konstante $10{,}9 \cdot 10^{-2}$ die Berechnung von α und damit der Teilkonzentration für ein äquimolares Gemisch der Komponenten bei der Temperatur 20° und bei Atmosphärendruck ausgeführt. Ein Vergleich des berechneten Spaltungsgrades (0,85) mit denen in 5 und in 6, bei denen praktisch dieselbe Temperatur und derselbe Druck, mithin auch dieselbe Gesamtkonzentration herrscht, lehrt, daß der Spaltungsgrad bei Abwesenheit eines Überschusses einer der Komponenten ein Maximum darstellt, während Beimischung einer überschüssigen Komponente (welcher von beiden, ist in diesem Falle gleichgültig) die Dissoziation zurückdrängt. Wir finden hier also dieselben Verhältnisse, die schon früher beim Phosphorpentachlorid (S. 563) besprochen worden waren. Auch die α-Werte in den

Versuchen 1 bis 4 lassen wieder bekannte Beziehungen erkennen. Wir sehen, daß α in demselben Gemisch sinkt, wenn der Druck steigt (bei $p = 750$ ist $\alpha = 0{,}85$; bei $p = 954$ dagegen $\alpha = 0{,}80$). Es ist das die Folge davon, daß die Bildung der Verbindung unter Kontraktion erfolgt.

Endlich könnte man die Frage aufwerfen, in welchem Zustande sich denn der gesättigte Dampf beim konstanten Siedepunkte -2^0 befindet. Die Konstante läßt sich nach der von WEGSCHEIDER abgeleiteten Formel für die Abhängigkeit des K von T, der absoluten Temperatur, für -2^0 zu $5{,}5 \cdot 10^{-2}$ berechnen. Man findet dann für den gesättigten Dampf, der beim konstant siedenden Gemisch notwendigerweise dieselbe Zusammensetzung haben muß wie die Flüssigkeit, also $(CH_3)_2O : HCl = 1{,}2 : 1$ (in Molen), einen Spaltungsgrad von rund 0,72.

Hinsichtlich der Natur der konstant siedenden Mischung bestehen noch Unklarheiten. Denn FRIEDEL spricht einerseits davon, daß ein mit überschüssigem Chlorwasserstoff gewonnenes Gemisch zunächst einen Teil des Chlorwasserstoffs abgibt und dann als Ganzes bei -2^0 destilliert. Anderseits erwähnt er aber ein Sieden der von ihm dargestellten Produkte im Intervall von -3^0 bis -1^0. Beide Angaben stehen in Widerspruch zueinander. Hier wäre eine Klärung der Sachlage erwünscht.

Über das Gleichgewicht in der flüssigen Phase ist im Gegensatze zu dem im Dampfe gar nichts bekannt. Wir besitzen ja hier auch keine Methode, um die Anteile der beteiligten Substanzen zu bestimmen oder zu berechnen. Vielleicht wäre es möglich, Leitfähigkeitsbestimmungen hierzu zu verwenden; denn der einzige Elektrolyt in dem Gemisch ist ja vermutlich der Chlorwasserstoff. Er wird allerdings in vorliegendem Falle nur sehr wenig ionisiert sein.

Reinen flüssigen Chlorwasserstoffmethyläther kann man nach allem Vorhergehenden durch Destillation der Rohprodukte nicht gewinnen, genau so wenig, wie etwa reine, 100prozentige Schwefelsäure. Denn wie diese bei der Destillation stets als $98^1/_3$prozentige Säure (bei 330°) übergeht, indem die verdünnteren Lösungen vorwiegend Wasser, die konzentrierteren dagegen Anhydrid verlieren[662], kommt man auch beim Chlorwasserstoffmethyläther von beiden Seiten her auf das konstant siedende Gemisch mit 45,5 Molprozenten HCl, d. h. eine $89^1/_2$prozentige Lösung von Chlorwasserstoffmethyläther in Methyläther. Reine Verbindung würde man dagegen voraussichtlich durch Ausfrierenlassen des Chlorwasserstoffmethyläthers und Auftauen der von der Mutterlauge befreiten Kristalle erhalten. Beim Verdampfen würde sie jedoch unter Abgabe von Chlorwasserstoff wieder das konstant siedende Gemisch liefern.

War in dem Falle des Chlorwasserstoffmethyläthers auf indirektem Wege wenigstens das Gleichgewicht im Dampfe zu ermitteln, so wird auch das unmöglich, wenn bei sehr beweglichem Gleichgewichte die betreffende Reaktion sich ohne Volumänderung abspielt.

Das ist bei einem weiteren genau untersuchten Beispiele der Fall, beim Bromjod (Jodbromid).

Jod vereinigt sich mit Brom zu einer Verbindung, JBr, die als chemisches Individuum kaum existieren dürfte; denn schon die feste Substanz der entsprechenden Zusammensetzung ist vermutlich teilweise in die freien Halogene dissoziiert. Ein Mittel, um diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden, besitzen wir jedoch nicht.

---

[662] R. KNIETSCH, Ber. *34*, 4088 (1901).

Die flüssigen Halogene mischen sich in allen Verhältnissen und geben Produkte, deren Spaltungsgrad man aus demselben Grunde wie im vorigen Beispiele nicht direkt ermitteln kann. Zu jeder flüssigen Mischung gehört eine Dampfphase, die im Zustande der Sättigung ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der Komponenten aufweist. Da aber die Reaktion

$$J_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\,JBr$$

keine Volumänderung bedingt, so scheint hier auch im Dampfe das Gleichgewicht unbestimmbar.

Gleichwohl ist es gelungen, für dessen Lage nicht nur im Dampfe sondern auch in der Flüssigkeit einen gewissen Anhalt zu gewinnen. Auf Grund einer theoretischen Untersuchung von J. J. VAN LAAR[663] über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt bzw. Dampfdruck flüssiger Gemische und Zusammensetzung von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf in Abhängigkeit vom Spaltungsgleichgewichte einer aus den Komponenten sich bildenden Verbindung konnte P. C. E. MEERUM TERWOGT[664] die Spaltung des Jodbromids im flüssigen und gasförmigen Zustande aus experimentellen Daten berechnen. Die theoretische Grundlage enthält allerdings Hilfsannahmen, deren Gültigkeit für den vorliegenden Fall nicht erwiesen ist; doch darf es als wahrscheinlich gelten, daß die vor allem verlangte Proportionalität zwischen dem Dampfdruck jedes Bestandteils der Flüssigkeit und dessen molarer Konzentration bei einem System aus chemisch sich so nahestehenden Stoffen wenigstens annähernd erfüllt ist. Die Gleichgewichtskonstante, die wegen der Konstanz der Molekelzahl wenigstens im Dampfe gänzlich, in der Flüssigkeit wohl ebenfalls praktisch vom Volum unabhängig ist, hat hier die Form

$$K = \frac{\text{Mole } J_2 \times \text{Mole } Br_2}{(\text{Mole } JBr)^2}.$$

Für die flüssige Phase wurde $K_{fl} = 0{,}014$, für die gasförmige $K_g = 0{,}10$ berechnet. Daraus ergibt sich für das stöchiometrische Gemisch im Flüssigkeitszustande ein Spaltungsgrad von 20%, im Dampfzustande von 38%. Die Konstanten sind natürlich noch von der Temperatur abhängig. Die angegebenen Werte beziehen sich auf etwa 50°.

Wenn nun den auf diese Weise gewonnenen Werten auch noch eine erhebliche Unsicherheit anhaftet, so ist es doch ein bemerkenswerter Erfolg, daß auch in einem hoffnungslos erscheinenden Falle zum mindesten eine Orientierung über das Verhältnis und die Größenordnung der Gleichgewichtskonstanten für Flüssigkeit und Gas erzielt worden ist.

342. Fortsetzung. Feste Phase und Gas. Ein Bestandteil als feste Phase. Die bisher genauer untersuchten Systeme dieser Art gehören der Gruppe 2, b, α, ββ, II (Nr. 17) unserer Einteilung an. Es ist also im Gas keine nachweisbare Menge des als feste Phase auftretenden Bestandteils, sondern nur der zweite Bestandteil neben der Verbindung vorhanden.

Wir betrachten zunächst das wichtige Beispiel des Gleichgewichtes zwischen Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

---

[663] Z. f. physik. Chem. *47*, 129 (1904).

[664] Z. f. anorg. Chem. *47*, 203 (1905); s. auch B. J. KARSTEN, Z. f. anorg. Chem. *53*, 365 (1907).

Erhitzt man Kohlenstoff in überschüssigem Sauerstoff, so verbrennt er bekanntlich zu Kohlendioxyd. Läßt man jedoch einen Überschuß des Kohlenstoffs bei höheren Temperaturen dauernd in Berührung mit dem Verbrennungsprodukt, so zeigt sich, daß das Gas eine Veränderung erfährt, die sich in einer Druckzunahme zu erkennen gibt. Es entsteht Kohlenoxyd, das bekannte Produkt der unvollständigen Verbrennung von Kohle, z. B. in Öfen bei unzureichendem Luftzutritt. Ein Teil des Kohlendioxyds bleibt aber unverändert, indem die Reaktion Halt macht, wenn ein bestimmter, von der Temperatur abhängiger Bruchteil des Gases in Kohlenoxyd umgewandelt ist. Die Reaktion ist also umkehrbar, und es muß darum auch umgekehrt Kohlenoxyd bis zu dem gleichen Endzustande in Kohlenstoff und Kohlendioxyd zerfallen können. Das ist in der Tat auch beobachtet worden, und wir sind auf Grund einer Reihe wichtiger Untersuchungen[665] über die hier in Frage kommenden Gleichgewichtsverhältnisse genau unterrichtet.

Boudouard konnte zweifellos nachweisen, daß bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kohlenstoff eine gewisse Menge von Kohlendioxyd entsteht; die entsprechende Menge von Kohlenstoff muß sich also ausscheiden; letzteres hatten schon frühere qualitative Beobachtungen ergeben.

Es konnte dann festgestellt werden, daß das System demselben Gleichgewichtszustande zustrebt, wenn man einmal reines Kohlendioxyd, das andere Mal reines Kohlenoxyd bei derselben Temperatur mit Kohle in Berührung bringt.

Bei Anwendung von Holzkohle und einem Druck von 1 Atmosphäre für das schließlich entstehende Gleichgewichtssystem gibt Boudouard folgende Versuchsdaten:

Temperatur	Volumprozente CO_2	Volumprozente CO
650°	61	39
800°	7	93
925°	4	96

Es ist also gleichgültig, ob man von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd oder einer beliebigen Mischung beider ausgeht; bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck enthält das Gleichgewichtsgemisch Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in einem festen Verhältnis; bei 800° ist z. B. $\frac{CO_2}{CO} = 0{,}075$ usw.

Wir wollen uns über den Grund dieser Erscheinung vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus klar werden.

Es liegt hier die umkehrbare Reaktion vor

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO.$$

Für den Gleichgewichtszustand fordert das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[C] \cdot [CO_2]}{[CO]^2} = K.$$

[665] O. Boudouard, Bull. [3] *21*, 465; 713 (1899); *23*, 137 (1900); *25*, 227 (1901). R. Schenck und F. Zimmermann, Ber. *36*, 1231 (1903). R. Schenck, Z. f. Elektrochem. *10*, 397 (1904). Th. F. E. Rhead und R. V. Wheeler, J. Chem. Soc. *97*, 2178 (1910); *99*, 1140 (1911).

Die Konzentrationen von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd im Gasgemisch sind leicht zu berechnen. Eine andere Frage ist aber, welche Bedeutung hier die Größe [C], d. h. die Konzentration des Kohlenstoffs, hat. Charakteristisch für die vorliegende Reaktion ist die Tatsache, daß die Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlendioxyd niemals freiwillig, sondern stets nur in Berührung mit Grenzflächen bestimmter Art erfolgt. In unserem Falle dient dazu die Oberfläche des dem Gasgemische dargebotenen Kohlenstoffs. Dieser Fall erinnert an den der Vereinigung des Knallgases zu Wasser (s. oben S. 478). Man wird darum der Ansicht sein können, daß von einer Konzentration des Kohlenstoffs in unserem Gasgemisch nicht die Rede sein könne, weil ja eben die Reaktion nicht in der Gasmasse selbst verläuft.

Wir können uns die Rolle, welche die Oberfläche des Kohlenstoffs spielt, etwa folgendermaßen denken: Aus der Gasmasse fliegen fortwährend CO_2- und CO-Molekeln gegen die Oberfläche. Erstere können C-Atome herauslösen unter Bildung von CO; letztere werden dagegen umgekehrt C-Atome abscheiden unter Entstehung von CO_2. Beide Vorgänge erfolgen ununterbrochen und gleichzeitig, wie das die kinetische Theorie erfordert. Der Gleichgewichtszustand wird nun dadurch gekennzeichnet, daß in der Zeiteinheit gleich viele C-Atome die Oberfläche in den beiden entgegengesetzten Richtungen passieren. Wir haben also genau dasselbe kinetische Bild, wie bei dem Verdampfungsgleichgewichte von Flüssigkeiten oder festen Körpern; der Unterschied ist nur der, daß hier der Durchtritt der Kohlenstoffatome unter chemischer Reaktion erfolgt, während wir eine solche bei der gewöhnlichen Verdampfung nicht annehmen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome, welche die Oberfläche in der Zeiteinheit verlassen, wird von der Zahl der auf die Oberfläche in der gleichen Zeit auftreffenden CO_2-Molekeln abhängen, und zwar ihr direkt proportional sein. Denn obwohl jede auftreffende CO_2-Molekel ein Kohlenstoffatom trifft, wird doch nur ein gewisser Bruchteil unter Umständen auftreffen, die der chemischen Reaktion günstig sind. Die Zahl der überhaupt auftreffenden Molekeln ist aber wieder proportional der Konzentration des Kohlendioxyds. Ähnlich wird es mit den CO-Molekeln stehen. Auch sie werden beim Auftreffen (und nur dann) nach der Reaktion $2CO \rightarrow C + CO_2$ zusammentreten und zu je zweien die Hälfte ihres Kohlenstoffs abgeben. Notwendig ist hier aber, daß immer je zwei gleichzeitig denselben Punkt der Oberfläche des Kohlenstoffs erreichen. Dann treffen sie auch stets ein Kohlenstoffatom. Solche Zusammenstöße werden relativ selten sein, da die Bedingungen weit ungünstiger sind, als beim Kohlendioxyd; und erst ein Bruchteil davon wird wirklich zur Reaktion führen. Nach der kinetischen Theorie ist aber die Gesamtzahl der Zusammenstöße proportional dem Quadrate der CO-Konzentration, mithin auch die Zahl der abgeschiedenen Kohlenstoffatome. Wir haben also die Beziehung

$$\frac{\text{Herausgelöste Kohlenstoffatome}}{\text{Abgeschiedene Kohlenstoffatome}} = \frac{k_1 \cdot [CO_2]}{k_2 \cdot [CO]^2},$$

wobei k_1 und k_2 die genannten Proportionalitätsbeziehungen ausdrücken. Im Gleichgewichte treten nun gleichviele Kohlenstoffatome in entgegengesetzter Richtung durch die Grenzfläche, so daß wir erhalten

$$k_1 \cdot [CO_2] = k_2 [CO]^2$$

$$\text{oder } \frac{[CO_2]}{[CO]^2} = \frac{k_2}{k_1} = K'.$$

Das heißt also, daß unter gegebenen Versuchsbedingungen sich ein konstantes Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$ einstellen muß. Denn wenn konstanter Druck herrscht, wie in den oben erwähnten Versuchen, ist $[CO_2]+[CO]$ konstant. Dadurch und durch die Gleichung $\frac{[CO_2]}{[CO]^2} = K'$ ist jede der beiden Konzentrationen für sich (und damit auch die andere) festgelegt, so daß auch $\frac{CO_2}{CO}$ einen konstanten Wert hat, wie oben gefunden. Wir sehen also, daß das Ergebnis der Versuche sich aus der kinetischen Theorie ableiten läßt.

Die Größe K' muß nun gleich $\frac{K}{[C]}$ sein, wie aus der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes folgt. Wir dürfen daher unter [C] eine Eigenschaft der Oberfläche des Kohlenstoffs verstehen, welche in analoger Weise von Einfluß auf die Geschwindigkeit beider Vorgänge ist, wie sonst in homogenen Systemen die Konzentration einer reagierenden Substanz. Es wird sich darin gleichzeitig die Fähigkeit zur Reaktion mit dem CO_2 wie auch der Einfluß auf die Spaltung des CO ausprägen.

Wir können der Größe [C] aber noch eine greifbarere, dem Verständnis näherliegende Bedeutung beilegen. Es ist ja allerdings richtig, daß die Reaktion $2CO \rightarrow C + CO_2$ nur an der Grenzfläche zwischen Gas und Kohlenstoff erfolgt. Von der umgekehrten Reaktion brauchen wir das aber nicht anzunehmen. Wir können uns wohl vorstellen, daß im Gase homogen, d. h. als Dampf, verteilter Kohlenstoff mit dem Kohlendioxyd glatt reagiert. Daß Kohlenstoff verdampfen kann, ist zweifellos. Bei sehr hohen Temperaturen ist das direkt zu beobachten (überhitzte Glühfäden in Kohlenfadenlampen [„Zerstäubung"]; Lichtbogen zwischen Kohlenelektroden). Es liegt deshalb keine Veranlassung vor, dem Kohlenstoff nicht auch bei niederen Temperaturen einen bestimmten Dampfdruck zuzuschreiben. Absolute Nichtflüchtigkeit, ebenso wie absolute Unlöslichkeit, sind schon vom Standpunkte der kinetischen Theorie nicht möglich. Außerdem lehrt die Erfahrung, daß manche Stoffe, an denen man einen Dampfdruck bei gewöhnlicher Temperatur nicht wahrnehmen, geschweige denn messen kann, doch Anzeichen eines tatsächlich vorhandenen Dampfdrucks erkennen lassen. Es braucht nur an die Erscheinungen beim unterkühlten Schwefel (S. 201) erinnert zu werden.

Wir dürfen daher annehmen, daß auch Kohlenstoffdampf in dem Gasgemische, das mit festem Kohlenstoff im Gleichgewichte steht, vorhanden ist, und zwar in einer Konzentration, die dem Dampfdrucke des Kohlenstoffs bei der Versuchstemperatur entspricht. Diese Konzentration ist [C]. Es bedeutet dieser Wert also nicht etwa die Konzentration des Kohlenstoffs in der festen Phase, wie man sie aus der bekannten Dichte ja leicht berechnen könnte, sondern die des gesättigten Kohlenstoffdampfes.

Die Berührung des Gasgemisches mit der Kohlenstoffoberfläche ist aber nötig, um die Reaktion $2CO \rightarrow C + CO_2$ auszulösen. Man kann diese Wirkung als typische „Wandreaktion" auffassen, womit freilich für die Erklärung noch nichts gewonnen ist. Außer dem Kohlenstoff wirken in dieser Weise katalytisch noch gewisse Metalle, wie Nickel und Kobalt.[666]

Da bei gegebener Temperatur der Dampfdruck eines reinen festen Stoffes einen konstanten Wert besitzt, so wird in unserer Gleichung

[666] R. Schenck und F. Zimmermann, Ber. *36*, 1231 (1903).

$$\frac{[C] \cdot [CO_2]}{[CO]^2} = K$$

die Konzentration $[C] = k$; wir können also schreiben

$$\frac{[CO_2]}{[CO]^2} = \frac{K}{k} = K'$$

und kommen damit auf denselben Ausdruck, den wir aus kinetischen Vorstellungen abgeleitet hatten.

Der Wert der Konstante K ist unbestimmbar, weil jeder Anhalt für die absolute Größe von [C] fehlt. Man kann nur soviel behaupten, daß K sehr klein sein muß. Denn K′ nimmt, wie wir gleich sehen werden, keine allzu hohen Werte an, und [C] ist unter den gleichen Versuchsbedingungen unbestimmbar klein. In solchen Fällen, wie dem vorliegenden, d. h. wenn die Konzentration eines oder mehrerer Reaktionsteilnehmer unmeßbar klein ist, wird man also anstatt der eigentlichen Gleichgewichtskonstante K eine abgeleitete Konstante, wie hier K′, bestimmen. Sie leistet zur Beurteilung des Verhaltens des betreffenden Systems genau die gleichen Dienste wie K. Nur darf man die wahre Bedeutung einer solchen abgeleiteten Konstante, in der immer noch mindestens eine unmeßbare Konzentration enthalten ist, nicht aus dem Auge verlieren.

Wir gehen dazu über, die Konstante K′ für unseren Fall zu berechnen. Wir wählen die Versuchstemperatur 800°, weil andere Versuche, die wir anschließend weiter unten noch besprechen werden, bei derselben Temperatur angestellt worden sind.

Wir haben bei 800° nach BOUDOUARD in einem Gleichgewichtsgemisch von 760 mm Druck 7 Volumprozente Kohlendioxyd neben 93 Volumprozenten Kohlenoxyd. Diese Angaben sind zunächst auf Konzentrationseinheiten umzurechnen; als solche brauchen wir stets Normalitäten (oder Vielfache bzw. Bruchteile davon). Ein Gas von Atmosphärendruck und 800° C (= 1073° absolut) enthält ein Mol in $\frac{RT}{p}$ Litern, wenn p in Atmosphären, oder in $\frac{RT \cdot 760}{p}$ Litern, wenn p in mm Hg ausgedrückt wird. Es ist also $\frac{p}{RT}$- bzw. $\frac{p}{760\,RT}$-fach molekularnormal. Wir bezeichnen diese Normalität des Gases mit η. Dann ist das Kohlendioxyd, das 0,07 des Volums ausmacht, 0,07 η normal, das Kohlenoxyd 0,93 η normal Daraus ergibt sich für K′ der Wert

$$K' = \frac{[CO_2]}{[CO]^2} = \frac{0{,}07}{(0{,}93)^2 \cdot \eta}.$$

In unserem Beispiele ist $\eta = \frac{1}{0{,}0821 \cdot 1073} = 0{,}01136$ m — n. Daher ist

$$K' = 7{,}127.$$

Diese Gleichgewichtskonstante K′ muß nun immer wieder gefunden werden, wenn bei derselben Temperatur auch andere Konzentrationsverhältnisse von CO_2 und CO obwalten. Das ist natürlich nur möglich bei anderem Versuchsdruck, denn wir haben ja oben schon gesehen, daß Theorie und Erfahrung für konstanten Druck ein stets gleiches Konzentrationsverhältnis ergeben.

Qualitativ ist die Wirkung einer Erhöhung oder Erniedrigung des Druckes leicht zu übersehen. Da die Spaltung des Kohlenoxyds unter

Volumabnahme erfolgt, muß Druckerhöhung die Spaltung, Druckverminderung die Rückbildung begünstigen. In der Tat fand BOUDOUARD einen Einfluß in diesem Sinne. Ein Gasgemisch mit 21 Volumprozenten ($CO_2 + CO$) und 79 Volumprozenten Luftstickstoff zeigt nach ihm bei 800° im Gleichgewichte ein Verhältnis $\frac{\text{Mole } CO_2}{\text{Mole } CO}$ von $\frac{5{,}95}{94{,}05}$.

Daraus berechnet sich K', da die Normalität (η) hier nur $\frac{21}{100}$ der im vorigen Beispiele vorhandenen, also = 0,002385, ist, zu

$$K' = \frac{0{,}0595}{(0{,}9405)^2 \cdot 0{,}002385} = 28{,}2.$$

Von Übereinstimmung kann also keine Rede sein. Wenn man auf der Basis K' = 7,127 umgekehrt das Verhältnis der beiden Kohlenstoffoxyde für unseren Fall ausrechnet, so kommt man zu 1,6 bis 1,7 Molprozenten Kohlendioxyd und 98,4 bis 98,3 Molprozenten Kohlenoxyd.

Der Einfluß der Druckverminderung (durch Beimischung eines indifferenten Gases) liegt also zwar in der erwarteten Richtung, stimmt aber dem Werte nach nicht mit dem theoretisch zu erwartenden überein.

Die Ursache dieser Unstimmigkeit kann in der Unvollständigkeit der Reaktion beim zweiten Fall liegen. Der Versuch wurde nach 9 Stunden abgebrochen und als beendet angesehen, da das Ergebnis bei der Berechnung einer thermodynamischen Konstante befriedigende Übereinstimmung mit dem aus den Versuchen bei Atmosphärendruck erhaltenen Werte lieferte. Dieses Verfahren ist natürlich ganz unzulässig, wenn es sich um eine grundlegende Prüfung der obwaltenden Gesetzmäßigkeit, wie hier beabsichtigt war, handelt. In der Tat läßt der Versuch[667] selbst keineswegs den Schluß zu, daß das Gleichgewicht wirklich erreicht war. Auch die ganze Versuchsanordnung scheint nicht einwandfrei gewesen zu sein.

Einen wesentlichen Fortschritt bedeuten die Untersuchungen von RHEAD und WHEELER[668], welche das in Rede stehende Gleichgewicht in einem ziemlich weiten Temperaturintervall oberhalb 800° und unter ausgiebiger Variation des Druckes studiert haben.

Die Ergebnisse einer ersten Versuchsreihe bei Atmosphärendruck sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten.

Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff (Holzkohle) und seinen Oxyden (nach RHEAD und WHEELER). p = 1 Atm.

Temperatur C°	Volumprozente CO_2	
	I.	II.
800	—	13,9
850	6,23	—
900	2,22	3,2
950	1,32	—
1000	0,59	0,9
1050	0,37	—
1100	0,15	0,3
1150	0,06	—

[667] Bull. [3] *25*, 227 (1901).

[668] L. c. (siehe Fußnote 665). Eine Arbeit von J. K. CLEMENT (Ref. in Fortschr. d. Chem. Phys. usw. *1*, 334 [1909]), die zu abweichenden Ergebnissen führt, fällt wegen einer gewissen, Unsicherheit der Grundlagen weniger ins Gewicht.

Dabei sind die gefundenen Werte in Spalte I angegeben. Spalte II enthält Werte, die aus den im folgenden mitzuteilenden Versuchen berechnet sind. Das Gasgemisch enthielt eine geringe Verunreinigung an Luftstickstoff (1—2%). Hierauf ist bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante (s. weiter unten) keine Rücksicht genommen worden; der Prozentgehalt an CO und CO_2 bezieht sich jedoch auf das N_2-freie Gemisch.

Man könnte nun bereits aus dieser Versuchsreihe die Gleichgewichtskonstante für jede Temperatur berechnen. Zweckmäßigerweise legt man aber einer solchen Berechnung mehrere bei verschiedenen Drucken erhaltene Werte zugrunde. Hierzu können die Ergebnisse weiterer Versuche dienen, die aus der folgenden Tabelle zu ersehen sind.

Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff (Holzkohle) und seinen Oxyden (nach RHEAD und WHEELER) bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.

Temperatur C°	p (Atm.)	Volumprozente CO_2	K′	Mittelwert von K′
800	3,05	28,40	16,0	16,6
	2,57	26,45	16,8	
	2,10	22,85	16,1	
	1,75	21,75	17,9	
	1,23	16,12	16,4	
	(1,00)	(13,9)	—	
900	2,90	9,05	3,63	3,50
	1,66	5,47	3,55	
	(1,00)	(3,2)	—	
	0,65	2,17	3,36	
1000	3,78	3,17	1,177	1,03
	2,86	2,59	0,997	
	2,05	1,75	0,924	
	1,36	1,30	1,025	
	(1,00)	(0,9)	—	
1100	3,64	0,92	0,290	0,294
	2,25	0,60	0,304	
	1,53	0,39	0,289	
	(1,00)	(0,3)	—	

Der Wert $K' = \frac{[CO_2]}{[CO]^2} = \frac{a}{b \cdot \eta}$, wobei η die Molnormalität $\left(= \frac{p}{RT}\right)$ ist, während a $\frac{\text{Molprozente } CO_2}{100}$, b $\frac{\text{Molprozente CO}}{100}$ bedeutet, zeigt eine Konstanz, die vorzüglich zu nennen ist. Das darf als Beweis dafür gelten, daß hier das Gleichgewicht wirklich mit großer Sicherheit erreicht worden ist, um so mehr als teils von reinem Kohlendioxyd, teils von reinem Kohlenoxyd ausgegangen wurde.

Die eingeklammerten Zahlen sind mit Hilfe der Mittelwerte von K′ für Atmosphärendruck berechnet, da in dieser Versuchsreihe nur höhere oder tiefere Drucke angewandt wurden.

Man findet die Volumprozente CO_2 durch Auflösung der Gleichung $\frac{x}{(1-x)^2} = K' \cdot \eta$, worin x die Anzahl Mole CO_2 auf 1 Mol Gemisch. η wieder die Molnormalität $\left(\frac{1}{RT}\right)$ bedeutet, zu Vol.-% $= 100\,x$.

Die so berechneten CO_2-Gehalte sind unter II in die vorletzte Tabelle eingetragen. Zwischen den Spalten I und II ist eine nicht unbeträchtliche Differenz (unbekannter Ursache) vorhanden. Angesichts der vortrefflichen Konstanz der K'-Werte aus den späteren Versuchsreihen darf man aber wohl die Werte unter II als die zuverlässigeren ansehen, ihnen insbesondere auch vor den BOUDOUARD'schen den Vorzug geben.

Die Verschiebung des Gleichgewichts im Sinne $C + CO_2 \rightarrow 2\,CO$ bei steigender Temperatur prägt sich sehr deutlich in dem starken Abfall von K' (von 800° bis 1100° auf etwa $\frac{1}{50}$ des Wertes) aus.

Wertvolle Anhaltspunkte sind auf einem Umwege für das Verhalten der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs hinsichtlich des soeben erörterten Gleichgewichtes gewonnen worden.[669] Die Untersuchung von Gleichgewichtssystemen aus drei festen Phasen, nämlich Eisen, Eisenoxydul und Kohlenstoff, und einer gasförmigen, aus Kohlendioxyd und Kohlenoxyd bestehenden, lieferte, wie nach der Phasenregel zu erwarten, für jede Temperatur einen ganz bestimmten Gleichgewichtsdruck eines Gases von bestimmter, bei konstanter Temperatur unveränderlicher Zusammensetzung. Dieser Druck ist, wie sich durch die Rechnung nachweisen läßt, proportional dem Werte $\frac{1}{K'}\left(=\frac{[C]}{K}\right)$ unserer Gleichgewichtsgleichung, also, wenn wir K in allen Fällen des Gleichgewichts $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$ als identisch annehmen, auch proportional [C], d. h. dem Dampfdrucke des Kohlenstoffs.[670] Nun fand sich aber für amorphen Kohlenstoff (Zuckerkohle), Diamant und Graphit eine recht beträchtliche Verschiedenheit der Druckwerte. Für verschiedene Temperaturen sind die ihnen proportionalen relativen Dampfdrucke der Kohlenstoffmodifikationen in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Der Wert für Graphit bei 500° ist als Einheit gesetzt. Die Zahlen sind meist durch graphische Interpolation gewonnen.

Relative Dampfdrucke der Modifikationen des Kohlenstoffs.

Temperatur	Amorph	Diamant	Graphit
500°	3,8	1,8	1
550°	12	7,2	2,8
600°	29	24	5,9
650°	63	47	11

Nach dem bekannten Zusammenhange zwischen den Beständigkeitsverhältnissen polymorpher Stoffe und ihren Dampfdrucken muß man schließen, daß in den untersuchten Temperaturgebieten die Reihenfolge der Beständigkeiten (fallend) ist:

Graphit → Diamant → Zuckerkohle.

[669] R. SCHENCK und W. HELLER, Ber. *38*, 2132; 2139 (1905).

[670] S. weiter unten (Kapitel 365). Bezüglich gewisser Komplikationen dabei s. R. SCHENCK, H. SEMILLER und V. FALCKE, Ber. *40*, 1704 (1907) und neuerdings V. FALCKE, Ber, *46*, 743 (1913).

Amorpher Kohlenstoff und Diamant könnten sich also freiwillig in Graphit umwandeln. Daß diese Umwandlung für gewöhnlich unterbleibt, erklärt sich, wie beim Phosphor, dem Zinn usw., aus der geringen Reaktionsgeschwindigkeit im Gebiete tieferer Temperaturen. Die Reihenfolge der Beständigkeiten bleibt erhalten, selbst wenn man mit A. Smits[671] die erhaltenen Zahlen nicht für die wirklichen Gleichgewichtswerte, sondern für mittlere Werte ansieht, entsprechend einer gleichzeitigen Umwandlung des Systems in das stabilste mit Graphit als Phase. Vielleicht unterbleibt aber bei Anwesenheit der metastabilen Kohlenstoff-Formen überhaupt die Umwandlung in Graphit, obwohl in ihrer Abwesenheit die Kohlenstoffabscheidung aus Kohlenoxyd an Metallen direkt zur stabilen Form, dem Graphit, führt.

Aus den vorstehend besprochenen Gleichgewichtsverhältnissen ergibt sich auch, da sich mit sinkender Temperatur das Gleichgewicht immer mehr zugunsten des Systems $C + CO_2$ verschiebt, daß kohlenoxydreichere Gemische und vor allem reines Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur instabil sind und sich eigentlich praktisch vollkommen in Kohlenstoff und Kohlendioxyd spalten müßten. Daß diese Reaktion ausbleibt, ist ein weiteres lehrreiches Beispiel dafür, daß die Reaktionstendenz eine zwar notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für den Eintritt chemischer Reaktionen ist. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie beim Knallgase bei gewöhnlicher Temperatur. Kohlenoxyd würde bei der Spaltung nach der mehrfach erwähnten Gleichung bei Zimmertemperatur 39000 cal. entwickeln. Es ist das ein interessanter Beitrag zur Energetik der „ungesättigten" Verbindungen.

343. Konzentrationen und Partialdrucke. Wir haben im vorigen Kapitel die Gleichgewichtskonstante unter Benutzung der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer berechnet. Es ist vielleicht nützlich, die Unterschiede zu betrachten, welche sich aus der Einführung der Teildrucke an Stelle der Konzentrationen ergeben. Die Teildrucke gehen ja, namentlich bei Gasreaktionen, in der Regel direkt aus den Messungen hervor und werden daher häufig benutzt.

Es verlaufe die Reaktion von dem allgemeinen Schema

$$m\,A + n\,B \rightleftarrows q\,A_{\frac{m}{q}}\,B_{\frac{n}{q}}$$

im Gasraume.

Dann ist im Gleichgewichte

$$\frac{[A]^m[B]^n}{\left(A_{\frac{m}{q}}B_{\frac{n}{q}}\right)^q} = K = \frac{[A]^m \cdot [B]^n}{[C]^q}$$

(statt $A_{\frac{m}{q}}B_{\frac{n}{q}}$ soll der Kürze halber C gesetzt werden).

Herrscht im Gemisch der Gesamtdruck P, und verteilt sich dieser auf die einzelnen Molekelgattungen mit den Anteilen p_A, p_B, p_C, so ist P gleich der Summe der Teildrucke

$$P = p_A + p_B + p_C.$$

---

[671] Ber. *38*, 4027 (1905).

Da dieses P (neben T) die Gesamtkonzentration des Gemisches bestimmt, ist: $\eta = \frac{P}{RT}$ (wenn P in Atmosphären gezählt wird). Dann sind die Konzentrationen der einzelnen Stoffe

$$[A] = \eta \cdot \frac{p_A}{P}; \quad [B] = \eta \cdot \frac{p_B}{P}; \quad [C] = \eta \cdot \frac{p_C}{P}.$$

Das ergibt dann für die Konstante K den Ausdruck

$$K = \frac{\frac{\eta^m \cdot {p_A}^m}{P^m} \cdot \frac{\eta^n \cdot {p_B}^n}{P^n}}{\frac{\eta^q \cdot {p_C}^q}{P^q}} = \frac{\eta^{m+n-q}}{P^{m+n-q}} \cdot \frac{{p_A}^m \cdot {p_B}^n}{{p_C}^q}.$$

Unter Berücksichtigung von $\eta = \frac{P}{RT}$ geht diese Gleichung über in

$$K = \frac{1}{(RT)^{m+n-q}} \cdot \frac{{p_A}^m \cdot {p_B}^n}{{p_C}^q}.$$

Man kann also, wie man sieht, statt der Konzentrationen die Partialdrucke setzen, wenn man die Teildruckfunktion mit $\frac{1}{(RT)^{m+n-q}}$ multipliziert.

Nur wenn $q = m + n$ ist, d. h. die Reaktion ohne Änderung der Molekelzahl verläuft, ist $\frac{{p_A}^m \cdot {p_B}^n}{{p_C}^q}$ direkt gleich K.

In den Teildrucken ist nun des weiteren noch der Versuchsdruck und die Zusammensetzung des Gemisches enthalten, und zwar in der Weise, daß, wenn die Zusammensetzung (in Bruchteilen der Einheit) an A, B und C mit a, b und c bezeichnet wird, so daß $a + b + c = 1$, die Beziehung gilt

$$p_A = a \cdot P; \quad p_B = b \cdot P; \quad p_C = c \cdot P.$$

Es wird also allgemein der Quotient

$$\frac{{p_A}^m \cdot {p_B}^n}{{p_C}^q} = \frac{a^m \cdot P^m \cdot b^n \cdot P^n}{c^q \cdot P^q} = \frac{a^m \cdot b^n}{c^q} \cdot P^{m+n-q}.$$

Will ich also die Konzentrationen in Molbruchteilen $\left(\frac{\text{Molprozenten}}{100}\right)$ ausdrücken, so tritt zu dem entsprechenden Quotienten noch eine Potenz des Gesamtdruckes als Faktor. Nur im Falle der Konstanz der Molekelzahl, wenn also $m + n = q$ ist, wird $\frac{a^m \cdot b^n}{c^q} = \frac{{p_A}^m \cdot {p_B}^n}{{p_C}^q} = K$. Dann kann man (aber nur in diesem besonderen Falle) also auch die Molbruchteile einfach anstatt der Konzentrationen setzen.

Daraus ergibt sich aber, da in der Gleichung

$$\frac{a^m \cdot b^n}{c^q} = K$$

der Druck überhaupt nicht mehr vorkommt, daß die Zusammensetzung eines solchen Gasgemisches vom Drucke unabhängig ist und nur von den Mengenverhältnissen abhängt, in denen die Bestandteile zusammengebracht worden sind.

Was uns nun in Fällen chemischer Gleichgewichte hauptsächlich interessiert, das ist wohl die Zusammensetzung der Gleichgewichtsgemische, die ja recht eigentlich die „Lage" des Gleichgewichtes charakterisiert.

Behalten wir die Bezeichnungen a, b und c für die Anteile der einzelnen Stoffe an je einem Mol Gesamtmenge des Gemisches, wie oben, bei, so kommt man also zu dem allgemeinen Ausdruck

$$K = \frac{1}{(RT)^{m+n-q}} \cdot \frac{p_A^{\,m} \cdot p_B^{\,n}}{p_C^{\,q}} = \frac{P^{m+n-q}}{(RT)^{m+n-q}} \cdot \frac{a^m \cdot b^n}{c^q},$$

in dem die Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Gleichgewichtskonstante, dem Druck und der Temperatur, sowie von der Ordnung der Reaktion und Gegenreaktion dargestellt ist. Einige Beispiele mögen zeigen, wie sich diese Formel verwerten läßt.

Um a, b und c und damit die quantitative Zusammensetzung des Gemisches zu ermitteln, genügt noch nicht die obige Gleichung allein, in der K, P, T, m, n und q als bekannt vorausgesetzt sind. Vielmehr sind zur eindeutigen Lösung noch zwei weitere Gleichungen erforderlich. Die eine ergibt sich aus der Beziehung

$$a + b + c = 1.$$

Die andere wird durch den Reaktionsmechanismus geliefert. Denn wenn die Reaktion

$$m\,A + n\,B \rightleftarrows q\,C$$

sich vollzieht, so müssen die entstandenen und verschwundenen Molekelarten in einem bestimmten Mengenverhältnis stehen. Nur muß dann noch irgendeine Eigenschaft des ursprünglichen Komponentengemisches bekannt sein, z. B. Äquivalenz der Komponenten A und B oder ein bestimmter Überschuß einer Komponente.

Nehmen wir zunächst gleiche Äquivalente der Komponenten d. h. ein stöchiometrisches Gemisch an, so wird, solange noch kein Stoff C gebildet ist, $a = \frac{m}{n} \cdot b$ und $a + b = 1$ sein müssen, also $a = \frac{m}{m+n}$ und $b = \frac{n}{m+n}$. Wenn nun q Mole C immer aus je m Molen A + n Molen B gebildet werden, so werden für jedes gebildete Mol C immer $\frac{m}{q}$ Mole A und $\frac{n}{q}$ Mole B verschwinden, bei vollständigem Verlauf der Reaktion also die Mengen von A bzw. B auf $\left(\frac{m}{m+n} - \frac{m}{q}\right)$, bzw. auf $\left(\frac{n}{m+n} - \frac{n}{q}\right)$ Mole zurückgehen. Dazu kommt dann noch 1 Mol C, so daß im ganzen $\left(1 - \frac{(m+n-q)}{q}\right)$ Mole übrig bleiben. Wir haben dann also

$$a : b : c = \left(\frac{m}{m+n} - \frac{m}{q}\right) : \left(\frac{n}{m+n} - \frac{n}{q}\right) : 1,$$

unter der (nur rechnerischen) Voraussetzung, daß 1 Mol C entsteht.

Nennen wir die (unbekannte) Zahl der Mole C, die bei Eintritt des Gleichgewichts gebildet sind, x, so erhalten wir die Beziehung

$$a : b : c = \left(\frac{m}{m+n} - \frac{m\,x}{q}\right) : \left(\frac{n}{m+n} - \frac{n\,x}{q}\right) : x.$$

Weiterhin wird, da die Gesamtzahl der übrigbleibenden Mole

$$= \frac{m}{m+n} - \frac{mx}{q} + \frac{n}{m+n} - \frac{nx}{q} + x = 1 - \frac{x(m+n-q)}{q} \text{ ist,}$$

$$a = \frac{\frac{m}{m+n} - \frac{mx}{q}}{1 - \frac{x(m+n-q)}{q}}$$

$$b = \frac{\frac{n}{m+n} - \frac{nx}{q}}{1 - \frac{x(m+n-q)}{q}}$$

$$c = \frac{x}{1 - \frac{x(m+n-q)}{q}}$$

Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in die letztgenannte Gleichung für K resultiert dann

$$\frac{\left(\frac{\frac{m}{m+n} - \frac{mx}{q}}{1 - \frac{x(m+n-q)}{q}}\right)^m \cdot \left(\frac{\frac{n}{m+n} - \frac{nx}{q}}{1 - \frac{x(m+n-q)}{q}}\right)^n}{\left(\frac{x}{1 - \frac{x(m+n-q)}{q}}\right)^q} \cdot \frac{P^{m+n-q}}{(RT)^{m+n-q}} = K$$

oder

$$\frac{\left(\frac{m}{m+n} - \frac{mx}{q}\right)^m \cdot \left(\frac{n}{m+n} - \frac{nx}{q}\right)^n \cdot P^{m+n-q}}{x^q \cdot \left(1 - \frac{x(m+n-q)}{q}\right)^{m+n-q} \cdot (RT)^{m+n-q}} = K.$$

Wie man erkennt, ist diese Gleichung bei gegebenem K, T, P, m, n und q für x lösbar. Ist x gefunden, so findet man dann ohne weiteres auch a, b und c.

Wir betrachten sodann den Fall eines gegebenen Überschusses der einen Komponente. Es möge a ursprünglich um den absoluten Wert d (der positiv oder negativ sein kann) größer sein als das äquivalente b. Dann wird, wenn wieder $a + b = 1$ sein soll, $a = \frac{m}{m+n} + \frac{d}{2}$, und $b = \frac{n}{m+n} - \frac{d}{2}$.

Unsere Endgleichung nimmt also dann die Form an:

$$\frac{\left(\frac{m}{m+n} + \frac{d}{2} - \frac{mx}{q}\right)^m \cdot \left(\frac{n}{m+n} - \frac{d}{2} - \frac{nx}{q}\right)^n \cdot P^{m+n-q}}{x^q \cdot \left(1 - \frac{x(m+n-q)}{q}\right)^{m+n-q} \cdot (RT)^{m+n-q}} = K.$$

Und ferner erhalten wir allgemein:

$$a = \frac{\frac{m}{m+n} + \frac{d}{2} - \frac{mx}{q}}{1 - \frac{x(m+n-q)}{q}};$$

$$b = \frac{\frac{n}{m+n} - \frac{d}{2} - \frac{nx}{q}}{1 - \frac{x(m+n-q)}{q}};$$

$$c = \frac{x}{1 - \frac{x(m+n-q)}{q}}.$$

Als praktische Beispiele wählen wir die Reaktionen:

I. $A + B \rightleftarrows C$ ($S_2 + Cl_2 \rightleftarrows S_2Cl_2$)
II. $A + B \rightleftarrows 2\,C$ ($H_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,HJ$)
III. $A + 2\,B \rightleftarrows 2\,C$ ($O_2 + 2\,H_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$)
IV. $A + 3\,B \rightleftarrows 2\,C$ ($N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$).

Wir nehmen der Einfachheit halber überall $RT = 1$ und $K = 1$, ohne Rücksicht darauf, ob die gedachte Reaktion unter den daraus sich ergebenden Temperaturverhältnissen ($T = 12{,}2^0$) praktisch in dieser Weise ausführbar ist, und erhalten dann für unsere Fälle I bis IV die folgenden Beziehungen:

I. $(m = 1;\ n = 1;\ q = 1);\ K = 1;\ RT = 1.$

$$\frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{d}{2} - x\right) \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{d}{2} - x\right) \cdot P}{x(1-x)} = 1.$$

a) $d = \pm 0$ (stöchiometrisches Gemisch); $P = 1$.

$$\frac{(1-2x)^2}{4x(1-x)} = 1;$$

$x = 0{,}146$ (der zweite Wert [0,854] gibt keinen reellen Sinn, da dann a und b negativ werden).

Daraus folgt

$$a = \frac{\frac{1}{2} - x}{1-x} = \frac{0{,}354}{0{,}854} = 0{,}4145;$$

$$b = \frac{\frac{1}{2} - x}{1-x} = \frac{0{,}354}{0{,}854} = 0{,}4145;$$

$$c = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{0{,}146}{0{,}854} = 0{,}1710;$$

$$a + b + c = 1{,}0000.$$

Der Spaltungsgrad α der Verbindung in dem Gleichgewichtsgemische ist gleich dem Quotienten aus der dissoziierten Menge von C, d. h. derjenigen Menge, die sich aus dem noch vorhandenen A bzw. B bei quantitativer Reaktion noch bilden könnte, durch die Gesamtmenge von C (dissoziiert + undissoziiert), d. h. jene erstere Menge vermehrt um c. Da nun aus je m Molen A bzw. n Molen B immer q Mole C entstehen, so würden a Mole A noch $a \cdot \frac{q}{m}$ und b Mole B noch $b \cdot \frac{q}{n}$ Mole C liefern. Wenn diese beiden Werte verschieden sind, kommt für die Berechnung natürlich nur der kleinere in Frage. Gleichheit der beiden Werte ist immer dann zu erwarten, wenn die Bestandteile im stöchiometrischen Verhältnis zusammengebracht worden waren ($d = \pm 0$).

In unserem Falle ist nun $\alpha = \frac{a}{a+c} = \frac{b}{b+c} = \frac{0{,}4145}{0{,}5855} = 0{,}708$.

b) Einfluß des Druckes: $d = \pm 0$; aber $P = 2$.

$$\frac{(1-2x)^2 \cdot 2}{4x(1-x)} = 1. \qquad x = 0{,}211.$$

$$a = \frac{\frac{1}{2} - 0{,}211}{1 - 0{,}211} = \frac{0{,}289}{0{,}789} = 0{,}366$$

$$b = \frac{\frac{1}{2} - 0{,}211}{1 - 0{,}211} = \frac{0{,}289}{0{,}789} = 0{,}366;$$

$$c = \frac{0{,}211}{1 - 0{,}211} = \frac{0{,}211}{0{,}789} = 0{,}267.$$

Daher $\alpha = \frac{a}{a+c} = \frac{b}{b+c} = \frac{0{,}366}{0{,}633} = 0{,}579.$

Die Spaltung wird also durch Druckerhöhung herabgedrückt, wie das nach den Volumverhältnissen (Volumvermehrung bei der Spaltung, da $q < m+n$) zu erwarten ist.

c) Überschuß einer Komponente, bei unverändertem Druck:

$$d \lesseqgtr 0; \quad P = 1.$$

Die Grundgleichung

$$\frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{d}{2} - x\right) \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{d}{2} - x\right) \cdot P}{x(1-x)} = 1$$

zeigt, daß positives und negatives d von demselben Zahlenwert gleich wirken müssen, da der Quotient für d ganz symmetrisch gebaut ist. Das ist immer dann der Fall, wenn $m = n$, wie hier. Da nun positives d einem Überschusse von A, negatives einem solchen von B entspricht, so folgt daraus, daß gleiche Überschüsse von jeder der beiden Komponenten die Spaltung gleichviel beeinflussen. Über den Grad der Beeinflussung gibt das folgende Beispiel Auskunft:

$$d = +0{,}5; \quad P = 1.$$

$$\frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4} - x\right) \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} - x\right)}{x(1-x)} = 1. \qquad x = 0{,}1047.$$

$$a = \frac{\frac{3}{4} - 0{,}1047}{1 - 0{,}1047} = \frac{0{,}6453}{0{,}8953} = 0{,}721;$$

$$b = \frac{\frac{1}{4} - 0{,}1047}{1 - 0{,}1047} = \frac{0{,}1453}{0{,}8953} = 0{,}162;$$

$$c = \frac{0{,}1047}{1 - 0{,}1047} = \frac{0{,}1047}{0{,}8953} = 0{,}117.$$

Ferner ist $a \cdot \frac{q}{m} = 0{,}721$; $b \cdot \frac{q}{n} = 0{,}162$. Für die Berechnung von α kommt also nur der zweite Wert in Frage. Es ist dann

$$\alpha = \frac{b \cdot \frac{q}{n}}{b \cdot \frac{q}{n} + c} = \frac{0{,}162}{0{,}279} = 0{,}581.$$

Ein Vergleich dieses Wertes mit dem bei a), nämlich $\alpha = 0{,}708$, zeigt, daß durch den Überschuß eines Bestandteils der Spaltungsgrad herabgedrückt worden ist.

Wir verfahren nun analog in den weiteren Fällen.

II. $(m = 1;\ n = 1;\ q = 2);\ K = 1;\ RT = 1.$

$$\frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{d}{2} - \frac{x}{2}\right) \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{d}{2} - \frac{x}{2}\right)}{x^2} = 1.$$

a) $d = \pm 0.\quad P = 1.$

$$\frac{(1-x)^2}{4x^2} = 1. \qquad x = 0{,}3333.$$

$$a = b = c = 0{,}3333.$$

$$\alpha = \frac{2a}{2a + c} = \frac{2b}{2b + c} = 0{,}6667.$$

b) Druckeinfluß.

Da P in der Gleichung überhaupt nicht vorkommt ($P^{m+n-q} = P^0 = 1$), ist der Spaltungsgrad vom Drucke unabhängig, wie das für eine Reaktion, die ohne Volumänderung verläuft ($m + n = q$), zu erwarten ist. Auch T kommt in der Gleichung nicht vor. Das Gleichgewicht ist also hier nur insofern von der Temperatur abhängig, als K, wie allgemein, eine Temperaturfunktion ist.

c) $d \gtrless 0.$

Auch hier wirkt, da $m = n$, ein positiver Wert von d ebenso wie ein numerisch gleicher negativer.

Für $d = +0{,}5$ erhalten wir:

$$\frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4} - \frac{x}{2}\right) \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} - \frac{x}{2}\right)}{x^2} = 1. \qquad x = 0{,}268.$$

$$a = \frac{3}{4} - \frac{x}{2} = 0{,}616;$$

$$b = \frac{1}{4} - \frac{x}{2} = 0{,}116;$$

$$c = x = 0{,}268.$$

$$a \cdot \frac{q}{m} = 1{,}232; \quad b \cdot \frac{q}{n} = 0{,}232.$$

$$\alpha = \frac{b \cdot \frac{q}{n}}{b \cdot \frac{q}{n} + c} = \frac{0{,}232}{0{,}500} = 0{,}464.$$

Der Spaltungsgrad wird also auch hier durch Überschuß einer Komponente zurückgedrängt. Daß diese Beziehung stets gilt, daß also nicht etwa kleine Überschüsse den Spaltungsgrad zunächst erhöhen können, während größere ihn dann herabdrücken, läßt sich durch die

Rechnung beweisen. In dem letztgenannten Falle, wo $m = n = \frac{q}{2}$ ist, liegen die Verhältnisse besonders einfach. Hier wird nämlich

$$x = \frac{-1 + \sqrt{3(1-d^2)+1}}{3}$$

und

$$\alpha = 1 - \frac{x}{1-d} .$$

α wird ein Maximum, wenn $\frac{x}{1-d}$ ein Minimum wird. Mit Hilfe der Differentialrechnung findet man, daß dies für $d = 0$ erfüllt ist.

III. $(m = 1;\ n = 2;\ q = 2);\ K = 1;\ RT = 1.$

$$\frac{\left(\frac{1}{3} + \frac{d}{2} - \frac{x}{2}\right) \cdot \left(\frac{2}{3} - \frac{d}{2} - x\right)^2 \cdot P}{x^2 \left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot RT} = K.$$

a) $d = \pm 0;\ P = 1.$

$$\frac{(2-3x)\,(2-3x)^2}{27\,x^2\,(2-x)} = 1. \qquad x = 0{,}22222.$$

$$a = 0{,}25;\quad b = 0{,}50;\quad c = 0{,}25.$$

$$\alpha = \frac{a \cdot \frac{q}{m}}{a \cdot \frac{q}{m} + c} = \frac{b \cdot \frac{q}{n}}{b \cdot \frac{q}{n} + c} = \frac{0{,}5}{0{,}75} = 0{,}6667.$$

b) $d = \pm 0;\ P = 2.$

$$\frac{(2-3x)\,(2-3x)^2 \cdot 2}{27\,x^2\,(2-x)} = 1. \qquad x = 0{,}3048.$$

$$a = \frac{\frac{1}{3} - \frac{x}{2}}{1 - \frac{x}{2}} = \frac{0{,}1809}{0{,}8476} = 0{,}213;$$

$$b = \frac{\frac{2}{3} - x}{1 - \frac{x}{2}} = \frac{0{,}3619}{0{,}8476} = 0{,}427;$$

$$c = \frac{x}{1 - \frac{x}{2}} = \frac{0{,}3048}{0{,}8476} = 0{,}360.$$

$$\alpha = \frac{a \cdot \frac{q}{m}}{a \cdot \frac{q}{m} + c} = \frac{b \cdot \frac{q}{n}}{b \cdot \frac{q}{n} + c} = \frac{0{,}427}{0{,}787} = 0{,}543.$$

Der Druckeinfluß entspricht der Beziehung $m + n > q$.

c) $d \gtrless 0;\ P = 1.$

In diesem Falle tritt zum ersten Male eine Verschiedenheit in der Wirkung von positiven und negativen, aber numerisch gleichen d-Werten auf. Das rührt daher, daß hier der Ausdruck für K bezüglich d nicht

mehr symmetrisch ist, und das ist wieder die Folge davon, daß m und n ungleich sind.

$$d = +\frac{1}{3} \quad \text{(A im Überschuß).}$$

$$\frac{\left(\frac{1}{3}+\frac{1}{6}-\frac{x}{2}\right)\cdot\left(\frac{2}{3}-\frac{1}{6}-x\right)^2}{x^2\left(1-\frac{x}{2}\right)} = 1. \qquad x = 0{,}200.$$

$$a = \frac{\frac{1}{2}-\frac{x}{2}}{1-\frac{x}{2}} = \frac{0{,}4}{0{,}9} = 0{,}4444\ldots \qquad a\cdot\frac{q}{m} = 0{,}8888\ldots$$

$$b = \frac{\frac{1}{2}-x}{1-\frac{x}{2}} = \frac{0{,}3}{0{,}9} = 0{,}3333\ldots \qquad b\cdot\frac{q}{n} = 0{,}3333\ldots$$

$$c = \frac{x}{1-\frac{x}{2}} = \frac{0{,}2}{0{,}9} = 0{,}2222\ldots$$

$$\alpha = \frac{b\cdot\frac{q}{n}}{b\cdot\frac{q}{n}+c} = \frac{0{,}3333\ldots}{0{,}5555\ldots} = 0{,}600.$$

$$d = -\frac{1}{3} \quad \text{(B im Uberschuß).}$$

$$\frac{\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{6}-\frac{x}{2}\right)\cdot\left(\frac{2}{3}+\frac{1}{6}-x\right)^2}{x^2\left(1-\frac{x}{2}\right)} = 1. \qquad x = 0{,}185.$$

$$a = \frac{\frac{1}{6}-0{,}0925}{0{,}9075} = 0{,}08176; \qquad a\cdot\frac{q}{m} = 0{,}1635.$$

$$b = \frac{\frac{5}{6}-0{,}185}{0{,}9075} = 0{,}714; \qquad b\cdot\frac{q}{n} = 0{,}714.$$

$$c = \frac{0{,}185}{0{,}9075} = 0{,}204.$$

$$\alpha = \frac{a\cdot\frac{q}{m}}{a\cdot\frac{q}{m}+c} = \frac{0{,}1635}{0{,}3675} = 0{,}444$$

Es erniedrigt also ein Überschuß von A um $\frac{1}{3}$ über die stöchiometrische Menge von B die Spaltung von 0,6667 auf 0,600, derselbe Überschuß von B aber auf 0,444. Man sieht, wie überlegen die Wirkung von B ist. Das rührt daher, daß die Konzentration von B in einer höheren Potenz in die Gleichgewichtsgleichung eingeht, als die von A.

IV. $(m=1;\ n=3;\ q=2);\ K=1;\ RT=1.$

$$\frac{\left(\frac{1}{4}+\frac{d}{2}-\frac{x}{2}\right)\cdot\left(\frac{3}{4}-\frac{d}{2}-\frac{3x}{2}\right)^3\cdot P^2}{x^2(1-x)^2}=1.$$

Schon im einfachsten Falle, nämlich wenn
$d=0$ und $P=1$ ist, kommt man hier durch Auflösung des Ausdrucks

$$\frac{(1-2x)\cdot(3-6x)^3}{256\,x^2(1-x)^2}=1$$

auf eine Gleichung, die für x 4. Grades ist und x in allen Potenzen von 4 bis 0 enthält. Es ergeben sich also bei diesem Reaktionsschema so große rechnerische Schwierigkeiten, daß wir auf die Betrachtung dieses Falles verzichten müssen.

Besondere Verhältnisse treten nun ein, wenn die Konzentration eines an der Reaktion beteiligten Stoffes konstant ist; dies führt zu einer wesentlichen Vereinfachung dann, wenn sein Partialdruck praktisch gleich Null gesetzt werden darf. Beides trifft ja z. B. in dem oben erörterten Falle des Gleichgewichtes zwischen Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd hinsichtlich des Kohlenstoffs zu.

Nehmen wir zunächst an, die Komponente A habe bei gegebener Temperatur eine konstante Konzentration im Dampf, weil der Stoff A als reine Flüssigkeit oder als feste Substanz zugegen ist. Der Dampfdruck von A möge also $p_A = \text{const.}$ sein. Dann nimmt unsere Ausgangsgleichung (S. 626)

$$\frac{[A]^m\cdot[B]^n}{[C]^q}=K$$

die Form an:

$$\frac{[B]^n}{[C]^q}=\frac{K}{[A]^m}=K'.$$

Die Weiterentwicklung ist dann, wie leicht einzusehen, kurz die folgende:

$$K'=\frac{\eta^n\cdot p_B{}^n}{\eta^q\cdot p_C{}^q}\cdot\frac{P^q}{P^n}=\frac{\eta^{n-q}}{P^{n-q}}\cdot\frac{p_B{}^n}{p_C{}^q}=\frac{1}{(RT)^{n-q}}\cdot\frac{p_B{}^n}{p_C{}^q}=$$

$$=\frac{P^{n-q}}{(RT)^{n-q}}\cdot\frac{b^n}{c^q}.$$

Die Beziehungen zwischen b, c und a ergeben sich aus der Überlegung, daß die molaren Mengen sich wie die Partialdrucke jedes einzelnen Stoffes verhalten. Bei einem Mol Gesamtmenge $(b+c+a=1)$ würde der Anteil des Druckes, den B zum Gesamtdrucke P beisteuert, $b\cdot P$, der von C ebenso $c\cdot P$ sein, während A den konstanten Druck p_A liefern soll. Dann haben wir also allgemein

$$b:c:a=bP:cP:p_A$$

$$=b:c:\frac{p_A}{P}.$$

Es ist also von einem Mol der Bruchteil

$$a=\frac{p_A}{P}\quad\text{und}\quad b+c=1-\frac{p_A}{P}.$$

Das gegenseitige Verhältnis von b und c liefert wieder der Reaktionsmechanismus, und es ergibt sich, wie früher, wenn $-\Delta_B$ die verschwundenen Mole B, Δ_C die entstandene Mole C bedeutet,

$$-\Delta_B = x \cdot \frac{n}{q}; \quad \Delta_C = x.$$

Wenn im Anfang 1 Mol Gemisch vorhanden war, davon a_0 Mole A, so ist die Menge des letzteren Stoffes auch nach der Reaktion dieselbe geblieben, weil das Gasgemisch ja dauernd für A gesättigt sein soll, also unverändert $= a_0$. b war zu Anfang $= 1 - a_0$.

Die Gesamtzahl der Mole ist also (bei demselben Drucke) P von 1 übergegangen auf

$$a_0 + \left(1 - a_0 - x \cdot \frac{n}{q}\right) + x = 1 - \frac{x(n-q)}{q}$$

Davon entfallen auf B + C jetzt $1 - a_0 - x\frac{(n-q)}{q}$ anstatt, wie zu Anfang, $1 - a_0$, und zwar $1 - a_0 - x\frac{n}{q}$ auf B und x auf C. Wenn zusammen 1 Mol vorhanden wäre, wovon wieder $1 - a_0$ auf B + C käme, würden die Mengen beider in das $\frac{1 - a_0}{1 - a_0 - x\frac{(n-q)}{q}}$-fache übergehen.

Wir haben also folgende Anteile $(a + b + c = 1)$:

$$a = a_0 = \frac{p_A}{P};$$

$$b = \frac{\left(1 - a_0 - x\frac{n}{q}\right) \cdot \left(1 - a_0\right)}{1 - a_0 - x\frac{(n-q)}{q}} = \frac{\left(1 - \frac{p_A}{P} - x\frac{n}{q}\right) \cdot \left(1 - \frac{p_A}{P}\right)}{1 - \frac{p_A}{P} - \frac{x(n-q)}{q}};$$

$$c = \frac{x \cdot (1 - a_0)}{1 - a_0 - \frac{x(n-q)}{q}} = \frac{x \cdot \left(1 - \frac{p_A}{P}\right)}{1 - \frac{p_A}{P} - \frac{x(n-q)}{q}}.$$

Der vollständige Ausdruck für K′ wird nunmehr

$$K' = \frac{\left(1 - \frac{p_A}{P} - x\frac{n}{q}\right)^n \cdot \left(1 - \frac{p_A}{P}\right)^{n-q} \cdot P^{n-q}}{x^q \cdot \left(1 - \frac{p_A}{P} - \frac{x(n-q)}{q}\right)^{n-q} \cdot (RT)^{n-q}}.$$

Für konstanten Druck wird $1 - \frac{p_A}{P}$ eine Konstante; nennen wir sie r, so erhalten wir

$$K'_{(P=\text{const})} = \frac{\left(r - \frac{x\,n}{q}\right)^n \cdot r^{n-q} \cdot P^{n-q}}{x^q \cdot \left(r - \frac{x(n-q)}{q}\right)^{n-q} \cdot (RT)^{n-q}}$$

Die Gleichung ist gegenüber unserer Hauptgleichung für K auf S. 629 insofern vereinfacht, als darin m nicht mehr vorkommt. Ferner besteht hier natürlich auch keine Möglichkeit mehr, A oder B in beliebigem Überschuß anzuwenden; denn das Mischungsverhältnis ist von vornherein durch die Werte von a_0 und P festgelegt.

Ganz besonders einfache Verhältnisse treten nun auf, wenn der Dampfdruck von A praktisch Null ist, so daß A unter den Bestandteilen der Gasphase nicht mehr vertreten ist. Dann wird ($p_A = 0$)

$$K' = \frac{\left(1 - x\frac{n}{q}\right)^n \cdot P^{n-q}}{x^q \cdot \left(1 - \frac{x(n-q)}{q}\right)^{n-q} \cdot (RT)^{n-q}}$$

Wir wollen diese Gleichung an dem eben behandelten Beispiele der Reaktion $C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$ prüfen.

(A) (B) (C)

Für K' haben wir bei 800° (T = 1073) und 1 Atmosphäre Druck aus den Normalitäten von CO und CO_2 im Gleichgewichte den Wert 7,127 berechnet. Da hier n = 1 und q = 2 ist, so ist

$$7{,}127 = \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot P^{-1}}{x^2\left(1 + \frac{x}{2}\right)^{-1} \cdot (RT)^{-1}} = \frac{\left(1 - \frac{x^2}{4}\right) \cdot 0{,}0821 \cdot 1073}{x^2}$$

Die Gleichung ergibt, nach x gelöst,

$$x = 1{,}738.$$

Mithin ist

$$b = \frac{1 - \frac{x}{2}}{1 + \frac{x}{2}} = \frac{0{,}131}{1{,}869} = 0{,}07.$$

$$c = \frac{x}{1 + \frac{x}{2}} = \frac{1{,}738}{1{,}869} = 0{,}93.$$

Das Gemisch muß also 7% CO_2 und 93% CO enthalten, wie ja tatsächlich gefunden wurde.

Für die Versuche mit P = 0,21, die oben ebenfalls erwähnt wurden, berechnet sich aus der Gleichung

$$7{,}127 = \frac{\left(1 - \frac{x^2}{4}\right) \cdot RT}{x^2 \cdot 0.21}$$

der Wert

$$x = 1{,}935.$$

Daraus folgt

$$b = \frac{0{,}032}{1{,}967} = 0{,}0163$$

und

$$c = \frac{1{,}935}{1{,}967} = 0{,}9837,$$

also ein Gemisch von nur 1,63% CO_2, wie oben bereits angegeben.

Die hier entwickelten Gleichungen gestatten, wenn der Dampfdruck von A (für B läßt sich das gleiche in ganz analoger Weise sehr einfach ableiten) bekannt ist, allgemein die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches für gegebene Werte von K, T und P zu berechnen.

Für den Fall, daß der Dampfdruck von C konstant gesetzt werden kann, ergeben sich ganz entsprechende Ableitungen, die uns noch beschäftigen werden. Auch diese gehen in einfacher Weise aus den obigen Betrachtungen hervor.

344. Fortsetzung der Beispiele für Systeme mit einer festen Phase und Gas, einem Bestandteil als fester Phase. Das Spaltungsgleichgewicht des Nickelkohlenoxyds gehört ebenfalls zu dieser Klasse der Gleichgewichte.

Leitet man bei Zimmertemperatur Kohlenoxyd über feinverteiltes Nickel, so entsteht ein Gasgemisch, das bei Abkühlung mittels einer Kältemischung (etwa -20^0) eine Flüssigkeit ausscheidet, die unter Atmosphärendruck bei etwa 45^0 siedet und eine Verbindung von der Formel $Ni(CO)_4$ darstellt. Der Dampf dieses Stoffes verhält sich bis gegen 55^0 normal; von da ab zeigt er eine merkliche Abweichung vom GAY-LUSSAC-DALTON'schen Gesetze, indem der Druck pro Grad um mehr als $\frac{1}{273}$ des Druckes bei 0^0 zunimmt. Die Abweichungen werden um so bedeutender, je mehr die Temperatur gesteigert wird. Die Ursache ist eine Zersetzung in Nickel und Kohlenoxyd, die sich auch äußerlich in der Abscheidung des Metalls als Beschlag auf der Innenwand des Erhitzungsgefäßes zu erkennen gibt. Beim Abkühlen verschwindet der Beschlag allmählich wieder. Es handelt sich also um Zerfall und Rückbildung des Nickelkohlenoxyds, woraus zu schließen ist, daß sich bei jeder Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht einstellen muß. Die hier in Betracht kommenden Verhältnisse sind sehr sorgfältig von A. MITTASCH[672] untersucht worden.

Aus dem umfangreichen Versuchsmaterial werden in der folgenden Tabelle einige Zahlen für die Temperatur von 50^0 wiedergegeben.

Spaltungsgleichgewicht des Nickelkohlenoxyds.
Temperatur 50^0.

Nr.	P	p	p − P	α	η	[CO]	[Ni(CO)$_4$]	$10^6 \cdot K'$
	mm Hg					m-Normalitäten		
1	366,0	545,1	179,1	0,1631	0,02706	0,01185	0,01521	1,30
2	295,0	457,5	162,5	0,1836	0,02271	0,01075	0,01196	1,12
3	216,1	367,2	151,1	0,2331	0,01823	0,01000	0,00823	1,22
4	199,1	350,5	151,4	0,2535	0,01740	0,01002	0,00738	1,37
5	143,8	273,6	129,8	0,3009	0,01358	0,00859	0,00499	1,09
6	74,4	178,7	104,3	0,4673	0,00887	0,00690	0,00197	1,12
								Mittel: 1,20

[672] Z. f. physik. Chem. *40*, 1 (1902).

In dieser Zusammenstellung bedeutet P den Druck, den das Gas im Reaktionsgefäß (bei konstantem Volum) ausüben würde, wenn es reines $Ni(CO)_4$ wäre. Diese Werte sind aus dem Druck bei der niederen Füllungstemperatur in bekannter Weise berechnet. p ist der im Gleichgewichte gemessene Druck, $p - P$ also die Druckzunahme. Da jedes Mol $Ni(CO)_4$ vier Mole CO liefert, so würde bei vollständigem Zerfall $p = 4P$ sein müssen; denn das Volum des entstehenden Metalls ist so gering, daß es völlig vernachlässigt werden kann. Wenn von 1 Mol ursprünglich vorhandener Verbindung α Mole dissoziieren, so geht die Molzahl über in $1 - \alpha + 4\alpha = 1 + 3\alpha$. Folglich wird der Druck p das $(1 + 3\alpha)$-fache von P sein müssen, und man findet α zu $\frac{p - P}{3P}$. Diese Werte sind in der 5. Spalte eingetragen. α ist also der Spaltungsgrad des Nickeltetracarbonyls. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich aus der Reaktionsgleichung

$$Ni(CO)_4 \rightleftarrows Ni + 4\,CO$$

zu

$$K = \frac{[Ni] \cdot [CO]^4}{[Ni(CO)_4]},$$

wobei die Konzentrationen, wie üblich, in Molekularnormalitäten angegeben werden.

Nun ist aber, wie im Beispiele des Gleichgewichts zwischen Kohlenstoff und seinen beiden Oxyden, der Dampfdruck des festen Stoffes unmeßbar klein. Wir bestimmen daher auch hier nicht K selbst, sondern $K' = \frac{K}{[Ni]}$ und haben dann also

$$K' = \frac{[CO]^4}{[Ni(CO)_4]}.$$

Um diesen Wert zu berechnen, verfahren wir folgendermaßen: Im Gleichgewichte sind von $(1 + 3\alpha)$ Molen immer $(1 - \alpha)$ Mole $Ni(CO)_4$ und 4α Mole CO. Wenn also das Gleichgewichtsgemisch eine Normalität von $\eta = \frac{p}{RT \cdot 760}$ hat (p in Millimetern Quecksilber gezählt), so ist das Kohlenoxyd $\frac{\eta \cdot 4\alpha}{1 + 3\alpha}$ m — n und das Nickeltetracarbonyl $\frac{\eta \cdot (1 - \alpha)}{1 + 3\alpha}$ m — n.

Letztere Werte finden sich in der Tabelle in den mit [CO] bzw. $[Ni(CO)_4]$ bezeichneten Spalten, gleich hinter den Werten von η. Die danach berechneten Werte von K', mit 10^6 multipliziert, bilden die letzte Spalte.

Die Konstanz von K' ist ausgezeichnet zu nennen, wenn man berücksichtigt, daß die Versuchsfehler wegen der hohen Potenz von [CO] in K' ganz außerordentlich vergrößert in die Erscheinung treten müssen. Man sieht also, daß die Ergebnisse trotz relativ ungünstiger Verhältnisse doch sehr gut sein können, wenn die nötige Sorgfalt angewandt wird. Natürlich erfordert eine solche Untersuchung Geduld. Beim Nickeltetracarbonyl betrug z. B. die Dauer des in der Tabelle enthaltenen Versuches Nr. 3 nicht weniger als 18 Tage.

Aus der Tabelle ergibt sich auch, daß der Spaltungsgrad steigt, wenn der Druck sinkt. Es entspricht das der bei der Spaltung eintretenden Volumvermehrung.

Die Konstante des Gleichgewichts steigt mit der Temperatur an; denn die Spaltung wird um so vollständiger, je höher man den Dampf

erhitzt. So zeigen die in der Tabelle aufgezählten Mischungen folgende Abhängigkeit des Spaltungsgrades von der Temperatur (und, da die Drucke von 1 nach 6 abnehmen, auch vom Druck):

Spaltungsgrade (100 α).

Nr.	Temperaturen				
	30°	50°	70°.	90°	110°
1	8,2	16,3	29,5	51,5	77,1
2	—	18,4	32,6	57,6	—
3	—	23,4	41,5	68,9	—
4	12,9	25,3	44,1	72,2	93,8
5	—	30,1	54,0	—	—
6	—	46,8	75,7	—	—

Bei Atmosphärendruck ist der Dampf oberhalb etwa 180° praktisch reines Kohlenoxyd.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Weise angestellt, daß der Dampf von Nickeltetracarbonyl mit Metall von möglichst großer Oberfläche bis zum Gleichgewichte in Berührung gebracht wurde. Auf diese Weise wurde einer Verzögerung des Zerfalls vorgebeugt (ähnlich wie beim Kohlenoxyd). Nur ist hier insofern ein Unterschied vorhanden, als sich das Nickel schließlich, wenn auch etwas verspätet, doch an der Glaswand absetzt, falls ein Überschuß des Metalls fehlt, während die Zersetzung des Kohlenoxyds, wie oben besprochen, ohne Kontaktmaterial ganz ausbleibt.

Es wurde nun beim Nickelkohlenoxyd eine weitere interessante Beobachtung gemacht, die an gewisse Verhältnisse bei der Kohlenoxydspaltung erinnert. Der Wert von K′ zeigte sich nämlich abhängig von der Natur des im Überschusse angewandten Metalls. Er war am kleinsten, wenn das Metall in feinster Verteilung, als feines Pulver, vorlag, größer, wenn nur rauhes, am größten, wenn nur glattes Blech genommen wurde. Die Gleichgewichtskonstante erwies sich also als eine Funktion der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls. Dieses Verhalten erinnert an das der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen beim CO-Spaltungsgleichgewichte. Die Erklärung kann hier wohl nur die sein, daß dem Nickel, je nach dem Zerteilungsgrade, verschiedene Dampfdrucke zukommen. Diese Erklärung fußt auf der uns schon bekannten Beobachtung, daß kleine Teilchen einen höheren Dampfdruck haben als größere. Während man also den Wert von K als unveränderlich (bei konstanter Temp ratur) anzusehen hat, ist $K' = \frac{K}{[Ni]}$ wegen der Veränderlichkeit von [Ni] mit der Oberflächenbeschaffenheit von dieser abhängig.

Auch dieses Beispiel illustriert, ebenso wie das der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen, die interessante Tatsache, daß uns chemische Gleichgewichte über Veränderungen von Größen (hier der Dampfdrucke

der festen Substanzen) Aufschluß geben können, deren Absolutwert sich wegen seiner äußersten Kleinheit unserer Messung entzieht.

345. Gas und eine feste Phase, die aus der reinen Verbindung besteht. In den vorhergehenden Kapiteln waren solche Fälle besprochen worden, die durch die Konstanz der Konzentration eines Bestandteils charakterisiert sind. Wir beschäftigen uns jetzt mit Systemen, bei denen die Verbindung als feste Phase vorliegt, das Gas daher den Dampf der Verbindung in konstanter Konzentration enthält, wenn die Temperatur konstant ist.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes liefert wieder die Gleichung

$$K = \frac{[A]^m \cdot [B]^n}{[C]^q},$$

die wegen der Konstanz von [C] übergeht in

$$[A]^m \cdot [B]^n = K \cdot [C]^q = K'.$$

Daher nimmt unsere Gleichung von S. 628, welche die Beziehungen zwischen dem Druck und der Zusammensetzung der Gasphase darstellt, die Form an:

$$\frac{a^m \cdot b^n \cdot P^{m+n}}{(RT)^{m+n}} = K'.$$

Wir haben dann weiterhin, analog wie bei Konstanz von [A] bzw. [B] (s. S. 635ff.), zu setzen:

$$a : b : c = a \cdot P : b \cdot P : p_C$$
$$= a : b : \frac{p_C}{P}$$

und

$$c = \frac{p_C}{P}.$$

Ferner

$$-\Delta_A = x \cdot \frac{m}{q}; \quad -\Delta_B = x \cdot \frac{n}{q}.$$

Wenn anfangs die Menge von A + B pro Mol Gesamtsubstanz $1 - c_0$ war, so hat sie sich im Gleichgewichte vermindert auf

$$1 - c_0 - \frac{x(m+n)}{q}.$$

Um a und b für das Gleichgewicht zu finden, müssen wir eine Verfügung über die ursprünglich vorhandenen Mengen der Stoffe A und B treffen. Wenn beide in stöchiometrischer Menge vorhanden waren, entfielen auf A wieder $\frac{m}{m+n}$, auf B dagegen $\frac{n}{m+n}$ Mole. Wir wollen aber gleich den möglichen Überschuß eines Bestandteils berücksichtigen und setzen daher, wie früher (S. 629, 636),

$$\left(a_0 - \frac{d}{2}\right) = \left(b_0 + \frac{d}{2}\right)\frac{m}{n}, \text{ also } a_0 = (1 - c_0)\frac{m}{m+n} + \frac{d}{2}$$

$$\text{und } b_0 = (1 - c_0)\frac{n}{m+n} - \frac{d}{2},$$

und erhalten so allgemein:

$$a = \frac{\left[(1-c_0)\frac{m}{m+n} + \frac{d}{2} - x\frac{m}{q}\right](1-c_0)}{1-c_0-\frac{x(m+n)}{q}} = \frac{\left[\left(1-\frac{p_C}{P}\right)\frac{m}{m+n} + \frac{d}{2} - x\frac{m}{q}\right]\left(1-\frac{p_C}{P}\right)}{1-\frac{p_C}{P}-\frac{x(m+n)}{q}};$$

$$b = \frac{\left[(1-c_0)\frac{n}{m+n} - \frac{d}{2} - x\frac{n}{q}\right](1-c_0)}{1-c_0-\frac{x(m+n)}{q}} = \frac{\left[\left(1-\frac{p_C}{P}\right)\frac{n}{m+n} - \frac{d}{2} - x\frac{n}{q}\right]\left(1-\frac{p_C}{P}\right)}{1-\frac{p_C}{P}-\frac{x(m+n)}{q}};$$

$$c = c_0 = \frac{p_C}{P}.$$

Und unser Ausdruck für K′ wird nunmehr:

$$K' = \frac{\left[\left(1-\frac{p_C}{P}\right)\frac{m}{m+n}+\frac{d}{2}-x\frac{m}{q}\right]^m \cdot \left[\left(1-\frac{p_C}{P}\right)\frac{n}{m+n}-\frac{d}{2}-x\frac{n}{q}\right]^n \cdot \left(1-\frac{p_C}{P}\right)^{m+n} \cdot P^{m+n}}{\left(1-\frac{p_C}{P}-x\frac{(m+n)}{q}\right)^{m+n} \cdot (RT)^{m+n}},$$

und wenn wir für P = const. zur Abkürzung $1 - \frac{p_C}{P} = r$ setzen:

$$K'_{P=\text{const.}} = \frac{\left(\frac{rm}{m+n}+\frac{d}{2}-x\frac{m}{q}\right)^m \cdot \left(\frac{rn}{m+n}-\frac{d}{2}-x\frac{n}{q}\right)^n \cdot r^{m+n} \cdot P^{m+n}}{\left(r-\frac{x(m+n)}{q}\right)^{m+n} \cdot (RT)^{m+n}}.$$

Eine entsprechende Vereinfachung, wie in dem Falle mit A oder B als fester Phase, ergibt auch hier die Einführung von p_C = praktisch 0; dann wird nämlich

$$K' = \frac{\left(\frac{m}{m+n}+\frac{d}{2}-x\frac{m}{q}\right)^m \cdot \left(\frac{n}{m+n}-\frac{d}{2}-x\frac{n}{q}\right)^n \cdot P^{m+n}}{\left(1-\frac{x(m+n)}{q}\right)^{m+n} \cdot (RT)^{m+n}}.$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der auf S. 636 gegebenen analogen für p_A = praktisch 0 vornehmlich durch die Möglichkeit, Überschüsse des einen oder andern Bestandteils einzuführen. Beispiele, bei denen C auch als Dampf in meßbarer Konzentration neben A und B vorkommt, sind nicht bekannt. Die genauer untersuchten Systeme zeigen vollkommene Spaltung des Dampfes von C, so daß die Gleichung für p_C = praktisch 0 anzuwenden ist.

346. Bestimmung der im Dampfe vorhandenen Verbindung. Es wurde soeben erwähnt, daß in den genauer untersuchten Beispielen der Dampf praktisch völlig dissoziiert ist.

Es entsteht die Frage, wie das festgestellt werden kann. Die Lösung dieser Aufgabe, die ein wesentlicher Teil der Untersuchung derartiger Gleichgewichte ist, bereitet keine besonderen Schwierigkeiten, wenn die Reaktion eine Änderung der Molekelzahl bedingt. Denn dann läßt sich aus der Abweichung der gemessenen Dampfdichte von der für völlige Dissoziation zu berechnenden leicht der Spaltungsgrad der Verbindung im Dampfe und damit die Gleichgewichtskonstante für die Gasphase be-

rechnen. Diese Berechnungsart ist oben schon angewandt worden zur Ermittelung des Spaltungsgleichgewichts des Chlorwasserstoffmethyläthers. Es braucht wohl nur auf diesen Fall verwiesen zu werden (s. S. 615) in dem je ein Mol A und B zu einem Mol C zusammentreten. Bei anderen stöchiometrischen Verhältnissen wird sinngemäß entsprechend verfahren.

Diese Methode versagt aber, wie uns bereits bekannt ist, bei Reaktionen ohne Änderung der Molekelzahl. Als derartiges Beispiel ist uns bereits das Jodbromid vorgekommen, dessen Dampf im Sinne der Gleichung

$$2\,JBr \rightleftarrows J_2 + Br_2$$

partiell gespalten ist. Hier konnten nur auf indirektem, etwas unsicherem Wege gewisse Anhaltspunkte für das Dampfgleichgewicht gewonnen werden.

Liegt nun aber die Verbindung, und zwar, was wesentlich ist, in praktisch reinem Zustande, als feste Phase vor, so läßt sich in solchen Systemen trotz der Konstanz der Molekelzahl das Gasgleichgewicht bestimmen, und zwar durch Ermittelung des Dampfdruckes der ungespaltenen Verbindung. Auf diese Möglichkeit ist von W. Ostwald[673] aufmerksam gemacht worden.

Das Prinzip dieses Verfahrens kann man sich kurz folgendermaßen klar machen.

Nach der Phasenregel ergibt sich im allgemeinen für ein System aus 2 Bestandteilen mit 2 Phasen die Zahl der Freiheiten zu 2. Jedoch ist dann Voraussetzung, daß die Bestandteile in ihrer Konzentration voneinander unabhängig sind. Dieses Merkmal trifft nicht mehr zu, wenn der Dampf einer festen Verbindung die Bestandteile stets nur im stöchiometrischen Verhältnis enthält; ob der Dampf gar nicht, teilweise oder völlig dissoziiert ist, spielt dabei keine Rolle. In diesem Falle fehlt die Freiheit der Zusammensetzung, und es bleibt daher in einem solchen System nur noch eine Freiheit. Bei konstanter Temperatur ist über die einzige vorhandene Freiheit verfügt, und somit ist dann auch der Druck festgelegt. Das bedeutet also, daß bei Abwesenheit eines Überschusses einer Komponente zu jeder Temperatur ein bestimmter Druck gehört.

Dieses Ergebnis läßt sich auch aus unserer Formel für K′ (auf S. 642) ableiten. Wenn man $d = \pm 0$ setzt, wird nämlich (unabhängig davon, welche Werte m, n und q haben) stets $P - p_C = \text{const}$. Da nun aber der Dampfdruck eines festen Stoffes (C) bei gegebener Temperatur konstant ist, so muß, wenn p_C konstant ist, auch P konstant sein.

Das trifft aber nicht mehr zu, wenn $d \gtrless 0$ ist. Zwischen K′, P, d, x und p_C besteht dann ein gesetzmäßiger Zusammenhang, und auf diesen gründet sich die obengenannte Methode zur Bestimmung von p_C.

Während, wenn $m + n = q$ ist, bei Abwesenheit der festen Phase von C (ungesättigter Dampf; [C] variabel) x auch bei $d \lesseqgtr 0$ von P unabhängig ist [s. S. 632 unter c), wo in der Gleichung für x die Größe P überhaupt nicht vorkommt], tritt eine solche Abhängigkeit auf, sobald [C] durch die Gegenwart von C als fester Phase konstant wird.

Daß das der Fall sein muß, ist leicht einzusehen. Die Zufügung der festen Phase stellt gewissermaßen einen Kunstgriff dar, um die Reaktion, die ihrer Natur nach druckunempfindlich ist, druckempfindlich zu machen.

---

[673] Lehrbuch d. allg. Chem. II, 2, S. 514.

Denken wir uns zum ungesättigten Dampfe, in dem das Gleichgewicht

$$q\,C \rightleftarrows m\,A + n\,B \quad (m+n=q)$$

herrscht, einen Überschuß der einen Komponente hinzugefügt, so wird der Spaltungsgrad sinken, d. h. etwas Verbindung C neu entstehen müssen. Da die Reaktion aber ohne Änderung der Molekelzahl verläuft, so wird sie sich nicht durch eine Änderung des Druckes zu erkennen geben. Anders beim gesättigten Dampfe. Wenn hier etwas C infolge der Rückdrängung der Spaltung neu gebildet wird, so muß sich diese Menge, da der Dampf ja für C bereits gesättigt ist, ausscheiden. Das ergibt aber eine Druckverminderung, und so wird denn nunmehr die Verschiebung des Gleichgewichtes meßbar, obwohl die Reaktion an sich ohne Druckänderung verläuft; nur führt sie primär zu einer Verschiebung der Mengenverhältnisse und diese wieder erst sekundär zu der Ausscheidung unter Druckabnahme.

Das Verfahren gestaltet sich nun folgendermaßen: Man mißt bei gegebener Temperatur einmal den Druck des gesättigten Dampfes über der reinen Verbindung, ferner den Druck derselben Substanz in Gegenwart einer freien Komponente in bekannter Konzentration. Die Berechnung erfolgt dann auf Grund der Kenntnis der Konzentrationen.

Es betrage der Dampfdruck der reinen Substanz C bei T° absolut p Atmosphären; dann ist der Dampf $\frac{p}{RT} = s$ molekularnormal. Nennen wir die Konzentrationen der Bestandteile und der Verbindung, wie bisher, a, b und c, so gilt: $a+b+c=s$, oder $a+b=s-c$. Da die Bestandteile sich im stöchiometrischen Mischungsverhältnis befinden, so ist

$$b = \frac{n}{m}\cdot a, \text{ daher } a = (s-c)\cdot\frac{m}{m+n} \text{ und } b = (s-c)\cdot\frac{n}{m+n}.$$

Das Massenwirkungsgesetz verlangt:

$$\frac{\left[(s-c)\frac{m}{m+n}\right]^m\cdot\left[(s-c)\frac{n}{m+n}\right]^n}{c^q} = K.$$

Hierin sind c und K zunächst unbekannt.

Zu einem zweiten Versuche wird dann ein bekannter Überschuß einer Komponente angewandt. Es möge der Druck in einer solchen gleichfalls mit festem C im Gleichgewichte stehenden Mischung p′ sein. Dann ist das Gemisch $\frac{p'}{RT} = s'$ normal. Wieviel davon auf den Überschuß der einen Komponente entfällt, ist leicht zu berechnen. Denn wenn z. B. v ccm gasförmiges A von Atmosphärendruck als Überschuß angewandt wurden, und im Gleichgewichte v′ ccm Gemisch unter dem Drucke p′ vorliegen, so beträgt der Partialdruck des überschüssigen A jetzt $p'' = \frac{v}{v'}\cdot\frac{1}{p'}$ und seine Normalität, T immer als konstant angenommen, $u = s'\cdot p'' = s'\cdot\frac{v}{v'\cdot p'}$. Wir haben also jetzt, wenn die Konzentration des der Spaltung von C entsprechenden A mit a′, die von B mit $\frac{n}{m}\cdot a'$ bezeichnet wird, $s' = \underbrace{u}_{[A]} + a' + \underbrace{\frac{n}{m}\cdot a'}_{[B]} + \underbrace{c}_{[C]}$ oder

$$a' + \frac{n}{m} a' = s' - u - c \text{ und } a' = (s' - u - c) \frac{m}{m+n}.$$

Dann ist

$$K = \frac{(u + a')^m \cdot \left(\frac{n}{m} a'\right)^n}{c^q} = \frac{\left[(s' + u \frac{n}{m} - c) \frac{m}{m+n}\right]^m \cdot \left[(s' - u - c) \frac{n}{m+n}\right]^n}{c^q}.$$

Aus dieser Gleichung und der ersten Gleichung für K ergibt sich c, die Konzentration der ungespaltenen Verbindung im Dampfe, unabhängig davon, ob $m + n = q$ oder nicht. q fällt aus der Gleichung ganz heraus, da diese die Form annimmt:

$$(s - c)^{m+n} = (s' + u \frac{n}{m} - c)^m \cdot (s' - u - c)^n.$$

Für den einfachsten Fall, $m = n = 1$, wird

$$(s - c)^2 = (s' + u - c) \cdot (s' - u - c) \text{ und}$$

$$c = \frac{1}{2} \left(s' + s - \frac{u^2}{s' - s}\right),$$

so daß c also in lauter direkt meßbaren Größen ausgedrückt ist.

Wenn u einen konstanten Wert annimmt (z. B. bei Gegenwart der festen oder flüssigen Komponente A), wird, da jetzt $u + a' = u$ und $b' = s' - u - c$, die Gleichung erfüllt:

$$(s - c)^{m+n} \cdot \frac{m^m \cdot n^n}{(m+n)^{m+n}} = u^m \cdot (s' - u - c)^n.$$

Für $m = n = 1$ erhält man also

$$\frac{(s - c)^2}{4} = u \cdot (s' - u - c) \text{ und}$$

$$c = s - 2u \pm 2\sqrt{(s' - s) u}.$$

Diese Methode hat noch wenig Anwendung gefunden (s. im nächsten Kapitel beim Kalomel). Es wurde schon erwähnt, daß bei den genauer untersuchten Fällen C nicht in meßbarer Konzentration oder aber praktisch ungespalten im Dampfe vorhanden ist. In fast allen diesen Fällen ist $q < m + n$, so daß die Dampfdichtemethode zum Ziele führte.

Man könnte nun meinen, daß sich nach dieser zweiten Methode das Gleichgewicht

$$2\,JBr \rightleftarrows J_2 + Br_2,$$

wo $q = m + n$ ist, die Dampfdruckmethode also versagt, untersuchen ließe. Es ist das bisher nicht versucht worden. Das genannte System scheint leider aber auch dafür ungeeignet zu sein. Denn einmal löst festes JBr beide Komponenten, so daß die Gefahr besteht, daß die feste Phase keine reine Verbindung ist, und sodann befindet sich das feste Bromjod vermutlich selbst schon in einem Spaltungsgleichgewicht, und es ist fraglich, ob der Dampf auch über einer nach der Formel JBr zusammengesetzten festen Substanz von vornherein die Bestandteile in stöchiometrischem Verhältnis enthält. Immerhin verdiente der genannte Fall eine nähere Untersuchung von diesem Gesichtspunkte aus.

347. Beispiele von Systemen mit einer gasförmigen und einer aus der Verbindung bestehenden festen Phase. Die hierher gehörenden Beispiele lassen sich rein äußerlich in zwei Gruppen teilen,

nämlich in solche, die schon bei Zimmertemperatur einen merklichen Dissoziationsdruck, wie wir kurz den Druck des gesättigten, dissoziierten Dampfes nennen können, zeigen, und solche, die erst bei höheren Temperaturen nennenswert flüchtig werden. Es liegt in der Natur der Sache, daß die erstere Kategorie die Aufmerksamkeit zuerst auf sich gelenkt hat und daher schon früh Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden ist. Günstig war dafür auch die relativ große Einfachheit der in diesen Fällen erforderlichen Apparatur.

In prinzipieller Hinsicht kann man eine Scheidung nach der Molzahl der Dissoziationsprodukte vornehmen, welche ein Mol des festen Stoffes bei der Dissoziation liefert, sowie nach dem Molverhältnis zwischen den einzelnen Spaltungsprodukten. Nach dem Reaktionsschema

$$C \rightleftarrows A + B$$

spaltet sich eine Reihe von Ammoniumsalzen, nämlich Ammoniumhydrosulfid NH_4HS, Ammoniumcyanid, Ammoniumchlorid, ferner die substituierten Ammoniumverbindungen $NH_3(C_2H_5)HS$ (Äthylammoniumhydrosulfid) und $NH_2(CH_3)_2HS$ (Dimethylammoniumhydrosulfid), sowie das den Ammoniumsalzen analoge Phosphoniumbromid PH_4Br. Den Typus

$$C \rightleftarrows 2A + B$$

repräsentiert das Ammoniumcarbamat $NH_4CO_2NH_2$, den Typus

$$2C \rightleftarrows A + B$$

endlich das Kalomel.

Die Gruppe des Ammoniumhydrosulfids.

Die grundlegenden Untersuchungen verdanken wir vor allem F. Isambert. Er führte in einer Reihe von Arbeiten[674] zunächst den Nachweis, daß sich bei gegebener Temperatur über festem Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumcyanid oder Phosphoniumbromid ein ganz bestimmter Druck ausbildet, der mit steigender Temperatur wächst. Es entsteht ein ausgesprochenes Verdampfungsgleichgewicht, und es ist dafür gleichgültig, ob die Verdampfung im Vakuum erfolgt oder in einer Atmosphäre indifferenter Gase, wie Wasserstoff oder Stickstoff. Die genannten Stoffe verhalten sich also genau so, wie sonstige feste Körper oder Flüssigkeiten, die unzersetzt verdampfen.

Es ist in diesen Fällen aber leicht nachzuweisen, daß die genannten Stoffe nicht unzersetzt in den Dampfraum übergehen, sondern unter (praktisch) völligem Zerfall in ihre Komponenten; es liefern dabei

$$NH_4HS \rightarrow NH_3 + H_2S;$$
$$NH_4CN \rightarrow NH_3 + HCN;$$
$$PH_4Br \rightarrow PH_3 + HBr.$$

Die Dampfdichte gibt also hier Auskunft über den Zustand des Dampfes, und da sie halb so groß gefunden wurde, wie die für die ungespaltene Verbindung zu erwartende, so kann über die Natur des

---

[674] NH_4HS: Compt. rend. *92*, 919 (1881); *93*, 731 (1881); *94*, 958 (1882).
NH_4CN: Compt. rend. *94*, 958 (1882); Ann. chim. phys. [5] *28*, 332 (1883).
PH_4Br: Compt. rend. *96*, 643 (1883).

Dampfes kein Zweifel bestehen: er ist einfach ein Gemisch äquivalenter Mengen der Komponenten.[675]

Über die Dissoziationsdrucke der genannten Verbindungen gibt die folgende Tabelle Auskunft. Die mit einem * gekennzeichneten Werte entstammen einer neueren Arbeit von J. WALKER und J. S. LUMSDEN[676], die auch Messungen an alkylsubstituierten Ammoniumhydrosulfiden angestellt haben; die übrigen rühren von ISAMBERT her.

Dissoziationsdrucke von Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumcyanid und Phosphoniumbromid.

NH_4HS				NH_4CN		PH_4Br	
Temp. (C°)	p (cm Hg)	Temp. (C°)	p (cm Hg)	Temp. (C°)	p (cm Hg)	Temp. (C°)	p (cm Hg)
4,1	12,6	25,1	50,1	7,3	17,5	7,6	11,86
4,2	13,2	27,6	57,2*	7,4	17,7	9,6	14,26
6,1	14,1	28,0	58,8	9,2	19,6	10,0	14,86
7,0	15,5	30,9	69,6	9,3	20,0	12,5	17,50
7,7	15,3*	32,1	74,8	9,4	20,35	13,6	17,63
7,9	15,9	32,6	77,2	10,2	21,4	14,3	18,82
9,5	17,5	33,2	80,4	11,0	22,7	19,8	26,68
10,1	18,4	35,6	91,9	11,2	23,35		
11,2	19,8*	37,9	106,2	11,4	23,5		
12,0	21,2	39,3	115,6	12,0	24,6		
12,2	21,7*	42,0	135,3	14,3	26,6		
15,0	25,9	44,4	156,0	14,4	26,6		
15,2	26,3*			15,5	29,7		
17,3	30,0			15,7	30,1		
17,6	31,1*			17,0	32,2		
18,0	32,2			17,3	32,6		
19,3	34,9						
22,0	41,0						
22,4	41,7*						
23,1	45,0						
24,7	47,9*						

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß das Ammoniumhydrosulfid bei 32,35° einen Dissoziationsdruck von einer Atmosphäre besitzt. Diese Temperatur ist also der „Sublimationspunkt" für Atmosphärendruck. Anderseits ergibt sich, daß man beim Zusammenbringen der Komponentengase im Volumverhältnis 1:1 bei Atmosphärendruck (Partialdruck beiderseits $^1/_2$ Atmosphäre) nur unterhalb jener Temperatur Kondensation zu der festen Verbindung zu erwarten hat.

In der Figur 134 sind nun die „Dampfdruckkurven" der genannten drei Stoffe wiedergegeben. Es zeigt sich, daß sie sich ihrem ganzen Charakter nach in nichts von der Dampfdruckkurve eines festen Stoffes, der unzersetzt verdampft, unterscheiden. Als Vergleichsstoff ist Jod gewählt, dessen Dampfdrucke (s. oben S. 377) jedoch wegen ihrer Kleinheit bei den angegebenen Temperaturen in tausendfacher Vergrößerung eingetragen sind.

[675] Auch $(NH_4)_2S$ verdampft unter völliger Spaltung; NH_3 und H_2S verbinden sich also im gasförmigen Zustande nicht merklich, in welchem Verhältnis man sie auch mischt (HORSTMANN, Annalen, Suppl. VI, 74 [1868]).

[676] Journ. Chem. Soc. *71*, 428 (1897).

Das Ergebnis der Untersuchungen läßt sich auch in der Form ausdrücken, daß im System (fester Stoff + Dampf) nur eine Freiheit vorhanden ist. Verfügen wir darüber, z. B. durch die Festlegung der Temperatur, so sind damit auch der Druck und die Zusammensetzung der Phasen definiert. Bei Erhöhung des Drucks erfolgt vollständiges Verschwinden des Dampfes, bei Erniedrigung dagegen des festen Stoffes. Es fragt sich nun, ob diese Tatsache mit der Phasenlehre in Übereinstimmung ist. Wir haben hier zwei Bestandteile, beim NH_4HS z. B. Ammoniak und Schwefelwasserstoff, und zwei Phasen, eine feste und eine gasförmige, sollten also nach der Gleichung

$$F = B - P + 2$$

noch zwei Freiheiten behalten, während tatsächlich nur eine vorhanden ist. Das rührt daher, daß in unserem Falle bereits über die Zusammensetzung verfügt ist, insofern als in der festen Phase wie im Dampf die Bestandteile stets in äquivalenten Mengen vorkommen. Wir haben deswegen nicht mit zwei unabhängigen Bestandteilen zu rechnen, sondern mit einem, nämlich der Verbindung, und dann stimmt das Ergebnis mit der Phasenregel genau so gut, wie etwa beim Verdampfungsgleichgewichte des festen Jods. Wir können aber auch die Zweizahl der Bestandteile beibehalten, müssen dann freilich die eine der tatsächlich vorhandenen Freiheiten, nämlich die Phasenzusammensetzung, als durch die Bedingung der Äquivalenz vergeben rechnen und kommen dann ebenfalls zu einer vollen Übereinstimmung mit den Forderungen der Phasenlehre.

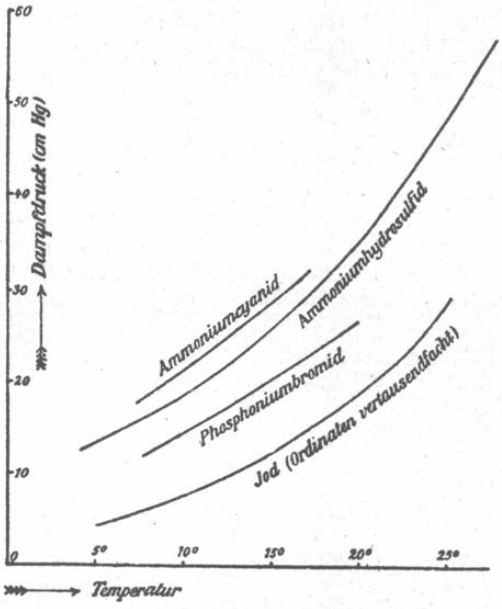


Fig. 134.
Dampfdruckkurven dissozlierender fester Stoffe, verglichen mit der des Jods.

In jedem Falle aber zeigt uns dieses Beispiel, daß die Phasenlehre mit der Entstehung von Verbindungen der Bestandteile an sich nichts zu tun hat. Diese spielen nur dann eine Rolle, wenn sie als selbständige Phasen auftreten.

Wenn die Äquivalenz der Bestandteile aufgegeben und damit der eine der ursprünglich vorhandenen Freiheitsgrade wieder verfügbar wird, hört die Konstanz des Druckes bei gegebener Temperatur auf. Mischt man also dem Dampfe unserer Verbindungen wechselnde Mengen eines der Bestandteile bei, so erhält man bei konstanter Temperatur variable Drucke, die von dem Mischungsverhältnis der Bestandteile abhängen. Das Massenwirkungsgesetz gibt uns über die zu erwartende Abhängigkeit Aufschluß. Denn es ist z. B. im Falle des Ammoniumhydrosulfids

$$\frac{[NH_3] \cdot [H_2S]}{[NH_4HS]} = K$$

oder $$[NH_3] \cdot [H_2S] = K \cdot [NH_4HS] = K',$$

wenn wir die für gegebene Temperatur konstante, aber unmeßbar kleine Konzentration der Verbindung mit der primären Konstante K zu der sekundären K′ vereinigen.

Es läßt sich leicht mit Hilfe der Differentialrechnung ableiten, daß die Summe zweier Größen, deren Produkt konstant ist, dann ein Minimum ist, wenn jene beiden Größen gleich sind. Das bedeutet also für unseren Fall, daß ein Überschuß einer Komponente den Gesamtdruck über festem NH_4HS vermehren muß, obwohl dieser Überschuß die Ausscheidung von etwas NH_4HS aus dem Dampfe bewirkt, wenn er in gesättigten Dampf gebracht wird. Diese Folgerung wird durch die Ergebnisse der Arbeiten von ISAMBERT vollauf bestätigt. Nach seinen Messungen an dem Dampfe der reinen Verbindungen einerseits und dessen Mischungen mit einer überschüssigen Komponente anderseits läßt sich die Anwendbarkeit der obigen Gleichung für K′ prüfen. Aus dem vorliegenden Material, das die Angabe des beobachteten Gesamtdruckes im Gemisch mit überschießender Komponente bekannter Konzentration[677], sowie die Dissoziationsdrucke der reinen Verbindungen bei denselben Temperaturen enthält, lassen sich die Konzentrationen der beteiligten Stoffe im Gleichgewicht ausrechnen.

In der folgenden Tabelle ist eine Anzahl derartig nach den Versuchsergebnissen ISAMBERTS berechneter Werte zusammengestellt.

Spaltungsgleichgewicht des Ammoniumhydrosulfids.

Temp.	Nr.	1000 η (η in Molnormalitäten)		$10^5 \cdot K'$	$\frac{K'}{K'_3}$	Mittel $\frac{K'}{K'_3}$ 1, 2, 4, 5, 6
		$[NH_3]$	$[H_2S]$			
4,1°	1	0,3935	23,16	0,911	0,686	0,95
	2	1,186	9,518	1,129	0,850	
	3	3,645	3,645	1,329	1,000	
	4	8,884	1,530	1,360	1,023	
	5	20,57	0,8332	1,714	1,290	
	6	23,10	0,5121	1,183	0,890	
10,1°	1	1,017	22,49	2,286	0,843	0,99
	2	2,645	9,815	2,596	0,956	
	3	5,210	5,210	2,715	1,000	
	4	9,260	2,917	2,701	0,995	
	5	19,98	1,543	3,083	1,136	
	6	22,34	1,223	2,732	1,006	

[677] Daß bei Ermittelung des Partialdrucks der überschießenden Komponente die Volum- und Druckverhältnisse in Rechnung gezogen worden sind, wird ausdrücklich von ISAMBERT

Temp.	Nr.	1000 η (η in Molnormalitäten)		$10^5 \cdot K'$	$\frac{K'}{K'_3}$	Mittel $\frac{K'}{K'_3}$ 1, 2, 4, 5, 6
		$[NH_3]$	$[H_2S]$			
17,3°	1	2,955	23,17	6,846	0,998	1,02
	2	5,683	11,82	6,720	0,979	
	3	8,284	8,284	6,863	1,000	
	4	11,50	6,052	6,972	1,016	
	5	20,81	3,590	7,469	1,088	
	6	22,98	3,087	7,095	1,034	
25,1°	1	7,430	24,63	18,30	1,006	0,99
	2	11,21	15,84	17,76	0,976	
	3	13,47	13,47	18,19	1,000	
	4	15,63	11,48	17,94	0,986	
	5	22,43	7,855	17,64	0,968	
	6	24,34	7,664	18,65	1,025	

Die Tabelle enthält die tausendfachen Konzentrationen der Bestandteile in Molekularnormalitäten ($\eta = \frac{p}{RT}$, wenn p, der Partialdruck des betreffenden Stoffes, in Atmosphären gezählt ist), weiterhin die 10^5-fachen Werte von K', sowie die Quotienten $\frac{K'}{K'_3}$, welche das Verhältnis der in den Versuchen 1, 2, 4, 5 und 6 mit überschüssigen Komponenten (1 und 2 mit H_2S; 4, 5 und 6 mit NH_3 im Überschuß) gefundenen Konstanten zu der aus den Versuchen 3 mit dem stöchiometrischen Gemisch darstellen. Die letzte Spalte gibt die Mittel aus den Quotienten $\frac{K'}{K'_3}$ für die Versuche 1, 2, 4, 5 und 6.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der K'-Werte recht befriedigend. Sie schwanken unregelmäßig um einen Mittelwert herum, der praktisch identisch ist mit dem aus dem Dampfdruck der reinen Verbindung berechneten. Wie stark das Mischungsverhältnis variiert wurde, lassen die Spalten mit η erkennen. K' ist eine ausgesprochene Temperaturfunktion.

Entsprechende Versuche sind auch mit Ammoniumcyanid und Phosphoniumbromid angestellt worden.

Auf die ausführliche Wiedergabe des Materials kann verzichtet werden, da die Verhältnisse denen beim NH_4HS im wesentlichen gleichen. Auch hier wurde eine befriedigende Konstanz von K' gefunden.

---

erwähnt. Damit erledigt sich ein Einwand von W. Ostwald (Lehrbuch II, 2, S. 516) betr. eine in den vorliegenden Ergebnissen möglicherweise enthaltene Ungenauigkeit. Das Gleiche gilt bezüglich der Versuche mit Ammoniumcarbamat (s. S. 653).

Bei NH_4CN schwankt $\frac{K'}{K'_0}$, wenn K'_0 der K'-Wert des stöchiometrischen Gemisches ist, zwischen 0,84 und 1,08 bei Mischungsverhältnissen $\frac{[NH_3]}{[HCN]}$ von etwa $\frac{18}{1}$ bis $\frac{4,5}{1}$ und in den Temperaturgrenzen von 7,3° und 17,3°. Beim PH_4Br wurde das Konzentrationsverhältnis $\frac{[PH_3]}{[HBr]}$ zwischen $\frac{28}{1}$ und $\frac{1}{13}$ variiert, die Temperatur zwischen 7,6° und 19,8°. $\frac{K'}{K'_0}$ schwankte dabei zwischen 0,85 und 1,15.

Die Konstanz ist also in beiden Fällen[678] noch etwas besser als beim NH_4HS.

Die interessantesten Fälle stellen die Ammoniumhaloide dar. Es ist schon lange bekannt[679], daß die Dampfdichte von Ammoniumchlorid, -bromid und -jodid auf den Zerfall in Ammoniak und den entsprechenden Halogenwasserstoff hindeutet. Beim Salmiak insbesondere ist ja der Nachweis der beiden Komponentengase im Dampf durch Trennung mittels Diffusion ein mit Vorliebe ausgeführter Vorlesungsversuch.

Die Ammoniumhaloide zeigen einen bedeutend niedrigeren Dampfdruck[680] als die eben besprochenen Ammoniumverbindungen bei derselben Temperatur. So wird beim Salmiak der Dampfdruck erst weit über Zimmertemperatur merklich, erreicht bei 211° erst 9 mm und bei 334,7° 1 Atmosphäre. Der „Sublimationspunkt" von NH_4Br und NH_4J liegt bei 392,2° bzw. ca. 396°. Das ist wohl kein Zufall, sondern ein Hinweis auf den viel größeren chemischen Zusammenhalt der Verbindung (die größere chemische Affinität der Komponenten) bei den Haloiden gegenüber NH_4HS oder NH_4CN, und anderseits beim NH_4Br gegenüber dem PH_4Br. Im letzteren Falle prägt sich dieser Unterschied in der Fähigkeit zur Salzbildung sehr deutlich auch im Verhalten des Ammoniaks bzw. des Phosphorwasserstoffs in wässeriger Lösung aus. Bekanntlich ist Phosphorwasserstoff nicht merklich Basenbildner. Während nun die „gewöhnlichen", d. h. nicht besonders sorgfältig getrockneten Ammoniumhaloide im Dampfzustande sich als praktisch völlig gespalten erweisen, mithin sich ganz analog den oben genannten dissoziierenden Verbindungen verhalten, bewirkt intensivste Trocknung mit Phosphorpentoxyd eine höchst auffallende, dem Massenwirkungsgesetze scheinbar gänzlich widersprechende Erscheinung, wenigstens beim Salmiak (bei den andern Haloiden steht eine entsprechende Untersuchung noch aus). Der Dampf des absolut trocknen Salmiaks ist nämlich, wie sich aus der Dampfdichte ergibt[681], ganz undissoziiert. Das wäre an sich nicht wunderbar, da Spuren gewisser Verunreinigungen ja sehr häufig einen entscheidenden Einfluß auf die Einstellung wahrer Gleichgewichte ausüben (man denke nur an die Rolle des Wasserdampfes bei der Verbrennung explosibler Gasgemische, s. S. 479); es wäre also ganz gut möglich, daß die Dissoziation des Salmiakdampfes bei Abwesenheit auch geringster Spuren von Wasser unterbleibt. Dann müßte sich aber über dem festen Salmiak

E

---

[678] Zu der Berechnung wurden die von W. Ostwald (Lehrbuch II, 2, S. 518, 519) angegebenen Werte benutzt.

[679] H. Sainte-Claire Deville und L. Troost, Compt. rend. *49*, 255 (1859); *56*, 891 (1863).

[680] F. M. G. Johnson, Z. physik. Chem. *65*, 36 (1909); daselbst auch Angaben über ältere Literatur.

[681] H. B. Baker, Journ. Chem. Soc. *65*, 611 (1894); *73*, 422 (1898). F. M. G. Johnson, Z. physik. Chem. *61*, 457 (1908).

derjenige Druck von NH_4Cl-Dampf einstellen, der dem Partialdruck der Verbindung im dissoziierten Gemisch bei der gleichen Temperatur und im Gleichgewichte mit der festen Phase gleich ist, d. h. also, da der Dampf des „gewöhnlichen" Salmiaks praktisch völlig dissoziiert ist, ein außerordentlich kleiner Dampfdruck. Das Unerwartete ist nun, daß das keineswegs der Fall ist. Der Dampfdruck des trocknen Salmiaks (mit ungespaltenem Dampf) ist genau so groß wie der des „gewöhnlichen" (mit völlig dissoziiertem Dampf). Es scheint also in der Tat hier ein Widerspruch[682] gegen das Massenwirkungsgesetz vorzuliegen.

Dieses Ergebnis hat begreiflicherweise großes Aufsehen erregt, und es hat sich bei dem Versuche einer Lösung des Widerspruchs eine umfangreiche Diskussion[683] entsponnen. Die Erklärung kann wohl nur darin liegen, daß (wie WEGSCHEIDER annimmt) die feste Phase beim trockenen Salmiak von der beim „gewöhnlichen" irgendwie verschieden ist. Ob diese Verschiedenheit in der tatsächlich vorhandenen Dimorphie[684] begründet ist, muß als noch unentschieden gelten. Möglicherweise handelt es sich nur um einen veränderten Zustand der Oberfläche. Daß der Dampfdruck von trocknem und von gewöhnlichem Salmiak gerade gleich groß ist, ist dann allerdings ein eigentümlicher Zufall.

Beispiele anderer Typen.

Das Verhalten des Salmiaks gewinnt noch an Interesse durch den Vergleich mit einem Gegenstück — in anderer Hinsicht auch Seitenstück —, dem Kalomel (Quecksilberchlorür). Das Quecksilberchlorür gibt einen Dampf, dessen Dichte auf die Formel HgCl stimmt.[685] Daß es sich aber nicht um die reine Verbindung HgCl handeln kann, beweist das chemische Verhalten des Dampfes, der z. B. Gold amalgamiert, mithin sicherlich Quecksilberdampf enthält. Es muß also in der Gasphase ein Gleichgewicht

$$2\,HgCl \rightleftarrows Hg + HgCl_2$$

bestehen, dessen Lage sich freilich aus der Dampfdichte nicht ermitteln läßt. Denn der vorliegende Fall gehört zu derjenigen Kategorie, bei der die Molzahl konstant bleibt. Hier ist mit Erfolg die oben (S. 644) erörterte Methode (Einfluß eines Komponentenüberschusses auf den Druck) angewandt worden. Es wurde der Druck über reinem Kalomel und bei Gegenwart von Quecksilberdampf untersucht. (Die Anwendung flüssigen Quecksilbers statt bloßen Dampfes bekannter Konzentration bedingte allerdings gewisse Komplikationen wegen der Löslichkeit von Kalomel in Quecksilber, welche die offenbar beabsichtigte direkte Berechnung des Hg-Partialdruckes aus dem bekannten Dampfdrucke flüssigen Quecksilbers vereitelten.) Das Ergebnis war, daß Kalomeldampf praktisch vollständig in Quecksilber und Quecksilberchlorid dissoziiert ist. Es handelte sich

---

[682] R. ABEGG, Z. physik. Chem. *61*, 455 (1908).

[683] J. J. VAN LAAR, Z. physik. Chem. *62*, 194; 678 (1908). R. ABEGG, Z. physik. Chem. *62*, 607 (1908); *63*, 623 (1908). R. WEGSCHEIDER, Z. physik. Chem. *65*, 97 (1909); *75*, 369 (1911). A. SMITS und F. E. C. SCHEFFER, Z. physik. Chem. *65*, 70 (1909). F. E. C. SCHEFFER, Z. physik. Chem. *72*, 451 (1910).

[684] R. C. WALLACE, Zentr. f. Min. u. Geol. *1910*, 33. E. SOMMERFELDT, Z. f. Krystallogr. *48*, 515 (1910).

[685] A. SMITH und A. W. C. MENZIES, Journ. Amer. Chem. Soc. *32*, 1541 (1910). Z. physik. Chem. *76*, 251 (1911). Dort auch ältere Literatur.

auch hier um ein „gewöhnliches", nicht besonders sorgfältig getrocknetes Präparat, und dieses verhält sich offenbar ganz analog den Ammoniumhaloiden. Dagegen zeigt getrocknetes Kalomel nach H. B. BAKER[686] eine Dampfdichte, die der Formel Hg_2Cl_2 entspricht, und ebenfalls bedeutenden Dampfdruck, mithin abnormes Verhalten. Auch in dieser Hinsicht scheint also die Analogie mit dem Salmiak vollständig. Im Gegensatze dazu haben A. SMITH und A. W. C. MENZIES[687] an ganz besonders sorgfältig getrockneten Präparaten von Kalomel bei 352°, einer Temperatur, bei der gewöhnliches Kalomel einen Druck von 347 mm Quecksilberhöhe gibt, keinen meßbaren Dampfdruck konstatieren können, d. h. ein Verhalten, das normal ist und von vornherein ja auch beim Salmiak hätte erwartet werden sollen. Wie diese doppelte Unstimmigkeit beim Kalomel zu erklären ist, bleibt noch abzuwarten.

Für den Fall der Entstehung zweier Spaltungsprodukte in verschiedener Molzahl aus einem Mol Verbindung ist ein genau untersuchtes Beispiel das Ammoniumcarbamat, $NH_4CO_2NH_2$. Die Spaltung erfolgt im Sinne der Gleichung

$$NH_4CO_2NH_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2,$$

die zugleich andeutet, daß sich ebenso die Verbindung beim Zusammenbringen der Komponenten unter geeigneten Bedingungen bildet.

Auch hier entspricht bei Abwesenheit überschüssiger Komponente jeder Temperatur ein bestimmter Druck des Gasgemisches über der festen Verbindung. Diese Dissoziationsdrucke sind von verschiedenen Autoren[688] gemessen worden. Eine ausführliche Wiedergabe der Daten ist entbehrlich. Das Bild ist im wesentlichen dasselbe wie beim Ammoniumhydrosulfid. Die Dichte des Dampfes entspricht nach NAUMANN praktisch vollkommener Dissoziation. Der Dampfdruck beträgt bei 0° schon 12,4 mm Hg, bei 25° 91—91,5 mm, bei 59,4° 1 Atmosphäre.

Wie beim NH_4HS, wird auch hier der Gleichgewichtsdruck durch eine Beimischung freier Komponente erhöht. Die Messungen[689] ergaben eine genügende Konstanz des Wertes

$$K' = K \cdot [NH_4CO_2NH_2] = [NH_3]^2 \cdot [CO_2].$$

K' ist, wenn der Druck über dem festen Stoffe bei T° absolut p Atmosphären beträgt, die Gesamtnormalität also $\frac{p}{RT} = \eta$ ist, gleich $\left(\frac{2}{3}\eta\right)^2 \cdot \frac{1}{3}\eta = \frac{4}{27}\eta^3$. Demnach ist

bei	0°	25°	59,4°
η =	$7{,}28 \cdot 10^{-4}$	$4{,}91 \cdot 10^{-3}$	$3{,}67 \cdot 10^{-2}$
K' =	$0{,}572 \cdot 10^{-10}$	$1{,}75 \cdot 10^{-8}$	$7{,}30 \cdot 10^{-6}$.

Bei den Versuchen von HORSTMANN, die zwischen 17,6° und 21,8° ausgeführt wurden, wurde das Konzentrationsverhältnis $\frac{[CO_2]}{[2\,NH_3]}$ in den Grenzen von 131 und 0,036 variiert. Dabei schwankte K' nur zwischen

---

[686] Journ. Chem. Soc. *77*, 646 (1900).

[687] Z. physik. Chem. *76*, 713 (1911).

[688] A. NAUMANN, Ber. *4*, 779 (1871); Ann. *160*, 1, (1871). Ber. *18*, 1157 (1885). F. ISAMBERT, Compt. rend. *93*, 731 (1881). G. ERCKMANN, Ber. *18*, 1154 (1885).

[689] A. HORSTMANN, Ann. *187*, 48 (1877); F. ISAMBERT, Compt. rend. *93*, 731 (1881); *97*, 1212 (1883).

dem 0,70- und 1,25-fachen des aus dem stöchiometrischen Gemische abgeleiteten Wertes (K'_0).

ISAMBERTS Versuche erstrecken sich auf das Temperaturgebiet von 43° bis 64,1° und Mischungsverhältnisse $\frac{[CO_2]}{[2\,NH_3]}$ von 7,95 bis 0,137. Dabei schwankte K' zwischen 0,65 K'_0 und 1,23 K'_0, also fast genau in den gleichen Grenzen wie bei HORSTMANN.[690] Die Übereinstimmung darf als befriedigend gelten, da die unvermeidlichen Versuchsfehler bei der Bildung des Wertes K' hier besonders stark ins Gewicht fallen.

Man kann das Ergebnis der Beobachtungen in allen vorstehend besprochenen Beispielen allgemein auch so ausdrücken, daß der Dampfdruck einer im Dampfe praktisch völlig gespaltenen Verbindung durch Beimischung eines Überschusses einer Komponente erniedrigt wird, und zwar in gleichem Grade durch beide Komponenten, wenn $m = n$ ist, verschieden stark, wenn $m \lessgtr n$ ist, und zwar mehr durch diejenige Komponente, die in der größeren Zahl von Molen aus einem Mol Verbindung entsteht. Vollkommen verhindert werden kann die Verdampfung der Verbindung aber nur in dem Grenzfalle eines unendlich großen Komponentenüberschusses, d. h. in der Praxis niemals.

Ein weiteres hierher gehöriges Beispiel, das nur eben genannt werden soll, bildet das Quecksilberoxyd[691], das beim Verdampfen im Sinne der Gleichung

$$2\,HgO \rightleftarrows 2\,Hg + O_2$$

zerfällt.

348. Gas und eine feste Phase, die kein einheitlicher Stoff ist. Sehr verbreitet ist die Erscheinung, daß ein fester Stoff unter Entwicklung eines Gases und eines zweiten festen Stoffes zerfällt. Soweit dabei dieser zweite feste Stoff als zweite feste Phase auftritt, werden solche Systeme an anderer Stelle behandelt werden. Denn es handelt sich dann um Gleichgewichte zweiter Ordnung, dritter Unterordnung. Charakteristisch ist dafür das Vorhandensein nur einer Freiheit, also eines konstanten Drucks und konstanter Phasenzusammensetzung bei gegebener Temperatur, unabhängig vom Volum und von der relativen Menge der Phasen. In einigen Fällen, die zunächst für Angehörige dieses eben genannten Typs gehalten wurden, zeigten sich nun aber sehr auffallende Verschiedenheiten des Dissoziationsdruckes, je nachdem, ob der sich spaltende Stoff im Anfangsstadium der Zersetzung untersucht wurde, oder das System bereits in größerem Umfange umgewandelt war. Die Vermutung, daß hier im wesentlichen gewisse Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit (vgl. den Fall des Nickeltetracarbonyls, s. S. 640) wirksam seien, hat sich nicht in vollem Umfange bestätigt. Die Hauptrolle spielt vielmehr der Umstand, daß sich die bei der Spaltung entstehende feste Komponente nicht rein als neue feste Phase abscheidet, sondern eine feste Lösung mit der noch unzersetzten Verbindung bildet. Derartige Verhältnisse scheinen bei der Zersetzung des Kupferoxyds[692] in Oxydul und Sauer-

[690] Diese Werte sind aus den bereits umgerechneten Angaben von W. OSTWALD (Lehrbuch II, 2, 521—523) hergeleitet.

[691] H. PÉLABON, Compt. rend. *128*, 825 (1899); Bull. [3] *21*, 468 (1899).

[692] L. WÖHLER, Z. f. Elektrochem. *12*, 781 (1906); L. WÖHLER und W. FREY, Z. f. Elektrochem. *15*, 34 (1909); L. WÖHLER, Z. f. Elektrochem. *17*, 98 (1911).

stoff ($4CuO \rightleftarrows 2Cu_2O + O_2$), des Palladiumoxyduls[693] in Metall und Sauerstoff ($2PdO \rightleftarrows 2Pd + O_2$), des Platindioxyds[694] in Metall und Sauerstoff ($PtO_2 \rightleftarrows Pt + O_2$) und endlich des Iridiumdioxyds[695] in Metall und Sauerstoff ($JrO_2 \rightleftarrows Jr + O_2$) zu herrschen. Die Kenntnis dieser Reaktionen verdanken wir hauptsächlich den Untersuchungen L. Wöhlers und seiner Mitarbeiter. Danach erhält man einen maximalen Dissoziationsdruck, wenn man nur möglichst wenig Sauerstoff sich entwickeln läßt. Dieses Ergebnis ist vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus leicht zu verstehen. Wir haben ja, wenn wir das Beispiel des Kupferoxyds herausgreifen,

$$\frac{[Cu_2O]^2 \cdot [O_2]}{[CuO]^4} = K.$$

Es muß also notwendigerweise die Konzentration und mithin der Druck des Sauerstoffs über der festen Phase um so größer sein, je kleiner $[Cu_2O]$ und je größer $[CuO]$ ist. Der Maximalwert des letzteren und der Minimalwert des ersteren ist aber im reinen Kupferoxyd, d. h. bei Beginn der Entwicklung von Sauerstoff durch Erhitzen, vorhanden. Dazu muß das Volum der Gasphase praktisch Null sein. Vermehrt man die Gasphase, so vermehrt sich das Oxydul auf Kosten des Oxyds, und der Gleichgewichtsdruck muß fortwährend sinken, und zwar um so mehr, je weiter das Volum der Gasphase vergrößert wird. Denn es bildet sich eine feste Lösung, in der das Konzentrationsverhältnis $\frac{[Cu_2O]^2}{[CuO]^4}$ dem Gleichgewichtsdrucke des Sauerstoffs umgekehrt proportional ist.[696]

Beim Iridiumdioxyd wird der Erniedrigung des Sauerstoffdruckes dadurch eine Grenze gesetzt, daß die Löslichkeit des Metalls im Dioxyd beschränkt ist. Wenn Sättigung erreicht ist, scheidet sich als neue feste Phase die gesättigte Lösung von IrO_2 in Ir aus, und der Dissoziationsdruck bleibt konstant, solange beide festen Phasen nebeneinander bestehen, um erst dann wieder zu sinken, wenn die gesättigte Lösung von Ir in IrO_2 verbraucht ist. Hier haben wir also z. T. wieder ein Dreiphasensystem und damit Druckkonstanz, diesseits und jenseits davon aber Zweiphasensysteme mit einem von der Zusammensetzung der festen Phase abhängigen Druck.

Es fragt sich nun, ob der erwähnte Maximaldruck des noch unzersetzten Oxyds, z. B. des Kupferoxyds, eine bestimmte physikalisch-chemische Bedeutung hat. Aus der Massenwirkungsbeziehung

$$K = \frac{[Cu_2O]^2 \cdot [O_2]}{[CuO]^4} \quad \text{oder} \quad [O_2] = \frac{K \cdot [CuO]^4}{[Cu_2O]^2}$$

ist zu entnehmen, daß zur Definierung des Druckes ein wirkliches Gleichgewicht gehört, und daß für $[Cu_2O] = 0$ sich ein unendlich hoher Sauerstoffdruck ergeben mußte. Daraus darf man wohl den Schluß ziehen, daß auch im „reinen" Kupferoxyd bereits eine endliche, wenn auch sehr

[693] L. Wöhler, Z. f. Elektrochem. *11*, 836 (1905); *12*, 781 (1906); L. Wöhler und J. König, Z. anorg. Chem. *46*, 323 (1905); L. Wöhler und F. Martin, Z. anorg. Chem. *57*, 398 (1908).

[694] L. Wöhler, Ber. *36*, 3475 (1903); Z. anorg. Chem. *40*, 423 (1904); L. Wöhler und W. Frey, Z. f. Elektrochem. *15*, 129 (1909).

[695] L. Wöhler und W. Witzmann, Z. f. Elektrochem. *14*, 97 (1908); Z. anorg. Chem. *57*, 323 (1908). In den Arbeiten unter 692 bis 695 findet sich noch weitere Literatur.

[696] Einen ähnlichen Fall scheint die Dissoziation des Chromnitrids (E. Baur und G. L. Voerman, Z. physik. Chem. *52*, 467 (1905) zu bilden.

kleine, Oxydulkonzentration vorhanden ist, daß also das Oxyd im festen Zustande ein Gleichgewichtssystem darstellt. Von einem endlichen Maximalwert des Dissoziationsdruckes für „reines" Kupferoxyd wird man also nicht sprechen dürfen; denn zur Definierung des „reinen" CuO gehören Temperatur und O_2-Druck, bei denen es hergestellt worden ist.

349. Fortsetzung der Beispiele für chemische Gleichgewichte mit zwei Bestandteilen in zwei Phasen: Systeme mit einer festen und einer flüssigen Phase. Von den verschiedenen möglichen Fällen sind als besonders wichtig und interessant die der Verbindungen mit dissoziierten Schmelzen hervorzuheben. Die feste Phase ist hier die praktisch ungespaltene, also einheitliche Verbindung, während die flüssige Phase ein Gleichgewichtssystem zwischen der Verbindung und ihren Spaltungsprodukten, den freien Komponenten, darstellt. Das vollständige System verlangt allerdings auch noch Berücksichtigung der Dampfphase. Da bei der Dampfbildung hier aber vielfach sehr merkwürdige Erscheinungen auftreten, die erst in einem der folgenden Kapitel bei den dreiphasigen Gleichgewichten besprochen werden sollen, beschränken wir uns hier auf die Betrachtung der Systeme, bei denen die Gasphase (bei mäßiger Ausdehnung) entweder ohne besondere Bedeutung für die Natur des Systems ist, wie bei schwerer flüchtigen Gleichgewichtsteilnehmern, oder nehmen im entgegengesetzten Falle an, daß die Bildung von Dampf durch Wahl eines geeigneten Versuchsdruckes (mindestens gleich dem Dampfdrucke) verhindert wird.

Wenn dergestalt die feste Verbindung zu einer Flüssigkeit schmilzt, welche dieselbe Bruttozusammensetzung hat wie die reine Verbindung, bietet die Schmelzerscheinung keinen Anhalt für die Lage des Gleichgewichts in der Schmelze. Wenn sich also die Dissoziation der Schmelze nicht durch besonders auffällige Eigenschaften der Spaltungsprodukte (Farbe etc.) verrät, so läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden, ob beim Schmelzen überhaupt Spaltung erfolgt, und erst recht natürlich nicht, bis zu welchem Grade. Es verhält sich das System wie ein einheitlich schmelzender Stoff, indem es nur einen Freiheitsgrad zeigt: bei gegebenem Druck ist also der Schmelzpunkt unveränderlich. Dieses Verhalten bildet ein Analogon zu dem konstanten Dampfdruck, den z. B. reines Ammoniumhydrosulfid bei gegebener Temperatur besitzt. Aber wie bei der Verdampfung, so beruht auch beim Schmelzen die Tatsache, daß sich solche Zweistoffsysteme wie Einstoffsysteme verhalten, indem sie bei zwei Phasen nur eine Freiheit haben, einfach auf der Verfügung über die an sich vorhandene zweite Freiheit durch die Fixierung der Zusammensetzung auch der zweiten — hier flüssigen — Phase. Wird die Zusammensetzung der flüssigen Phase freigegeben, indem auch Mischungen mit einer der Komponenten in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, so kommt die eigentliche Natur der flüssigen Phase zum Vorschein. Auch in dieser Hinsicht finden wir in den dissoziierenden Schmelzen ein Seitenstück zu den dissoziierenden Dämpfen. Wie wir gesehen haben, gibt die Untersuchung der letzteren in Gegenwart eines Überschusses der Komponenten Aufschluß über die Beteiligung der ungespaltenen Verbindung an der Bildung der Dampfphase. In ähnlicher Weise liefert das Schmelzphänomen der Mischungen mit freier Komponente Anhaltspunkte für die Erforschung der Natur der flüssigen Phase.

Die beim Schmelzen dissoziierender Stoffe obwaltenden Verhältnisse sind eingehend von F. W. KÜSTER und R. KREMANN erörtert worden[697], die zuerst den Zusammenhang zwischen den hierbei zu beobachtenden Erscheinungen und dem Gleichgewichte in der Schmelze näher untersucht haben.

Die Sachlage ist die folgende:

Wenn man zu einem reinen Stoffe, der sich mit seiner chemisch einheitlichen Schmelze bei der Schmelztemperatur im Gleichgewichte befindet, eine fremde Substanz fügt, die sich in der flüssigen, nicht aber in der festen Phase löst, so sinkt bekanntlich die Gleichgewichtstemperatur, und zwar proportional der molaren Konzentration des Fremd-

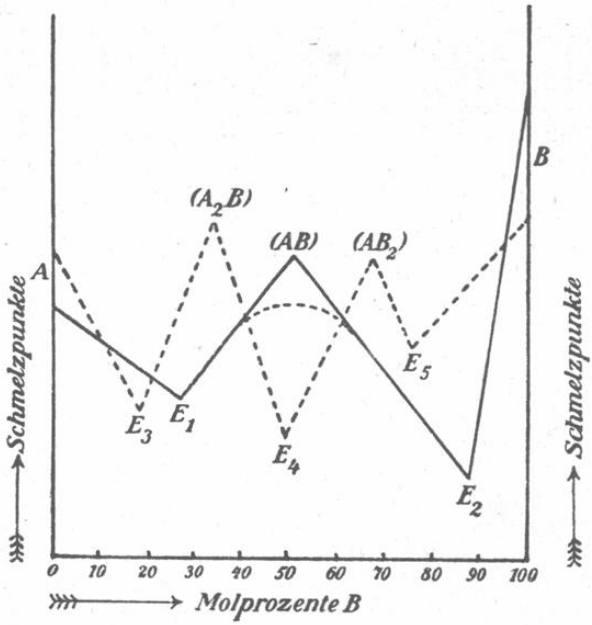


Fig. 135.
Schmelzdiagramme von Mischungen aus A und B, wenn die Verbindungen AB bzw. A_2B und AB_2 gebildet werden.

stoffes in der Schmelze (Prinzip der Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung). Geht man von zwei verschiedenen reinen Stoffen aus und betrachtet die Schmelzpunktserniedrigung jedes von ihnen als Funktion der beigemischten Menge des anderen, so kommt man, wie oben (S. 390) entwickelt, zu dem Begriff der eutektischen Mischung, falls eine Verbindung zwischen den beiden Stoffen nicht auftritt. Bilden jedoch die Stoffe A und B, von denen wir ausgehen wollen, eine Verbindung, die, wie wir zunächst annehmen, ohne Zerlegung schmilzt, und mischt sich diese Verbindung mit beiden Komponenten in flüssigem, nicht aber in festem Zustande, so haben wir jetzt zwei Stoffpaare, einerseits die Verbindung und A, anderseits die Verbindung und B; auf diese beiden Paare können wir dieselbe Betrachtung, wie vorher auf das eine Paar A + B, anwenden. Es ergibt sich mit Notwendigkeit die

[697] Z. f. anorg. Chem. *41*, 34 (1904). Dort auch ältere Literatur.

Folgerung, daß der Schmelzpunkt der Verbindung durch Beimischung jeder der beiden Komponenten erniedrigt werden muß, oder mit andern Worten, daß die Schmelzpunktskurve, welche die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Zusammensetzung der Mischungen aus A und B darstellt, an der Stelle, die der Verbindung entspricht, einen Gipfel aufweisen muß.

Zur Erläuterung dieser Verhältnisse dient die Figur 135.

Wir nehmen zunächst an, daß A und B die Verbindung AB bilden; dann hat deren Schmelzpunkt im Diagramm die Abszisse 50 Molprozent B. Verfolgen wir den Verlauf der für diesen Fall geltenden ausgezogenen Schmelzkurve, so sehen wir, daß diese Schmelzkurve von da aus nach beiden Seiten abfällt, da ja der Gefrierpunkt von AB, wie der jedes Stoffes, bei der Zumischung eines fremden Stoffes, hier also einerseits der Komponente A, anderseits der Komponente B, erniedrigt wird. Zwischen AB und A, sowie AB und B tritt dann je ein Eutektikum bei E_1 bzw. E_2 auf. Wir haben hier also gewissermaßen eine Verdoppelung der Figur 116 (S. 390), wenn wir die rechte und die linke Hälfte unserer Figur als Schmelzkurve des Stoffsystems AB + B und AB + A auffassen.

Existieren mehrere Verbindungen zwischen den Komponenten A und B, so tritt dementsprechend eine Mehrzahl von Gipfeln in der Schmelzkurve auf, und man kann diese entsprechend in eine größere Zahl von Teilkurven zerlegen. Diesen Fall stellt die gestrichelte Kurve mit den Gipfeln bei $33^1/_3$ und $66^2/_3$ Molprozent B, entsprechend den Verbindungen A_2B und AB_2, dar. Als Komponenten sind zwei andere Stoffe gedacht; daher beginnt die Kurve beiderseits an zwei anderen Komponentenschmelzpunkten als die vorher betrachtete. Hier finden sich drei eutektische Mischungen, nämlich bei E_3 zwischen A und A_2B, bei E_4 zwischen den beiden Verbindungen und bei E_5 zwischen AB_2 und B.

Wir sehen also, daß sich Verbindungen zwischen den Komponenten A und B in der Schmelzkurve der Mischungen von A und B durch charakteristische Gipfel verraten, deren Abszisse sofort die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung angibt. Die Aufnahme von Schmelzkurven ist darum ein wichtiges Hilfsmittel zur Entdeckung von Verbindungen in Fällen, wo eine Isolierung und gesonderte Untersuchung der Verbindung nicht angeht. Die genannte Methode hat insbesondere bei der Erforschung der Metallegierungen die wertvollsten Dienste geleistet und hat sich auch sonst in zahlreichen Fällen als nachgerade unentbehrlich gewordener Bestandteil unseres Schatzes physikochemischer Hilfsmittel bewährt.[698]

Bisher war vorausgesetzt worden, daß die hier auftretenden Stoffe einheitlich schmelzen, im flüssigen Zustande also ebenfalls undissoziiert sind. Trifft diese Voraussetzung nicht zu, wie gerade in den Fällen, deren Betrachtung uns hier im besonderen beschäftigt, so treten Abweichungen von dem geschilderten einfachsten Verlauf der Schmelzpunktskurven auf. An Stelle scharfer Gipfel erscheinen flachere Kuppen, wie in der Figur 135 durch die unterhalb des Gipfels für AB eingezeichnete gestrichelte, schwach nach oben konvexe Linie angedeutet ist.

Der Zusammenhang dieser Abflachung der Maxima in der Schmelzpunktskurve mit dem Zustande der Schmelze ist unschwer einzusehen.

---

[698] Eins der ältesten bekannten Beispiele ist das von W. Stortenbeker (Z. physik. Chem. *3*, 11 (1889); *10*, 183 (1892)) untersuchte System Chlor—Jod.

Wenn die geschmolzene Verbindung AB zum Teil in die Komponenten A und B zerfällt, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt ganz ebenso, als ob anstatt A und B eine ihrer Summe äquimolare Menge irgendeines fremden Stoffes in der Schmelze gelöst wäre. Statt an der Spitze des Gipfels für AB wird der Schmelzpunkt also an einer tieferen Stelle liegen müssen, von wo aus die Schmelzkurve beiderseits nach den eutektischen Punkten abfällt. Es ist nun für dissoziierte Schmelzen charakteristisch, daß dieser Abfall nicht auf einer Geraden erfolgt, wie es die Theorie für Beimischung wirklicher Fremdstoffe verlangt, sondern daß eine nahe dem Gipfel nur wenig, weiterhin dann zunehmend stärker geneigte Kurve entsteht. Die Komponenten A und B verhalten sich nämlich in dem System nur dann als Fremdstoffe, wenn die Verbindung AB einheitlich, undissoziiert, schmilzt. Andernfalls stellt ja die Schmelze ein Gleichgewichtssystem im Sinne der Gleichung

$$AB \rightleftarrows A + B$$

dar, in dem die Stoffe A und B Reaktionsteilnehmer sind. Eine Beimischung eines Bestandteils, A oder B, im Überschuß hat nun zwei entgegengesetzte Wirkungen. Einmal wird allerdings entsprechend der Verminderung der Konzentration des eigentlichen Lösungsmittels, AB, der Schmelzpunkt weiter sinken. Zum andern aber drängt der Komponentenüberschuß die Spaltung zum Teil zurück; denn auch hier gilt die Regel, daß der Spaltungsgrad im stöchiometrischen Gemisch ein Maximum ist. Infolgedessen kann die Gefrierpunktserniedrigung nicht so stark ausfallen wie bei der Zufügung einer entsprechenden Menge eines wirklichen Fremdstoffes. Daraus resultiert eben die „Abflachung" des Maximums. Je mehr freie Komponente schon zugesetzt ist, desto vollkommener ist die Spaltung schon zurückgedrängt, desto geringer muß auch die zurückdrängende Wirkung eines weiteren Zusatzes sein, desto stärker also die Schmelzpunktserniedrigung zur Geltung kommen. Mithin muß die Kurve vom Maximum aus erst allmählich, weiterhin stärker abfallen; das entspricht auch vollkommen der Beobachtung.

Aus der Gestalt der so entstehenden Kurve lassen sich nun Schlüsse auf den Dissoziationszustand der Schmelze von AB bei Abwesenheit freier Komponente ziehen. Die Kuppe fällt um so flacher aus, je stärker die Spaltung im stöchiometrischen Gemisch ist. Macht man bestimmte Annahmen über die molare Gefrierpunktserniedrigung des Stoffes AB (man kann sie aus der experimentell zu ermittelnden Schmelzwärme und der Schmelztemperatur berechnen), so kann man die Schmelzkurven für wechselnden Komponentenzusatz konstruieren, wenn man einen bestimmten Spaltungsgrad des stöchiometrischen Gemisches zugrunde legt. Dieser liefert zusammen mit der Konzentration gleichzeitig die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht in der Schmelze. Aus ihr berechnet sich dann der zu einem bestimmten Komponentenzusatz gehörige Spaltungsrückgang und weiterhin die nichtkompensierte Gefrierpunktserniedrigung. Auf die Einzelheiten der Rechnung kann hier nicht eingegangen werden. Es sei vielmehr auf die Originalarbeit[699] verwiesen.

Dagegen möge das auf Grund der Berechnungen entworfene, dort mitgeteilte Kurvenbild hier wiedergegeben werden (Figur 136). Dieses läßt sehr deutlich erkennen, daß die Kurven für 1%, 2%, 3%, 5% und

[699] F. W. Küster und R. Kremann, Z. f. anorg. Chem. *41*, 34 (1904).

10% Dissoziation in der Schmelze (der Grad wird durch die Gleichgewichtskonstante der flüssigen Phase bestimmt und liegt natürlich für ein bestimmtes System bei gegebener Temperatur fest) ihren Gipfelpunkt an einer Stelle haben, die um so tiefer unter dem Schmelzpunkt der ungespaltenen Verbindung liegt, je stärker die Spaltung ist. Je nach dem Spaltungsgrade zeigt also eine beim Schmelzen dissoziierende Verbindung eine kleinere oder größere „natürliche Schmelzpunktserniedrigung". Dieser tiefere, „natürliche Schmelzpunkt" ist dann der allein zu beobachtende, während der theoretische Schmelzpunkt der ungespaltenen, einheitlich schmelzenden Verbindung nicht realisierbar ist. Ausnahmen kommen vor, wenn die Einstellung des Gleichgewichts in der Schmelze merklich Zeit erfordert (s. unten beim Chloralhydrat).

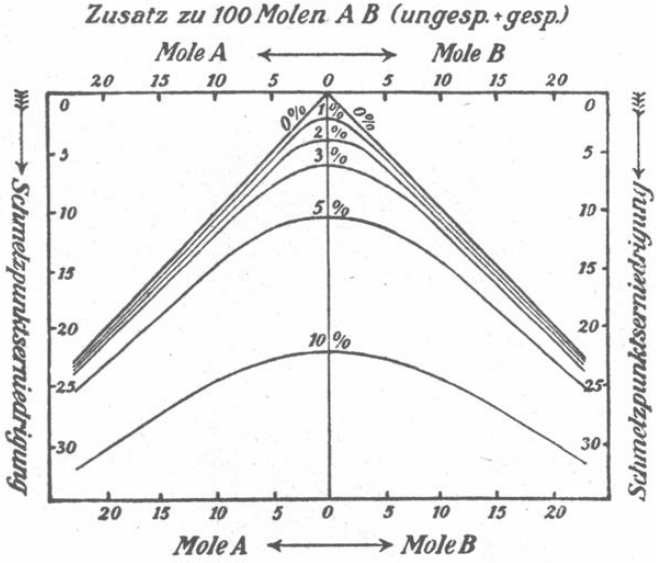


Fig. 136.
Schmelzpunktserniedrigung im System $AB \rightleftarrows A+B$ durch Überschuß einer Komponente bei verschiedenen Spaltungsgraden der Schmelze.

Die Neigung der beiden im theoretischen Schmelzpunkte sich schneidenden Geraden gegen die Abszissenachse hängt nur von den thermochemischen Eigenschaften der Verbindung ab. Der Abfall vom natürlichen (niedrigeren) Schmelzpunkte erfolgt hier nach beiden Seiten (Zusatz von A oder von B) ganz symmetrisch. Das ist stets dann der Fall, wenn in dem allgemeinen Dissoziationsschema

$$A_mB_n \rightleftarrows mA + nB$$

$m = n$ ist. Dagegen sind die abgeflachten Schmelzpunktskurven zur Mittellinie (Ordinate der Verbindung) unsymmetrisch, wenn $m \lesseqgtr n$ ist. Da die Komponente mit dem größeren Koeffizienten die Spaltung stärker zurückdrängt, so wird der Kurvenast, der dem Überschusse dieser Komponente entspricht, noch flacher verlaufen müssen als der andere. Auch diese Verhältnisse sind in der Arbeit von Küster und Kremann einer Berechnung zugrunde gelegt worden, deren Ergebnisse ebenfalls eine gra-

phische Darstellung finden. Auch in dieser Hinsicht erinnert also das Verhalten der dissoziierenden Schmelzen an das der dissoziierenden Dämpfe.

Die Abflachung der Maxima ist für die Beurteilung der Konstitution von Schmelzen nicht weniger wichtig als die Maxima selbst für die Entdeckung fester Verbindungen der Komponenten.[700] Die genannte Methode hat allerdings einen Nachteil: man findet die Lage des Gleichgewichts in der Schmelze nur für eine einzige Temperatur, den Schmelzpunkt. Dabei muß man, was in der Regel zulässig sein wird, annehmen, daß die Gleichgewichtskonstante auch bei den durch Komponentenzusatz erniedrigten Schmelztemperaturen noch praktisch unverändert ist. In der Praxis verfährt man dann so, daß man die Schmelzkurven für mehrere angenommene Spaltungsgrade konstruiert und zusieht, welche von ihnen mit der tatsächlich beobachteten genügend zusammenfällt.

In dieser Weise konnte R. KREMANN[701] feststellen, daß die Verbindung von Phenol mit Anilin (1:1) beim Schmelzpunkte (31°) in der flüssigen Phase zu 20%, diejenige von Phenol mit Pikrinsäure (1:1) bei 85° zu 27%, endlich diejenige von Anilin mit Nitrosodimethylanilin (1:2) bei 93° zu etwa 15% in ihre Komponenten gespalten ist.

Diese quantitative Bestimmung des Gleichgewichts in dissoziierten Schmelzen ist erst in geringem Umfange durchgeführt worden. Dagegen existiert eine größere Anzahl qualitativer Beobachtungen, aus denen sich Schlüsse auf die Konstitution der flüssigen Phase ziehen lassen.

Interessant ist es nun, zu sehen, welche Ähnlichkeiten hier zwischen den verschiedensten Kategorien von Verbindungen bestehen.

Als Beispiele, die teils durch Aufnahme einer vollständigen Schmelzkurve, teils infolge ihres sonstigen Verhaltens als hierher gehörig erkannt sind, seien genannt:

Ammoniumhydrosulfid (NH_4HS)[702], Salzsaures Anilin ($C_6H_5NH_2 \cdot HCl$)[703], Chloralhydrat ($CCl_3CH(OH)_2$)[704], Aldehydammoniak ($CH_3CH(OH)NH_2$)[704], Chloralalkoholate (z. B. $CCl_3CH(OH)(OC_2H_5)$)[705], Säuren (z. B. Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$)[706], zahlreiche Additionsverbindungen organischer Komponenten[707], Racemverbindungen[708], Ammoniakate ($NH_4Br \cdot 3\,NH_3$)[709], endlich die verschiedensten Arten von Hydraten, wie Säurehydrate ($HNO_3 \cdot H_2O$)[710], „Gashydrate" ($HCl \cdot 2\,H_2O$; $HBr \cdot 2\,H_2O$)[710], Salzhydrate ($FeCl_3 \cdot x\,H_2O$)[711].

Überblicken wir diese Zusammenstellung von Beispielen, in denen sämtlich, wenn auch in verschiedenem Grade, partiell dissoziierte

---

[700] Alles Nähere bei R. KREMANN, Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Band *14* (Enke, Stuttgart 1909).

[701] „Über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze", Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Bd. *113*, Abt. II b, Juli 1904.

[702] F. E. C. SCHEFFER, Z. physik. Chem. *71*, 214; 671 (1910); *76*, 161 (1911).

[703] G. H. LEOPOLD, Z. phys. Chem. *65*, 428 (1909); *71*, 59 (1910).

[704] C. van ROSSEM, Z. phys. Chem. *62*, 257; 681 (1908).

[705] G. H. LEOPOLD, Z. physik. Chem. *66*, 359 (1909).

[706] VAN DE STADT, Z. physik. Chem. *41*, 358 (1902).

[707] Eine Zusammenstellung findet sich in der in Fußnote 700 genannten Monographie von R. KREMANN.

[708] J. H. ADRIANI, Z. physik. Chem. *33*, 453 (1900).

[709] H. W. B. ROOZEBOOM, Z. physik. Chem. *2*, 449 (1888).

[710] F. W. KÜSTER und R. KREMANN, Z. anorg. Chem. *41*, 1 (1904).

[711] H. W. B. ROOZEBOOM, Z. physik. Chem. *10*, 477 (1892).

Schmelzen festgestellt oder wahrscheinlich gemacht sind, so werden wir überrascht sein, zu sehen, daß hier „gewöhnliche" chemische Verbindungen (wie NH_4HS, „Chloralhydrat" oder Phtalsäure) und „additionelle" oder „Molekular"-Verbindungen (wie Racemverbindungen, Ammoniakate und organische Komplexe), endlich „Kristallstrukturverbindungen" (wie die Hydrate) ohne Grenze ineinander übergehen.

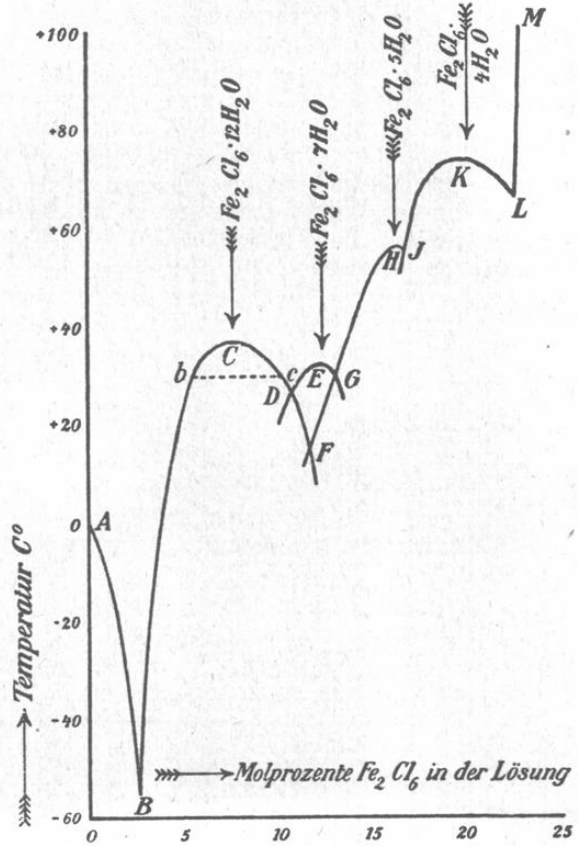


Fig. 137.
Löslichkeitskurve des Eisenchlorids
(Schmelzkurve des Systems Wasser-Eisenchlorid).

In allen diesen Fällen beweist das Auftreten von Maximis in der Schmelzkurve das Fortbestehen der Verbindung bei der Verflüssigung, freilich, wie die mehr oder weniger deutliche Abflachung erkennen läßt, im Zustande größerer oder geringerer Dissoziation in die Komponenten. Gerade für die „Molekularverbindungen" ist dieser Nachweis von Wichtigkeit, und insbesondere bezüglich der Racemverbindungen findet damit die alte Streitfrage, ob sie im Flüssigkeitszustande existieren können, eine Erledigung im bejahenden Sinne. Ganz analog ist die Sachlage bei den Hydraten. Auch hier ist nun die prinzipielle Möglichkeit eines zum mindesten partiellen Weiterbestehens in der Schmelze oder Lösung erwiesen.

Ein näheres Eingehen auf die sehr reichhaltige Literatur ist an dieser

Stelle nicht möglich. Es möge von Einzelbeispielen nur der in mehrfacher Hinsicht lehrreiche Fall der Hydrate des Eisenchlorids[711] ausführlicher besprochen werden.

Wir können die Erscheinungen, die bei den Gleichgewichten zwischen Eisenchlorid, seinen Hydraten und der Lösung (sowie Eis) auftreten, durch eine Schmelzkurve, aufgestellt für das System Wasser—Eisenchlorid, darstellen. Diese ist in der Figur 137 wiedergegeben.

Auf der Abszissenachse ist wieder, wie sonst, die Zusammensetzung, auf der Ordinatenachse die Schmelztemperatur abgetragen. Das System ist nicht bis zu reinem Eisenchlorid verfolgt worden; die Kurve bricht vielmehr bei etwa 23 Molprozent Eisenchlorid ab. Zur bequemeren Darstellung der auftretenden Verbindungen ist in Anlehnung an das Original für das Eisenchlorid die Formel Fe_2Cl_6 gewählt worden, ohne daß damit natürlich irgend etwas über die Molekulargröße ausgesagt werden soll; diese Darstellung hat rein formale Bedeutung. Nennen wir das Wasser hier die Komponente A, das Eisenchlorid die Komponente B, so ergeben sich aus den Maximis der Schmelzkurve bei C, E, H und K die Verbindungen:

$$A_{12}B\ (C);\ A_7B\ (E);\ A_5B\ (H)\ \text{und}\ A_4B\ (K).$$

Es sind das also die Hydrate

$$Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O;\ Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O;\ Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O\ \text{und}\ Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O.$$

Durch Beimischung einer der Komponenten sinkt, wie aus dem Verlauf der Kurve ersichtlich, der Schmelzpunkt jeder dieser Verbindungen. Der Abfall der Kurven ist flach, besonders bei C und bei K, was auf stärkere Dissoziation in der Schmelze hinweist.

Man wird die Frage aufwerfen dürfen, welches die Produkte dieser Dissoziation sind, nur die freien Komponenten oder auch die Nachbarverbindungen. Wahrscheinlicher ist das letztere. Es wird also auch hier eine stufenweise Dissoziation, ähnlich wie in sonstigen beobachteten Fällen, erfolgen. Unter den Produkten finden sich aber als Gleichgewichtsbestandteile natürlich stets auch noch die freien Komponenten vor; bei den Grenzverbindungen (bei C bzw. bei K) wird die eine freie Komponente (bei C Wasser, bei K Eisenchlorid) sogar ausschließlich als das eine Spaltungsprodukt auftreten müssen.

Weiterhin läßt dann die Kurve 5 Eutektika, nämlich bei den Buchstaben B, D, G, I und L, erkennen.

Es scheiden sich gemeinsam aus

bei B: A und $A_{12}B$ (Eis und Dodekahydrat),
bei D: $A_{12}B$ und A_7B (Dodekahydrat und Heptahydrat),
bei G: A_7B und A_5B (Heptahydrat und Pentahydrat),
bei I: A_5B und A_4B (Pentahydrat und Tetrahydrat),
bei L: A_4B und B (Tetrahydrat und Anhydrid).

Die Figur zeigt noch einige Kurvenstücke, die eine Verlängerung einzelner Kurven bis über ihren Schnittpunkt mit der Nachbarkurve darstellen und in einem Falle, bei F, sogar zu einem weiteren Eutektikum führen. Es handelt sich hier um Überschreitungserscheinungen, deren Realisierung das Ausbleiben der dem Gleichgewichte entsprechenden Umwandlung des Bodenkörpers voraussetzt. Diese Kurvenstücke gehören mithin instabilen Gebieten an.

Oberhalb unserer Kurve würden wir also das Gebiet der Schmelze bei Abwesenheit fester Bodenkörper haben, unterhalb nur feste Stoffe und nur

auf der Kurve selbst Systeme aus Schmelze + Bodenkörper, und zwar Schmelze + 2 Bodenkörper in den eutektischen Punkten, sonst nur Schmelze + 1 Bodenkörper. In dieser Weise betrachtet, sieht das Schmelzdiagramm nicht anders aus, als man es im Prinzip von zahlreichen metallischen und sonstigen Mischungen her gewohnt ist. Ein besonderes Ansehen gewinnt das System nur dadurch, daß der eine Bestandteil hier Wasser ist, und daß wir in der landläufigen Ausdrucksweise die gemeinsame Schmelze als wässerige Lösung zu bezeichnen pflegen. In dieser Darstellungsform bedeutet dann also das Gebiet oberhalb der Kurve das der ungesättigten Lösung, während die Kurve selbst der geometrische Ort der für einen Stoff bzw. zwei Stoffe (für zwei Stoffe an den Stellen der Eutektika) gesättigten Lösungen sein würde. Bei B haben wir dann das Kryohydrat von Eis und Dodekahydrat, zwischen A und B die mit Eis im Gleichgewichte stehenden, für Eisenchlorid ungesättigten Lösungen.

Besonderes Interesse beanspruchen nun die flachen Kurvenmaxima. Hier ist jede feste Verbindung mit ihrer Schmelze bei Abwesenheit überschießender Komponente im Gleichgewicht. Es muß also die Schmelze, d. h. die gesättigte Lösung, dieselbe Zusammensetzung haben wie der Bodenkörper. Weiterhin existiert beiderseits ein ausgedehntes Gebiet, in dem Lösungen höherer und niederer Konzentration bei gleicher Temperatur mit demselben Bodenkörper im Gleichgewichte stehen, z. B. an den Endpunkten der gestrichelten Geraden bei b und c. Man spricht in solchen Fällen von einer „rückläufigen Lösungslinie". Dieses Verhalten ist natürlich unmöglich bei Stoffen, die keine feste, auch in der Schmelze zur Ausbildung eines Kurvenmaximums noch ausreichend beständige Verbindung mit dem Lösungsmittel geben. In Fällen, wie dem vorliegenden, wird man also verschiedene, stabilen Zuständen entsprechende Löslichkeiten finden können, wenn man die gesättigte Lösung einmal „von oben her", d. h. aus konzentrierterer (sich c von rechts her nähernd), das andere Mal „von unten her", d. h. aus verdünnterer Lösung (sich b von links her nähernd), herzustellen sucht. Dabei handelt es sich selbstverständlich nicht etwa um Über- oder Untersättigungszustände, die ein solches System rein äußerlich allerdings vortäuschen kann (da die von oben und von unten her gemessenen Löslichkeiten sich nicht treffen wollen), sondern um wahre Gleichgewichtszustände, deren Notwendigkeit in diesen besonderen Fällen ja aus dem Diagramm unzweifelhaft hervorgeht.

Noch ein weiterer Punkt bedarf der Erörterung. Die Kurvenmaxima stellen ja die Schmelzpunkte der Hydrate zu Flüssigkeiten identischer Zusammensetzung dar. Es ist nun bisher üblich gewesen, das „Schmelzen" von Hydraten von dem Schmelzen sonstiger Verbindungen zu unterscheiden. Für eine solche Sonderstellung der Hydrate bleibt kein Raum mehr. Niemand wird Anstoß daran nehmen, wenn bei der Phtalsäure als einer „gewöhnlichen" Verbindung von Schmelzen gesprochen wird, obwohl die Schmelze ein Gleichgewichtssystem (Säure, Anhydrid und Wasser) ist. Es besteht nicht der geringste prinzipielle Unterschied zwischen dem Schmelzen sonstiger dissoziierender Verbindungen und dem Schmelzen von Hydraten der hier betrachteten Art.

Nicht alle Hydrate verhalten sich beim Schmelzen wie die Hydrate des Eisenchlorids, geben also Flüssigkeiten von der Zusammensetzung der festen Phase. Während das Pentahydrat des Natriumthiosulfats, das bei 56° schmilzt, sich den Eisenchloridhydraten anschließt, zeigt, um nur das bekannteste Beispiel zu nennen, das Natriumsulfat-Dekahydrat,

das Glaubersalz, eine ganz abweichende Schmelzerscheinung. Aus der Löslichkeitskurve dieses Salzes (s. S. 373) geht hervor, daß Dekahydrat und Anhydrid bei 32,382° identische Löslichkeit in Wasser besitzen. Die gesättigte Lösung enthält 49,6 g Na_2SO_4 auf 100 g Wasser. Wenn man dem Gleichgewichtssystem (Lösung + Dekahydrat + Anhydrid) Wärme zuführt, so vollzieht sich ohne Temperatursteigerung die Umwandlung in gesättigte Lösung + Anhydrid. Das Hydrat zerfällt also in Anhydrid und gesättigte Lösung, eine Umwandlung, die sich ebenso und bei der gleichen Temperatur vollzieht, wenn man das trockene Dekahydrat bei Abwesenheit der Lösung für sich erwärmt. Die Temperatur von 32,382°, der Umwandlungspunkt des Systems, ist also gleichzeitig der Schmelzpunkt des Dekahydrats. Nur entsteht dabei nicht eine Schmelze gleicher Zusammensetzung, wie sie die feste Phase besitzt, sondern eine an Salz ärmere Schmelze und eine freie Komponente (Anhydrid). Das ergibt sich leicht aus der Sättigungskonzentration der Lösung bei 32,382°: 0,349 Mole Na_2SO_4 auf 5,55 Mole Wasser, d. h. 1 Mol auf rund 16 Mole oder 0,63 Mole auf 10 Mole, gegen 1 Mol auf 10 Mole beim Dekahydrat. Bei der Schmelzung von 1 Mol Dekahydrat scheiden sich also 0,37 Mole Anhydrid aus, während die Schmelze die übrigen 0,63 Mole in den 10 Molen Wasser gelöst enthält.

Schmelzen, wie die der Eisenchloridhydrate oder des Natriumthiosulfats, werden nach einem Vorschlage von W. MEYERHOFFER[712] kongruent, die von der Art des Glaubersalzes inkongruent genannt. Analoge Erscheinungen finden sich bei den an anderer Stelle zu behandelnden ternären etc. Systemen mit Racematen und den Doppelsalzen.

Da wir es in diesen Fällen mit drei Phasen zu tun haben, wird auf die inkongruenten Schmelzen hier nicht weiter eingegangen, ebensowenig auf diejenigen Fälle, in denen die feste Verbindung beim Schmelzen nicht eine, sondern zwei flüssige Phasen liefert, wie das Heptahydrat des Schwefeldioxyds.[713]

Der Erwähnung bedarf aber das interessante Phänomen der langsamen Gleichgewichtseinstellung in der Schmelze, das besonders beim Aldehydammoniak und beim Chloralhydrat in charakteristischer Weise in die Erscheinung tritt und bei letzterem genau untersucht ist.[714] Je nach der Schnelligkeit, mit der das Chloralhydrat zum Schmelzen gebracht wird, kann man Schmelzpunkte zwischen 57° und 47,4° beobachten. Nur die letztere Temperatur ist aber der „natürliche" Schmelzpunkt dieses Stoffes, in dem ein allseitiges Gleichgewicht zwischen Kristall und Schmelze einerseits und zwischen den einzelnen Bestandteilen der Schmelze anderseits herrscht. Die höheren Temperaturen haben ihren Grund darin, daß bei raschem Schmelzen die Spaltung der Verbindung und die Einstellung des Gleichgewichts in der Schmelze noch nicht zu Ende kommen konnte. Hier haben wir also ein Beispiel vor uns, das die durch die Dissoziation der Schmelze hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung, die oben (S. 659), erörtert wurde, in besonders anschaulicher Weise zeigt, indem die Erniedrigung sich allmählich vor unseren Augen vollzieht.

---

[712] Z. physik. Chem. *38*, 311 (1901); *48*, 109 (1901).
[713] H. W. B. ROOZEBOOM, Z. physik. Chem. *2*, 449 (1888).
[714] C. VAN ROSSEM, Z. physik. Chem. *62*, 257; 681 (1908).

350. Zweite Ordnung, dritte Unterordnung der chemischen Gleichgewichte: zwei Bestandteile, drei Phasen. Allgemeines. Kinetische Theorie. Wenn zwei Bestandteile in drei Phasen vorkommen, wächst naturgemäß die Zahl der möglichen Fälle gegenüber den Zweiphasensystemen bedeutend. Es sind jetzt die folgenden Phasenkombinationen denkbar:

f, fl, g; f, f, g; fl, fl, g; fl, fl, fl; f, fl, fl; f, f, fl; f, f, f,

im ganzen also 7 Hauptgruppen gegen 5 bei nur zwei Phasen. Es ist klar, daß dann auch die weitere Einteilung nach der Beteiligung der Bestandteile an dem Aufbau der einzelnen Phasen eine größere Mannigfaltigkeit zeigen wird. Eine Betrachtung der verschiedenen möglichen Fälle soll jedoch hier wie in der Folge unterbleiben; es ist anzunehmen, daß der Leser es sich an den Ausführungen von S. 594 u. ff. genügen lassen wird. Wir werden uns also auf die Besprechung ausgewählter Beispiele von besonderem Interesse beschränken.

Die Phasenlehre läßt die allgemeinen Eigenschaften der Zweistoffsysteme mit drei Phasen vorhersehen: es bleibt nach der Phasengleichung

$$F = B - P + 2$$

bei $B = 2$ und $P = 3$ nur eine Freiheit. In dieser Hinsicht unterscheiden sich also unsere Systeme von den Einstoffsystemen, bei denen die Dreizahl der Phasen (z. B. Eis, Wasser, Dampf) nur unter ganz bestimmten, durch die Natur des Systems selbst schon gegebenen, also in keiner Hinsicht frei wählbaren Bedingungen existieren kann. Das ist bekanntlich der „dreifache Punkt" (Tripelpunkt) der Einstoffsysteme. Bei zwei Bestandteilen kann man nun eine Bedingung frei wählen, z. B. den Druck; dann sind damit gleichzeitig zwei konjugierte Werte von Temperatur und Phasenzusammensetzung festgelegt. Wählt man die Temperatur frei, so fixiert man damit gleichzeitig Druck und Zusammensetzung. Endlich ergibt die Wahl der Zusammensetzung auch bereits eine Verfügung über zugehörige Werte von Druck und Temperatur. Das erklärt die Tatsache, daß, wenn im dritten Falle die Zusammensetzung der Phasen aus den Bestandteilen durch die Bedingung der Äquivalenz festgelegt ist, das System die Eigenschaften eines Einstoffsystems annimmt, mithin einen dreifachen Punkt zeigt. Das wird jedoch, falls nicht etwa die Verbindung der Bestandteile in allen drei Phasen praktisch undissoziiert ist, also tatsächlich ein Einstoffsystem mit der Verbindung als einzigem Bestandteil vorliegt, nur ganz ausnahmsweise vorkommen können; denn dazu ist es nötig, daß die aus der festen Verbindung entstehende Schmelze einen Dampf von gleicher Zusammensetzung gibt, also gerade ein konstant siedendes Gemisch ist. Andernfalls wird man in Flüssigkeit und Dampf verschiedene, von Temperatur und Druck abhängige Zusammensetzungen erhalten, auch wenn man von einem in summa (in allen drei Phasen zusammen) stöchiometrischen Gemisch ausgeht, z. B. die feste Verbindung schmelzen und verdampfen läßt. Jede Zusammensetzung, z. B. der flüssigen Phase, gehört zu einem bestimmten Paar von Temperatur und Druck, und das Verhältnis der Zusammensetzung in Flüssigkeit und Dampf ist durch den Verteilungssatz geregelt.

So resultiert denn auch für ein in summa stöchiometrisches Gemisch im allgemeinen nicht ein Dreiphasen*punkt*, sondern eine Dreiphasen*linie*; erst durch das Auftreten einer vierten Phase wird das

System invariant (vierfacher oder Quadrupelpunkt). Solcher Zustände können je nach der Art der vier Phasen mehrere existieren. Davon wird noch an anderer Stelle die Rede sein.

Von besonderer Wichtigkeit sind die Systeme aus einer gasförmigen und zwei festen Phasen, von denen die eine praktisch reine Verbindung, die andere praktisch reine Komponente ist. Solche Systeme sind einmal außerordentlich verbreitet und gehören zu den bestuntersuchten; sodann aber knüpft sich an sie ein gut Teil Geschichte der Theorie der heterogenen Gleichgewichte.

Die Phasenlehre rechnet ja stets nur mit der Natur und Zusammensetzung der Phasen, nicht aber mit ihrer Menge, und auch vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus ergibt sich für solche Systeme bei gegebener Temperatur eine konstante Konzentration der dritten Phase und damit, wenn wir diese gasförmig annehmen, ein konstanter Druck. Denn sei allgemein der Bestandteil A als feste Phase vorhanden und ebenso die Verbindung C, während der Bestandteil B praktisch allein die Gasphase bilde, so haben wir für den Vorgang $mA + nB \rightleftarrows qC$

$$\frac{[A]^m \cdot [B]^n}{[C]^q} = K$$

als Gleichgewichtsbedingung. Wie früher (s. S. 635), haben wir hier, solange A und C als feste Phasen vorhanden sind, [A] und [C] als konstant anzusehen und finden daher weiterhin

$$[B]^n = \frac{K \cdot [C]^q}{[A]^m} = K'$$

und

$$[B] = \sqrt[n]{K'} = K''.$$

Das heißt also, daß die Gleichgewichtskonzentration und damit der Druck in der Gasphase bei gegebener Temperatur konstant ist und sich mit dieser entsprechend der Temperaturveränderlichkeit von K' verschiebt.

Zu demselben Ergebnis führt ja auch die Anwendung der Phasenregel, die bei Festlegung der einen vorhandenen Freiheit durch Wahl der Versuchstemperatur den Druck und die Phasenzusammensetzung als mitbestimmt fordert.

In der Tat stehen die Ergebnisse der an den verschiedensten Systemen unternommenen Versuche mit der Theorie völlig in Einklang. Für einen Einfluß der Menge jeder festen Phase bleibt mithin weder nach der einen noch nach der anderen Betrachtungsweise Raum.

Dieses Ergebnis bedeutet nun aber einen zunächst unlösbar scheinenden Widerspruch gegen Folgerungen aus der kinetischen Hypothese, die sich sonst bei so zahlreichen Gelegenheiten als höchst fruchtbar und zuverlässig erwiesen hat. Auf diesen Gegenstand, der die wissenschaftliche Welt seinerzeit auf das lebhafteste beschäftigt hat, möge hier noch kurz eingegangen werden.

Die mehr „physikalischen" Gleichgewichte, wie das Schmelz- und das Verdampfungsgleichgewicht, müssen ja nicht als Zustände völliger Ruhe, sondern im Sinne der Theorie der Molekularbewegung als dynamisch, d. h. durch die Gleichheit der Geschwindigkeit zweier entgegengesetzter, fortdauernd sich abspielender Vorgänge bedingt gelten. Ebenso kann man auch das chemische Gleichgewicht als Folge der gegenseitigen Kompensation von Reaktion und Gegenreaktion, also dynamisch, auf-

fassen. Diese Anwendung der kinetischen Theorie auf chemische Gleichgewichte stammt von L. PFAUNDLER.[715]

Während sich nun heterogene chemische Gleichgewichte von der Art desjenigen zwischen dem Kohlenstoff und seinen beiden Oxyden in einfacher Weise auch aus dem Prinzip des dynamischen Gleichgewichts ableiten lassen (vgl. unsere Betrachtungen auf S. 620 u. f.), gerät man in Widersprüche, wenn man die Tatsache der Unabhängigkeit des konstanten Dissoziationsdruckes, z. B. beim Gemisch von Calciumcarbonat mit Calciumoxyd, von dem Mengenverhältnis der festen Stoffe zu erklären versucht.

Da man annehmen muß, daß sich die Reaktion zwischen Gas und festem Stoff an der Oberfläche des letzteren abspielt, und da im Gleichgewichte

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

die Zahl der in der Zeiteinheit zerfallenden und sich wieder bildenden Calciumcarbonatmolekeln gleich sein muß, so folgt daraus, daß dann aus der Oberfläche des Carbonats im ganzen System gleichviel CO_2-Molekeln austreten, wie beim Auftreffen auf die Oberfläche des Oxyds festgehalten werden. Nun ist aber die Zahl der pro Flächeneinheit aus dem Carbonat austretenden CO_2-Molekeln nur eine Funktion der Natur und Konzentration des festen Stoffes in der Oberfläche sowie der Temperatur, bei gegebener Temperatur und reinem Calciumcarbonat mithin konstant, die Gesamtzahl im System also der Oberfläche des Carbonats proportional. Vom Oxyd wird bei gegebener Temperatur im Durchschnitt ein bestimmter Bruchteil der überhaupt auftreffenden CO_2-Molekeln unter Carbonatbildung festgehalten. Die Anzahl der festgehaltenen Molekeln ist daher der Gesamtzahl der Zusammenstöße proportional, diese aber wieder der Konzentration des Gases und der dargebotenen Oberfläche.

Es muß also im Gleichgewicht die Bedingung erfüllt sein, daß (wenn Z_1 die Gesamtzahl der in der Zeiteinheit zerfallenden, Z_2 die der entstehenden Carbonatmolekeln bedeutet)

$$Z_1 = Z_2$$

oder, da Z_1 proportional der Oberfläche des Carbonats, Z_2 proportional der des Oxyds sowie der Konzentration des CO_2 ist,

$$k_1 \cdot Of_1 = k_2 \cdot Of_2 \cdot [CO_2].$$

Daraus ergibt sich

$$[CO_2] = \frac{k_1 \cdot Of_1}{k_2 \cdot Of_2} = K \cdot \frac{Of_1}{Of_2},$$

d. h. die Konzentration des Kohlendioxyds und damit der Dissoziationsdruck dürfte auch bei gegebener Temperatur nur dann konstant sein, wenn das Verhältnis der Oberflächen von Carbonat und Oxyd einen konstanten Wert besitzt.

Dieser Folgerung widerspricht aber scheinbar in klarster Weise das Ergebnis der Versuche, wonach die relativen Mengen von Carbonat und Oxyd, also auch das Verhältnis ihrer Oberflächen, für den Gleichgewichtsdruck ohne Bedeutung sind, ganz in Übereinstimmung mit dem, was Massenwirkungsgesetz und Phasenregel verlangen.

---

[715] Pogg. Ann. *131*, 55 (1867); Jubelband (f. POGGENDORFF), 182 (1874).

Zur Lösung dieses Widerspruchs sind verschiedene Wege eingeschlagen worden.

W. OSTWALD[716] versuchte eine Erklärung in der Weise, daß er die Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem dissoziierenden Calciumcarbonat und der Gasphase in einer aus Oxyd und Carbonat bestehenden Grenzschicht annimmt.

A. HORSTMANN[717] findet diese Betrachtungsweise zu wenig anschaulich (wie man zugeben muß, mit Recht) und ersetzt sie durch eine auf die Annahme der Bildung fester Lösungen zwischen Oxyd und Carbonat gegründete Erklärung. Diese ist in der Tat geeignet, den bestehenden Widerspruch in einfacher Weise zu beseitigen. Denn nimmt man mit HORSTMANN an, daß am Gleichgewichte nicht die reinen Substanzen CaO und $CaCO_3$, sondern die gegenseitig gesättigten festen Lösungen vorliegen, so kommt man zu dem Schlusse, daß jeder Bestandteil der beiden gesättigten Lösungen in der einen wie in der andern die gleiche chemische Wirksamkeit besitzen muß, auch wenn die gegenseitige Löslichkeit nur sehr gering ist. Das ist ein chemisches Analogon zu der Gleichheit des Dampfdrucks des Äthers aus der gesättigten ätherischen und der gesättigten wässerigen Phase (s. S. 356) trotz seiner so außerordentlich verschiedenen Konzentration in den beiden Phasen. Da sich mithin das Carbonat, mindestens oberflächlich, in eine gesättigte feste Lösung von Oxyd in Carbonat, das Oxyd in eine solche von Carbonat in Oxyd verwandelt, beide Lösungen aber in ihrer chemischen Wirkung gleichwertig sind, so muß es auch im wesentlichen gleichgültig sein, welche von beiden mit der Gasphase in Berührung bleibt; das Gleichgewicht muß dann mithin ungestört bleiben, auch wenn man die eine feste Phase, z. B. die Oxydphase, aus dem Gemisch teilweise oder sogar ganz[718] entfernt und damit das Verhältnis der Mengen und der Oberflächen in den weitesten Grenzen ändert. Es handelt sich ja dann auch um nur der Zusammensetzung nach verschiedene, ihrer Wirkung nach aber sich identisch verhaltende Oberflächen; darum ist ihr Verhältnis ohne alle Bedeutung für das Gleichgewicht. OSTWALD hat seine Betrachtungsweise später offenbar selbst wieder verlassen, denn sie findet sich weiterhin nirgends wieder vor, und es wird anscheinend allgemein[719] jetzt überhaupt nur noch dem Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes Rechnung getragen, das in Gegenwart von festem Carbonat und Oxyd mit konstanten Konzentrationen dieser Stoffe rechnet. Daß man dann (mit NERNST) unter der konstanten Konzentration die des gesättigten Dampfes zu verstehen hat, ist oben (S. 621) schon ausgeführt worden. Immerhin bedeutet diese an sich zweifellos plausible Auffassung wohl eine Erklärung der tatsächlich beobachteten Unabhängigkeit der Dissoziationsdrucke von dem Mengen- (richtiger Oberflächen-) Verhältnis der festen Stoffe, nicht aber eine Lösung des in Rede stehenden Widerspruchs mit der kinetischen Theorie. Diese liefert aber die Auffassung von HORSTMANN, die gleichfalls die Einführung der konstanten Dampfdrucke ermöglicht. Nur sind das dann nicht die Dampfdrucke von reinem Carbonat und

---

[716] Grundriß der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. (1890), S. 321.

[717] Z. physik. Chem. *6*, 1 (1890).

[718] Bei völliger Entfernung des Oxyds sollte nach der kinetischen Auffassung, falls reines Carbonat und Oxyd vorliegen, eine Erhöhung, bei Entfernung des Carbonats eine Erniedrigung des Druckes erfolgen.

[719] W. OSTWALD, Lehrbuch, 2. Aufl.; W. NERNST, Lehrbuch, 2.—7. Aufl.

Oxyd, sondern die (für jeden einzelnen Stoff identischen) Partialdrucke aus den gesättigten festen Lösungen.

Wenn nun auch die Möglichkeit, ja Wahrscheinlichkeit, daß jeder Stoff in jedem andern in gewissem Grade löslich ist, prinzipiell zuzugeben ist, so entsteht doch die Frage, ob sich nicht auch für reines Oxyd und reines Carbonat, also ohne Einführung der gesättigten festen Lösungen, jener Widerspruch der Erfahrungstatsachen mit der kinetischen Hypothese beseitigen läßt. Das ist tatsächlich möglich, und zwar auf recht einfache Weise.

Die gleiche Schwierigkeit wie hier ist uns schon einmal an anderer Stelle begegnet, beim konstanten Verstäubungsdruck der Hydrate (S. 410). Dort war die auf tatsächliche Beobachtungen gegründete Vorstellung herangezogen worden, daß die Einstellung des Gleichgewichtes im wesentlichen nur an der Berührungsstelle der beiden festen Phasen erfolge, die wirksame Oberfläche der beiden festen Stoffe mithin gleich sei, und daß sich jedes beliebige, ursprünglich andersartige System ganz von selbst bis zur Erreichung dieser Oberflächengleichheit verändere. Dadurch gelang es, den Oberflächeneinfluß auszuschalten.

Die dort gewählte Betrachtungsweise läßt sich nun für unseren Fall, und damit für jedes beliebige heterogene Gleichgewicht, weiterentwickeln, auch wenn man die Beschränkung fallen läßt, daß das Gleichgewicht sich nur an Stellen der Berührung beider festen Phasen einstellt, woraus sich ja die Oberflächengleichheit ergibt. Diese Beschränkung, die im Falle der Hydratverstäubung Berechtigung besitzt, würde die an sonstigem Material nicht genügend bestätigte Voraussetzung einschließen, daß sich an der Gleichgewichtseinstellung nicht auch unveränderte Flächen beteiligen können. Das ist aber im allgemeinen wohl kaum zutreffend, und es würde darin eine Bevorzugung der Berührungsstellen der festen Phasen liegen, die vom Standpunkte der kinetischen Hypothese wieder kaum einfach zu erklären wäre, wenn auch die Wichtigkeit von „Keimwirkungen" an sich nicht verkannt werden darf.

Es scheint mir aber, daß die allgemeine Lösung leicht ist. Die kinetische Hypothese fordert bei gegebener Temperatur ein konstantes Oberflächenverhältnis der beiden festen Phasen. Die Beobachtung spricht anscheinend dagegen. Da keine Veranlassung vorliegt, die eine oder andere Seite zu bevorzugen, ist der einfachste Ausweg die Annahme, daß der Widerspruch nur scheinbar ist. Das Ergebnis der Beobachtung, die ja nur die Unwirksamkeit einer Änderung der Mengenverhältnisse betrifft, über das Oberflächenverhältnis aber direkt nichts aussagen kann, muß sich also mit der Forderung eines konstanten Oberflächenverhältnisses in Einklang bringen lassen. Aber wie?

Es steht fest, daß unter dem gleichen Druck große Mengen Carbonat, mit kleinen Mengen Oxyd vermischt, und große Mengen Oxyd, mit kleinen Mengen Carbonat vermischt, miteinander im Gleichgewicht stehen können. Das Oberflächenverhältnis ist also in beiden Fällen von Haus aus sicher äußerst verschieden. Es bleibt mithin nur der Schluß, daß sich, unabhängig vom Ausgangszustande, überall das gleiche Oberflächenverhältnis selbsttätig einstellt, und daß Gleichgewicht eben dann erreicht ist, wenn das geschehen ist. Wie groß der Wert dieses Verhältnisses ist, darüber wird damit nichts ausgesagt. Es ist nicht wahrscheinlich, daß er 1 ist, wie bei den Hydraten angenommen. Er wird abhängig sein von der Natur der beiden festen Phasen und der Gasphase sowie von der Temperatur.

Der Vorgang beim Calciumcarbonat wäre dann etwa folgendermaßen zu denken:

Erhitzt man reines Carbonat im Vakuum, so gibt es CO_2 ab und liefert Oxyd in einer mit fortschreitender Spaltung steigenden Menge und Oberflächenausdehnung. Gleichzeitig setzt aber schon in den ersten Stadien der Dissoziation die gelegentliche Rückbildung an der Oberfläche des entstandenen Oxyds ein, und diese wird um so reichlicher erfolgen, je größer diese Oberfläche bereits ist und je höher die Konzentration des CO_2. Beide Momente verkleinern also die absolute Zahl der sich in der Zeiteinheit noch überschießend zersetzenden (zersetzte minus rückgebildete) Carbonatmolekeln und damit die Zunahme des Drucks in der Gasphase. Ist endlich die Oberfläche des Oxyds so gewachsen und die Konzentration des CO_2 so groß geworden, daß die Geschwindigkeit der Rückbildung gleich derjenigen des Zerfalls geworden ist, so haben wir eben unser dynamisches Gleichgewicht. Zerfall und Rückbildung werden natürlich fortwährend an verschiedenen Stellen erfolgen, so daß die Gesamtoberfläche tatsächlich in ein regelloses Gemisch der beiden festen Stoffe übergeht, wie ja auch bei den Verstäubungsgleichgewichten in analoger Weise angenommen wurde. In diesem Oberflächenkonglomerat muß nur — das ist die zu erfüllende Gleichgewichtsbedingung — die Summe der Carbonat-Teiloberflächen zu der Summe der Oxyd-Teiloberflächen in einem konstanten, nur von der Temperatur abhängigen Verhältnis stehen.

Es ist noch zu untersuchen, ob unsere Auffassung nicht etwa selbst wieder zu Widersprüchen führt.

Man könnte fragen, wie denn jenes konstante Oberflächenverhältnis erreicht werden kann, wenn man einmal nur Carbonat, das andere Mal Carbonat, mit einem großen Überschuß von Oxyd vermischt, erhitzt, da doch im zweiten Falle zu der schon vorhandenen Oxydoberfläche immer noch neue durch die Spaltung hinzukommt, so daß das Gleichgewichtsverhältnis nicht erreicht werden könnte, falls es eine kleinere Oxydfläche erforderte, als angewandt wurde. Hier ist aber zu bedenken, daß die Rückbildung doch sofort auch an dem zugebrachten Oxyd einsetzt, und zwar um so ergiebiger, je mehr davon von Anfang an da ist. Das Gleichgewichtsverhältnis muß also unter allen Umständen erreicht werden, vorausgesetzt, daß genügend Carbonat angewandt wurde, um die für die Gleichheit der Reaktionsgeschwindigkeiten erforderliche CO_2-Konzentration zu liefern.

Man kann das Ergebnis unserer Überlegung auch so zusammenfassen: im Gleichgewichte ist die gesamte Oberfläche beider festen Phasen ein Gemisch von Carbonat und Oxyd. Danach muß sich also, wenn man in eine CO_2-Atmosphäre von der Gleichgewichtskonzentration (bei Abwesenheit der beiden festen Phasen) ein Stück Carbonat und ein Stück Oxyd getrennt voneinander einführt, beider Oberfläche umwandeln in ein Gemisch, in dem die Summen der Teiloberflächen von Carbonat und von Oxyd im Gleichgewichtsverhältnis stehen. Das hat aber zur Folge, daß sich die CO_2-Konzentration verändert, außer in dem Falle, daß die Oberflächen der eingeführten Stücke von vornherein zufällig in jenem Verhältnis standen.

Extreme Verhältnisse treten dann ein, wenn man nur Carbonat oder nur Oxyd einführt. Dann muß im ersteren Falle der Druck steigen, im zweiten sinken.

Ein derartiger Versuch ist noch nicht angestellt worden. Es steht die hier ausgesprochene Folgerung im Gegensatze zu dem, was man nach dem Massenwirkungsgesetz und der danach üblichen Auffassung des Gleichgewichtszustandes erwarten würde: daß nämlich die Zufügung ebenso wie die Entfernung einer der beiden festen Phasen an dem Zustand der Gasphase nichts ändern kann, weil diese ja gleichwohl für den Dampf der festen Stoffe gesättigt bleibt.

Zu derselben Folgerung, daß eine Änderung eintritt, kommt man nach der HORSTMANN'schen Auffassung. Denn auch hier ist ja ein gewisser CO_2-Verlust der festen Phase nötig, wenn reines Carbonat eingeführt wird, anderseits eine gewisse Aufnahme des Gases, wenn reines Oxyd hinzukommt, damit das neue Quantum fester Phase in die gesättigte feste Lösung übergeht.

Durch den experimentellen Nachweis, daß in Gas von Gleichgewichtskonzentration eingebrachtes reines Oxyd sich tatsächlich an der Oberfläche partiell in Carbonat umwandelt, während entsprechend eingebrachtes Carbonat partiell zerfällt, oder auch durch den Nachweis der Hand in Hand damit erfolgenden Druckänderung könnte unsere Auffassung direkt bewiesen werden. Eine Entscheidung zwischen ihr und der HORSTMANN'schen, die, wie dargelegt, ein gleiches verlangt, wäre auf diesem Wege freilich nicht zu erbringen. Es würde sich damit auch die Möglichkeit bieten, durch zweckentsprechende Versuchsanordnung den Wert des konstanten Oberflächenverhältnisses zu messen, was bisher bekanntlich nicht ausführbar war. In jedem Falle wäre dann der kinetischen Theorie Genüge getan, ohne daß gegen das Massenwirkungsgesetz verstoßen würde; auch dieses läßt ja übrigens noch einen Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit zu (höherer Dampfdruck kleinerer Teilchen), und ein irgendwie meßbarer Einfluß wäre überhaupt nur zu erwarten, wenn Carbonat bzw. Oxyd in Form feinen Pulvers, also mit starker Oberflächenentwicklung, eingebracht würden. Ein Versuch in dieser Richtung muß wegen der prinzipiellen Bedeutung der Frage lohnend erscheinen.

Im Grunde läuft wohl übrigens die Annahme einer „selbsttätigen Oberflächenregulierung" auf dasselbe hinaus, wie die HORSTMANN'sche Lösungstheorie. Denn es handelt sich im wesentlichen um ein Nebeneinander von Carbonat und Oxyd in der Oberflächenschicht von molekularer Dimension, und wenn man darin die beiden Molekelarten regellos verteilt annimmt, was doch schließlich nötig ist, so hat man nichts weiter als eine feste Lösung. Das Wesentliche ist dabei, daß der immer noch nicht völlig beseitigte Widerspruch gegen die kinetische Theorie sich so auch ohne primäre Einführung des Begriffs der festen Lösung lösen läßt, und daß das Ergebnis schließlich das gleiche ist, wie nach HORSTMANN. Das ausführliche Eingehen auf diesen Gegenstand rechtfertigt sich wohl durch die prinzipielle Bedeutung der Frage, die noch gesteigert erscheint durch den in neuerer Zeit erbrachten Nachweis der körperlichen Existenz der Molekeln und damit der Realität des dynamischen Charakters des Gleichgewichts.

Noch ein Punkt aus der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten muß betont werden. Schon bei der Besprechung der Hydratverstäubung wurde hervorgehoben, daß nicht bloß die Natur des verstäubenden, sondern auch die des entstehenden Hydrats maßgebend ist für die Gleichgewichtslage. Zu dieser Folgerung, und zwar für jeden beliebigen Fall, kommen

wir auf dem Boden der kinetischen Anschauung, wie des Massenwirkungsgesetzes und der Phasenregel, was nun wohl nicht näher ausgeführt zu werden braucht. Es genüge der Hinweis, daß der Dampfdruck eines festen Stoffes wie die Geschwindigkeit seiner Reaktion mit den Bestandteilen der Gasphase natürlich von der Natur dieses Stoffes abhängen, mithin die Gleichgewichtseinstellung eine andere werden muß, wenn statt des einen Stoffs ein anderer als feste Phase vorhanden ist.

Diese prinzipielle Bedeutung der Natur beider festen Phasen hat zuerst H. W. B. Roozeboom[720] (für Lösungsgleichgewichte) klar ausgesprochen.

351. Beispiele von Gleichgewichten zweier Bestandteile in drei Phasen. Systeme aus Kristall, Flüssigkeit und Gas. Die vollständige Untersuchung der Gleichgewichtslage in allen drei Phasen dürfte nur in Ausnahmefällen möglich sein. Von der Art der entgegenstehenden Schwierigkeiten ist schon bei der Besprechung des Chlorwasserstoffmethyläthers die Rede gewesen.

Bei den bisher untersuchten Systemen wurde darauf verzichtet und in der Weise vorgegangen, daß die Existenzgebiete der Ein-, Zwei- und Dreiphasengebilde sowie die Lage eventueller vierfacher Punkte festgestellt wurden unter Bestimmung von Druck und Temperatur. Als derartiges Beispiel sei das Ammoniumhydrosulfid genannt, für das eine genaue Untersuchung[721] vorliegt.

Hier zeigte sich wegen des in solchen Fällen allgemein an Stelle des dreifachen Punktes der Einstoffsysteme zu beobachtenden Vorhandenseins einer Dreiphasenlinie (s. voriges Kapitel), deutlich der Einfluß der Ausdehnung der Gasphase auf den Schmelzpunkt. Erhitzt man NH_4HS, das ja in festem Zustande als praktisch ungespaltene Verbindung gelten darf, unter Vermeidung der Dampfbildung, so schmilzt es bei etwa 117°. Der dabei anzuwendende Druck ist aber höher als 150 Atmosphären.

Läßt man Dampfbildung zu, so entweicht aus dem flüssigen stöchiometrischen Gemisch vorwiegend der leichter flüchtige Schwefelwasserstoff. Dadurch sinkt die Gleichgewichtstemperatur, da ja der verbleibende Überschuß an Ammoniak in bekannter Weise gefrierpunktserniedrigend wirkt. Die tiefste, bei möglichst weitgehender Verdampfung zu beobachtende Schmelztemperatur ist 88,4° bei einem Druck von 19 Atmosphären. Man sieht also, welcher Spielraum für die Existenz der Dreiphasengebilde vorhanden ist. Würde man noch höhere Drucke als den Gleichgewichtsdruck beim Schmelzpunkte 117° anwenden, dann könnte man natürlich eine weitere Schmelzpunktsverschiebung (hier Erhöhung) bekommen, aber nur für das Zweiphasensystem fest-flüssig.

Systeme dieser Art haben vorläufig noch keine besondere Bedeutung, weshalb wir zu den wichtigeren anderen Kategorien übergehen.

352. Fortsetzung der Beispiele. Zwei feste Phasen und ein Gas. Beispiele dieser Art sind in sehr großer Zahl bekannt, so daß es einigermaßen schwierig ist, hier eine engere Wahl zu treffen. Die theo-

[720] Rec. Pays-Bas *4*, 337 (1886); Z. physik. Chem. *4*, 39 (1889).
[721] F. E. C. Scheffer, Z. physik. Chem. *71*, 214; 671 (1910); *76*, 161 (1911).

retische Bedeutung solcher Systeme ist schon im Kapitel 350 eingehend gewürdigt worden. Einzelheiten der Sonderfälle mögen, soweit hier nicht erwähnt, vermittels der Literaturangaben im Original eingesehen werden.

Kein Beispiel ist so häufig und mit so verschiedenem Ergebnis bearbeitet worden, wie das Spaltungsgleichgewicht des Calciumcarbonats, $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$, das klassische Beispiel dieser Art von Systemen.

Seit seiner Entdeckung durch H. DEBRAY[722] ist man mit immer mehr verfeinerten Hilfsmitteln an die Untersuchung dieses Falles gegangen. Schwierigkeiten bereitet vor allem die langsame Einstellung des Gleichgewichts bei tieferen Temperaturen, während bei hoher Temperatur möglicherweise die Oberflächenänderung (durch Sinterung) eine Rolle spielt. Die gelegentlich vermutete Bildung fester Lösungen veränderlicher Zusammensetzung sowie das Auftreten von Zwischenstufen (basisches Carbonat), die der Reaktion natürlich ein völlig abweichendes Gepräge geben müßten, scheint sich nicht zu bestätigen; vielmehr führen die neuesten Bestimmungen auf konstante Dissoziationsdrucke, unabhängig vom Mengenverhältnis der festen Phasen (was ja auch unserer theoretischen Betrachtung zugrunde gelegt wurde).

Wie weit die Ergebnisse der einzelnen Forscher[723] übereinstimmen, ergibt sich aus der folgenden Tabelle.

Dissoziationsspannung des Calciumcarbonats.

Temperatur C°	p in mm Hg nach:			
	LE CHATELIER	BRILL	RIESENFELD	JOHNSTON
547	27	—	—	—
610	46	—	—	—
625	56	—	—	—
700	—	—	50	—
740	255	—	—	—
745	289	—	—	—
750	—	—	99	—
800	—	—	195	—
810	678	—	—	—
812	763	—	—	—

[722] Compt. rend. *64*, 603 (1867).

[723] Literatur: H. LE CHATELIER, Compt. rend. *102*, 1243 (1886). O. BRILL, Z. anorg. Chem. *45*, 275 (1905). D. ZAVRIEW, J. Chim. phys. *7*, 31 (1909). E. H. RIESENFELD, J. Chim. phys. *7*, 561 (1909) (nach Versuchen von P. POTT [Dissertation Freiburg i. B. 1905] und C. A. COHN [Dissertation Freiburg i. B. 1910]). H. E. BOEKE, Z. anorg. Chem. *50*, 244 (1906). A JOHNSTON, J. Amer. Chem. Soc. *32*, 938 (1910.)

Temperatur C°	p in mm Hg nach:			
	LE CHATELIER	BRILL	RIESENFELD	JOHNSTON
825	—	760	—	—
850	—	—	370	—
865	1333	—	—	—
898	—	—	—	760
900	—	—	700	—
908±5	—	—	760	—

Es erreicht also der Gleichgewichtsdruck des Kohlendioxyds über $CaCO_3 + CaO$ den Wert von einer Atmosphäre nach LE CHATELIER bei 812°, nach BRILL bei 825°, nach JOHNSTON bei 898°, nach RIESENFELD bei 908°.

Diese noch ziemlich bedeutenden Differenzen finden wohl dadurch ihre Erklärung, daß die Gleichgewichtseinstellung recht träge verlaufen kann. LE CHATELIER[724] schlägt zu ihrer Beschleunigung die Anwendung eines gemeinsamen Lösungsmittels für beide festen Stoffe (geschmolzenes Alkalicarbonat etc.) vor. Die gesättigte Lösung soll die gleiche chemische Wirksamkeit haben, wie die reinen Gleichgewichtsteilnehmer. Theoretisch ist eine solche Gleichheit aber nur für die beiderseits gesättigten Lösungen des Oxyds und Carbonats im Lösungsmittel und die des letztern in den festen Stoffen denkbar. Das System besteht dann aus einer Komponente mehr, besitzt dafür aber auch eine Phase mehr, so daß der Freiheitsgrad derselbe bleibt (vgl. hierzu weiter unten die Bemerkung beim Bariumsuperoxyd).

Interessant ist nun ein Vergleich der Dissoziationsspannungen anderer Carbonate mit denen des Calciumcarbonats.

Es wurden für einen Dissoziationsdruck von 1 Atmosphäre folgende Temperaturen gefunden:

bei $SrCO_3$ 1155°[725]
$BaCO_3$ 1350° (750 mm)[726]
Li_2CO_3 1270° (rechnerisch extrapoliert)[727]
$MgCO_3$ 230°[725]
Na_2CO_3 >1100° (bei 1100° betrug der Dissoziationsdruck erst 10 mm!)[727]
Ag_2CO_3 225°[728]
$PbCO_3$ 302°[729]
$MnCO_3$ ca. 330°.[728]

Hierzu ist zu bemerken, daß beim Bariumcarbonat und beim Magnesiumcarbonat die Angaben sich nur auf die ersten Stadien der Zer-

[724] Z. physik. Chem. *69*, 90 (1910).
[725] O. BRILL, Z. anorg. Chem. *45*, 275 (1905).
[726] A. FINKELSTEIN, Ber. *39*, 1585 (1906).
[727] J. JOHNSTON, Z. physik. Chem. *62*, 330 (1908); *65*, 737 (1909).
[728] L. JOULIN, Ann. chim. phys. [4] *30*, 276 (1873).
[729] A. COLSON, Compt. rend. *140*, 865 (1905).

setzung beziehen. Weiterhin bleiben die Drucke nicht konstant, bei letzterem infolge der Bildung basischer Carbonate wechselnder Zusammensetzung, bei ersterem infolge der Schmelzung des stärker zersetzten Gemischs.

Sehr deutlich ist der Anstieg der Zersetzungstemperatur in der Reihe Mg → Ca → Sr → Ba, charakteristisch auch die Höhe der Werte bei Li und Na. Wir haben auch hier wieder den gleichen Parallelismus mit dem chemischen Zusammenhalt bzw. der Stärke der betr. Base in wässeriger Lösung, der uns oben bei den Ammoniumsalzen usw. (S. 651) auffiel.

Auch bei andern Salzen ist die thermische Dissoziation in das flüchtige Säureanhydrid und das feste Metalloxyd untersucht worden, z. B. bei Sulfaten.[730] Nur liegen hier insofern noch kompliziertere Verhältnisse vor, als das SO_3 bei den Versuchstemperaturen bereits seinerseits eine merkliche Dissoziation in SO_2 und O_2 erleidet, während beim Kohlendioxyd der Zerfall in CO und O_2 erst bei weit höherer Temperatur ins Gewicht fallen könnte.

Eine Reihe bekannter und wichtiger Fälle hierher gehöriger Gleichgewichte bilden verschiedene Metalloxyde, die teils in Metall und Sauerstoff (Ag_2O), teils in niederes Oxyd und Sauerstoff (BaO_2) dissoziieren. Eine Literaturzusammenstellung findet sich bei W. Biltz.[731]

Es kommt hierbei natürlich darauf an, welches das feste Produkt der Dissoziation ist. Bei Metallen mit mehreren Wertigkeitsstufen erhält man denn auch mehrere Dissoziationsgleichgewichte, so beim Blei für den Übergang von PbO_2 in Pb_3O_4 und weiterhin für Pb_3O_4 in PbO. Daß manche Metalloxyde bei der Dissoziation feste Lösungen liefern, war oben (S. 654) bereits erwähnt worden. Solche Fälle gehören also nicht hierher.

Teils wegen ihrer technischen Bedeutung, teils wegen daran zu beobachtender interessanter Erscheinungen möge auf zwei Beispiele, das des Barium(su)peroxyds und das der Mennige, etwas näher eingegangen werden.

Bariumperoxyd dient wegen der günstigen Lage seines Gleichgewichtes mit Bariumoxyd und Sauerstoff im Sinne der Gleichung

$$2\,BaO_2 \rightleftarrows 2\,BaO + O_2$$

zur Gewinnung von Sauerstoff aus Luft. Bei niederer Temperatur verschiebt sich die Gleichgewichtslage nach links, bei höherer nach rechts, ähnlich wie beim Quecksilberoxyd, das ja ebenfalls zur Bereitung von Sauerstoff aus Luft, nur in weniger rationeller Weise, dienen kann (dieser Fall gehört jedoch nicht zu der vorliegenden Kategorie).

In der Praxis wird so verfahren, daß man, statt die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zu benutzen, also einen unbequemen Wechsel der Ofentemperatur vorzunehmen, bei praktisch konstanter Temperatur, aber wechselndem Druck arbeitet. Man bläst Luft unter Druck ein und erzielt so eine Umwandlung des Oxyds in Peroxyd und saugt dann zunächst den übriggebliebenen Luftstickstoff, weiterhin dann den sich fortschreitend abspaltenden Sauerstoff durch Pumpen heraus. Unsere Reaktionsgleichung läßt ja erkennen, daß Druckerhöhung eine

[730] L. Wöhler, W. Plüddemann und P. Wöhler, Ber. *41*, 703 (1908). G. Keppeler und J. D'Ans, Z. physik. Chem. *62*, 89 (1908). M. Bodenstein und T. Suzuki, Z. Elektrochem. *16*, 912 (1910).

[731] Z. physik. Chem. *67*, 561 (1909)

Verschiebung nach links, Druckerniedrigung eine solche nach rechts bewirken muß. (Übrigens ist dieses früher herrschende Verfahren durch die Gewinnung von Luftsauerstoff mittels Fraktionierung flüssiger Luft nach LINDE praktisch gänzlich verdrängt worden.)

Die Gleichgewichtsverhältnisse lassen sich an der Hand der folgenden Tabelle (nach H. LE CHATELIER[732]) übersehen.

Dissoziationsdruck des Bariumperoxyds.

Temperatur C°	p mm Hg	Temperatur C°	p mm Hg
525	20	735	260
555	25	750	340
650	65	775	510
670	80	785	620
720	210	790	670

Für Luft von Atmosphärendruck, also einen Sauerstoffdruck von 160 mm, läßt sich daraus eine „Dissoziationstemperatur" von etwa 710° ableiten. Oberhalb dieser Temperatur zerfällt BaO_2 an der Luft, unterhalb bildet es sich aus BaO.

Eine kleine Menge Feuchtigkeit ist für rasche Gleichgewichtseinstellung günstig, ja notwendig. Zu hohe Wassermengen stören dagegen das Phänomen, indem sie die Konstanz des Dissoziationsdruckes beseitigen. Die günstige Wirkung kleiner Mengen von Wasser beruht nach LE CHATELIER auf der Bildung einer geringen Quantität Schmelze von $Ba(OH)_2$, die sowohl BaO_2 als auch BaO in gewissem Grade auflöst. Wenn neben einer solchen für beide Stoffe gesättigten Lösung festes Oxyd und Peroxyd vorhanden ist, bleibt der Druck konstant. Das ist in den mittleren Reaktionsstadien der Fall, und solchen entstammen die Werte der obigen Tabelle. Die Schmelze soll die kapillaren Räume der festen Stoffe ausfüllen, selbst mit dem Sauerstoff rasch reagieren und sich mit den festen Stoffen schnell immer wieder ins Lösungsgleichgewicht setzen. Das würde ihre günstige Wirkung allerdings ausreichend erklären. Wir haben dann, streng genommen, hier wieder ein Dreistoffsystem (mit Wasser), jedoch von keinem höheren Freiheitsgrade wegen Vorhandenseins einer vierten (flüssigen) Phase. Ein analoger Fall hat uns schon beim Calciumcarbonat beschäftigt.

Das Gleichgewicht der Mennige, Pb_3O_4, ist gleichfalls von H. LE CHATELIER[733] gemessen worden.

Er fand folgende Werte:

Dissoziationsspannung der Mennige.

Temperatur C°	p mm Hg
445	5
500	60
555	183
636	763
830 (Schmelzpunkt der Bleiglätte)	ca. 30 Atm. (Extrapolation).

[732] Compt. rend. *115*, 655 (1892). — [733] Bull. [3] *17*, 791 (1897.)

Für einen Dissoziationsdruck gleich dem Partialdrucke des Luftsauerstoffs ergibt sich etwa 550°. Die rascheste Oxydation der Bleiglätte an der Luft erfolgt trotzdem erst bei etwa 500°, also nahe an der Gleichgewichtstemperatur. Es kommt eben nicht nur auf die Entfernung vom Gleichgewichte an, sondern auch auf sonstige, die Reaktionsgeschwindigkeit mitbedingende Faktoren (vgl. Umwandlung des weißen Phosphors in roten!).

Für den Schmelzpunkt der Glätte ergibt sich durch rechnerische Extrapolation ein Druck von etwa 30 Atmosphären, also ein so hoher Druck, daß an die Bildung von Mennige aus Glätte bei dieser Temperatur an freier Luft nicht zu denken ist. Gleichwohl nimmt flüssige Glätte größere Mengen Sauerstoff auf, läßt sie jedoch beim Erstarren unter Aufschäumen oder „Spratzen" wieder entweichen. Dieser Vorgang ist so zu verstehen, daß der Sauerstoff tatsächlich unter Bildung von Mennige aufgelöst wird. Das ist ja im flüssigen System möglich, weil die Mennige in Form einer verdünnten, ungesättigten Lösung natürlich einen viel kleineren Dissoziationsdruck haben muß, als in reinem Zustande. Das „Spratzen" kommt dann so zustande, daß beim Erstarren sich durch die Ausscheidung fester Glätte die Lösung an Mennige anreichert, wodurch dann der Dissoziationsdruck der gelösten Mennige über den Partialdruck des Luftsauerstoffs ansteigt. Glätte und Mennige müssen also im festen Zustande nicht oder doch nur in beschränktem Umfange mischbar sein. Es ist mithin nicht notwendig, die heftige Sauerstoffentwicklung der an der Luft geschmolzenen Glätte beim Erstarren auf die Ausscheidung fester Mennige (nach Le Chatelier) zurückzuführen. Im übrigen würde letzterer Vorgang natürlich erst recht den gleichen Erfolg haben.

Es darf wohl als sehr wahrscheinlich gelten, daß das „Spratzen" des Silbers auf dem gleichen Vorgange beruht wie die analoge Erscheinung bei der Glätte (Zerfall der Lösung von Silberoxyd in Metall bei der Konzentrierung durch Ausfrieren).

Für ähnliche Dissoziationserscheinungen wie bei den Oxyden zeigen sich auch bei Wasserstoffverbindungen von Metallen, den Hydriden, Andeutungen.[734]

Eine technisch wichtige Verwendung findet ein freilich erst bei sehr hohen Temperaturen merklicher Dissoziationsprozeß, nämlich der des Siliciumcarbids (Carborundums):

$$SiC \rightleftarrows C + Si_{\text{Dampf.}}$$

Auf dieser Zerlegung des Carborundums beruht die Gewinnung künstlichen Graphits.[735] In den heißesten Zonen der Carborundumöfen finden sich Pseudomorphosen von Graphit nach Carborundumkristallen, entstanden durch thermische Spaltung des Carbids in Kohlenstoff und Silicium. Letzteres als der flüchtigste Stoff verdampft und diffundiert als Dampf weg. Durch geeignete Versuchsanordnung kann für die Zwecke der Technik die Reaktion vornehmlich in der Richtung auf die Graphitbildung gelenkt werden.

Von genauer untersuchten Beispielen sei noch das Kupferbromid genannt, das gemäß der Gleichung

---

[734] W. Muthmann und E. Baur, Ann. *325*, 281 (1902). Hier, bei Lanthan- und Cerhydrid, LaH_3 und CeH_3, liegen die Verhältnisse aber nicht so klar und einfach.

[735] F. A. J. Fitz-Gerald, Künstlicher Graphit (Monogr. über angew. Elektrochem., Bd. XV, Halle, Knapp, 1904).

$$2\,CuBr_2 \rightleftarrows 2\,CuBr + Br_2$$

sich in Bromür und Brom spaltet.[736]

Bei etwa 287° erreicht, wie durch rechnerische Extrapolation über ein nur kleines Intervall gefunden wurde, der Druck des Broms den Wert von 760 mm Hg.

Ergebnisse, welche an die hinsichtlich der Spaltung der Carbonate gewonnenen erinnern, lieferte die Untersuchung des Dissoziationsgleichgewichtes bei Hydroxyden z. B. nach Art des folgenden:

$$Ba(OH)_2 \rightleftarrows BaO + H_2O.$$

Die folgende Tabelle läßt die betreffenden Verhältnisse[737] übersehen.

Dissoziationstemperaturen von Hydroxyden.

p mm Hg	Temperatur (C°)				
	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	LiOH
9,2	35	369	452	630	561
17,4	44	389	488	670	594
31,5	53	408	524	710	628
55	63	428	561	749	662
92	74	448	597	789	700
149	86	468	634	829	740
234	100	488	670	870	782
355	118	507	706	910	826
526	147	527	742	951	875
760	—	547	778	998	924

Es sind immer die zu gleicher Dissoziationsspannung gehörigen Temperaturen in einer Horizontalreihe angeordnet. Wir erkennen sogleich dieselbe Reihenfolge und denselben Sinn der Änderung wie bei der Spaltung der Carbonate (S. 676).

Zu den bestbekannten Fällen hierher gehöriger heterogener Gleichgewichte zählen die Dissoziationserscheinungen der Ammoniakate. Sie sind zuerst von F. Isambert[738] genauer studiert worden, der feststellen konnte, daß jede der Verbindungen, welche Ammoniakgas mit festen Metallhaloiden (auch gewissen Sulfaten) bildet, einen bestimmten, von der Temperatur abhängigen Dissoziationsdruck besitzt. Existieren mehrere Ammoniakate desselben Salzes, so besteht für jedes von ihnen ein besonderer, individueller Gleichgewichtszustand. Die Ergebnisse sind bei den Ammoniakaten des Chlorsilbers von A. Horstmann[739] nachgeprüft und vollkommen bestätigt worden.

Die Verbindung $AgCl \cdot 3NH_3$ zerfällt nach der Gleichung

$$2\,(AgCl \cdot 3\,NH_3) \rightleftarrows 2\,AgCl \cdot 3\,NH_3 + 3\,NH_3,$$

gibt also dabei nur die Hälfte ihres Ammoniaks ab. Der Dissoziations-

[736] C. G. Jackson, J. Chem. Soc. *99*, 1066 (1911).

[737] J. Johnston, Z. physik. Chem. *62*, 330 (1908); *65*, 737 (1909).

[738] Compt. rend. *66*, 1259 (1868); *70*, 456 (1870); *86*, 968 (1878). Ausführlich in der Dissertation von F. Isambert (Thèses présentées etc., Paris, Gauthier-Villars 1868), die jedoch völlig vergriffen ist, ferner in Ann. scientif. de l'École Supér. Normale [1] *5*, 129 (1868). Diesen letzteren Literaturnachweis verdanke ich der Freundlichkeit von H. Le Chatelier

[739] Ber. *9*, 749 (1876).

druck erreicht schon bei 19° eine Atmosphäre. Bei der gleichen Temperatur beträgt der des Produktes $2AgCl \cdot 3NH_3$ erst 49,6 mm. Es ist also klar, daß freies Chlorsilber, das bei der Spaltung der zweiten Verbindung nach:

$$2\,AgCl \cdot 3\,NH_3 \rightleftarrows 2\,AgCl + 3\,NH_3$$

entsteht, als feste Phase nicht auftreten kann, solange $AgCl \cdot 3NH_3$ in festem Zustande zugegen ist. Denkbar wäre das nur, wenn sich die Druckkurven der beiden Ammoniakate bei irgendeiner Temperatur schnitten, was nicht anzunehmen ist.

Die Ammoniakatgleichgewichte sind noch mehrfach[740] untersucht worden, zuletzt in umfangreichster Weise von F. Ephraim.[741] Auf die Wiedergabe des umfangreichen Zahlenmaterials soll hier verzichtet werden. Es zeigt sich ein Zusammenhang zwischen der Stabilität der Verbindungen (gemessen durch die zu einem bestimmten Gleichgewichtsdruck gehörige Temperatur) und gewissen Eigenschaften des das Ammoniak addierenden Salzes. Als das Maßgebende wurde das Atomvolum des Metalls erkannt, von dem sich das Salz ableitet.

Als letztes Beispiel betrachten wir den Zerfall des Natriumbicarbonats in Carbonat und Kohlensäure. Er erfolgt nach dem Schema

$$2\,NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + H_2CO_3.$$

Die Gasphase, die sich über dem Gemisch von Bicarbonat und Carbonat im Gleichgewichte vorfindet und bei gegebener Temperatur einen bestimmten Druck zeigt, ist nun nicht dampfförmige Kohlensäure, wie in obiger Gleichung angegeben, sondern ein stöchiometrisches Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserdampf. Es erfolgt nämlich die weitere Reaktion

$$H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O,$$

und zwar im Dampfe praktisch vollständig von links nach rechts (während in verdünnter, wässeriger Lösung merkliche Mengen von Kohlensäure existieren; die reine Verbindung ist anderseits unbekannt, in flüssigem Zustande auch nicht zu erwarten). Somit ist eigentlich nicht die Kohlensäure Gleichgewichtsbestandteil, sondern es sind das deren Zerfallsprodukte. Unser System hat also tatsächlich drei Komponenten, Na_2CO_3, CO_2 und H_2O, und müßte daher bei drei Phasen zwei Freiheitsgrade zeigen. Daß nur einer in Erscheinung tritt, beruht hier wieder auf der Äquivalenz der beiden letzten Bestandteile, die dadurch jeder einzeln den Charakter unabhängiger Bestandteile verlieren und nur zusammen als ein Bestandteil zu rechnen sind; die erstgenannte Reaktionsgleichung hat also formal eine gewisse Berechtigung. Wird dagegen ein Überschuß einer der beiden gasförmigen Komponenten angewandt, so gehören zu jeder Temperatur nicht nur ein bestimmter Druck, sondern sehr verschiedene Drucke, von denen jeder dann eine[742] ganz bestimmte Zusammensetzung der Gasphase bedingt. Die Gleichgewichtsdrucke für reines Bicarbonat (Abwesenheit von überschüssigem Wasser oder Kohlendioxyd) sind[743]:

---

[740] Vgl. z. B. B. B. Kuriloff, Z. anorg. Chem. *15*, 344 (1897) (Ref.).

[741] Ber. *45*, 1322 (1912); Z. physik. Chem. *81*, 513 (1913); dort auch weitere Literatur.

[742] Streng genommen, zwei. Denn wegen der Gleichheit der Molekelzahlen haben gleiche Überschüsse von beiden Komponenten denselben Einfluß auf die Gleichgewichtslage.

[743] R. M Caven und H. J. S. Sand, J. Chem. Soc. *99*, 1359 (1911).

Dissoziationsgleichgewicht von Natriumbicarbonat.

Temperatur (C°)	p mm Hg
30	6,2
50	30,0
70	120,4
90	414,3
100	731,1
110	1252,6

Atmosphärendruck wird also wenig über 100° erreicht.

Aus diesen Daten lassen sich nun weiterhin Schlüsse auf das Verhalten von Natriumbicarbonat an der Luft ziehen. Es ist bekannt, daß dieses Salz an freier Luft nicht beständig ist, sondern fortwährend Kohlendioxyd und Wasser verliert und sich dabei in Carbonat umwandelt. So enthalten denn alle käuflichen Präparate stets wechselnde Mengen von Carbonat. Das ist auch ganz erklärlich. Wir haben ja, wenn wir z. B. die Temperatur von 30° nehmen, einen CO_2- und H_2O-Partialdruck von je 3,1 mm Hg. Es ist also, da

$$\frac{[Na_2CO_3] \cdot [CO_2] \cdot [H_2O]}{[NaHCO_3]^2} = K$$

und, weil $[Na_2CO_3]$ und $[NaHCO_3]$ konstant sind,

$$[CO_2] \cdot [H_2O] = K'$$

ist, hier $K'' = K' \cdot (760\,RT)^2 = (3,1)^2 = 9,6$ $\left(\text{(Konzentration} = \frac{p}{760\,RT}\right)$.

Es wird also bei 30° stets Zerfall des Bicarbonats erfolgen müssen, wenn das Produkt $p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}$ in der Atmosphäre $< 9,6$ ist. Der Zerfall tritt daher unter allen Umständen in ganz trockner und in ganz CO_2-freier Luft ein, da dann $p_{CO_2} \cdot p_{H_2O} = 0$.

In „gewöhnlicher" Luft von rund 0,04 Vol. % CO_2 und unter Atmosphärendruck ist $p_{CO_2} = 0,3$ mm. Wenn der Zerfall ausbleiben soll, müßte daher p_{H_2O} 32 mm betragen. Das ist fast genau Sättigungskonzentration (31,5 mm bei 30°). Es tritt hier aber eine Komplikation ein, da bei Wasserdampfpartialdrucken über etwa 8 mm statt Na_2CO_3 das Hydrat $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ die zweite feste Phase bildet[744], so daß das Reaktionsschema übergeht in

$$2\,NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 \cdot H_2O + CO_2.$$

Der Gegenwart einer anderen zweiten festen Phase entspricht dann auch ein anderer Wert der Gleichgewichtskonstante, und wir können daher die oben mitgeteilten Gleichgewichtsbeziehungen nicht mehr anwenden.

Es läßt sich nur soviel sagen, daß bei Wasserdampfpartialdrucken unter 8 mm in atmosphärischer Luft gewöhnlichen Drucks das Produkt $p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}$ kleiner bleibt als 9,6, unter diesen Bedingungen Bicarbonat bei 30° mithin zerfallen muß.

353. Fortsetzung der Beispiele. Eine feste und zwei flüssige Phasen. Von Gleichgewichten zwischen einer festen Verbindung und zwei

[744] R. M. Caven und H. J. S. Sand, J. Chem. Soc. *99*, 1359 (1911).

durch Schmelzung aus ihr entstehenden Flüssigkeiten ist schon gelegentlich die Rede gewesen. Es war das bei der Besprechung der „Gashydrate" (S. 665).

Das Hydrat[745] $SO_2 \cdot 7H_2O$ gibt bei der Schmelzung zwei flüssige Phasen, die gesättigte Lösung von Wasser in Schwefeldioxyd und die von Schwefeldioxyd in Wasser. Ursache dieses besonderen Verhaltens ist die begrenzte Mischbarkeit von flüssigem Schwefeldioxyd mit Wasser. Will man ein Dreiphasensystem erhalten, so muß man die Dampfbildung durch Anwendung eines Mindestdruckes, des identischen Druckes jener beiden gesättigten Lösungen, verhindern.

Das Dreiphasensystem aus $SO_2 \cdot 7H_2O$ und den beiden Schmelzprodukten erfordert einen Mindestdruck von 177 cm Hg bei 12,1°. Das chemische Gleichgewicht in den flüssigen Phasen ist unbekannt. Bei Druckerhöhung ändert sich die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen. Bei 225 Atmosphären ist die Gleichgewichtstemperatur 17,1°.

Ähnliche Verhältnisse zeigen andere Gashydrate. Bei Chlor und Wasser ist z. B. der Mindestdruck 6 Atmosphären, die Gleichgewichtstemperatur 28,7°.

Über die Lage der chemischen Gleichgewichte ist nirgends etwas bekannt.

354. Fortsetzung der Beispiele. Eine flüssige und zwei feste Phasen. Dieser Fall hat uns bereits mehrfach beschäftigt. Er liegt immer dann vor, wenn ein binäres Gemisch sich im eutektischen Punkte befindet. Es genügt wohl, auf die schon erörterten Beispiele beim System Eisenchlorid—Wasser und Natriumsulfat—Wasser hinzuweisen. Auch hier ist natürlich ein gewisser Mindestdruck (gleich dem Dampfdruck des Systems) anzuwenden, wenn die Gasphase ausgeschlossen werden soll, und überall bekommt man dann entsprechend der Phasenregel eine Veränderlichkeit der Gleichgewichtstemperatur mit dem Druck. Auch hier ist die Gleichgewichtslage noch unbekannt. In einem weiteren hierher gehörigen Falle, beim System Triphenylmethan—Benzol[746], ist aus der starken Abflachung des Schmelzkurvenmaximums auf weitgehende Dissoziation der Verbindung $CH(C_6H_5)_3 \cdot C_6H_6$ in der Schmelze zu schließen.

355. Zweite Ordnung, vierte Unterordnung der chemischen Gleichgewichte. Vierfache Punkte. Über diese Art von Gleichgewichten ist nur wenig zu sagen. Sie sind nur unter je einer ganz bestimmten Bedingung des Drucks, der Temperatur und der Phasenzusammensetzung existenzfähig (vierfacher Punkt). Die Lage ist natürlich von der Art der Phasen abhängig. So bestehen z. B. im System Schwefeldioxyd—Wasser die Phasen (Roozeboom, s. oben): $SO_2 \cdot 7H_2O$ (fest), Lösung von H_2O in SO_2 (flüssig); Lösung von SO_2 in H_2O (flüssig) und Dampf (SO_2 und H_2O) bei 12,1° und 177 cm Druck nebeneinander, wobei die Zusammensetzung jeder der flüssigen Phasen festgelegt ist, während ein zweiter Quadrupelpunkt zwischen den Phasen

---

[745] H. W. B. Roozeboom, Z. physik. Chem. *2*, 449 (1888).
[746] B. Kurilоff, Z. physik. Chem. *23*, 547 (1897).

$SO_2 \cdot 7\,H_2O$ (fest), H_2O (fest), Lösung von SO_2 in Wasser (flüssig) und Dampf (SO_2 und H_2O) bei $-2{,}6^0$ und 21,1 cm Druck

vorhanden ist.

Auch das Gleichgewicht zwischen Glaubersalz, Natriumsulfat, Lösung und Dampf gehört hierher.

Noch höhere Unterordnungen als die vierte sind bei Zweistoffsystemen nicht möglich, weil dann nach der Phasengleichung

$$F = B - P + 2$$

die Zahl der Freiheiten negativ werden würde, was keinen Sinn gibt.

356. Dritte Ordnung der chemischen Gleichgewichte. Allgemeines. Für Dreistoffsysteme sieht die Phasenlehre nach der Gleichung

$$F = B - P + 2$$

eine Anzahl von Freiheiten an, die gleich 5 vermindert um die Zahl der Phasen ist.

Invariante Systeme ($F = 0$) werden also nur in fünffachen Punkten (Quintupelpunkten) vorhanden sein. Die außer dem Dampf dabei noch auftretenden vier Phasen lassen sich in verschiedener Weise aus fest und flüssig zusammensetzen.

Schon bei vier Phasen kann man über eine Freiheit beliebig verfügen usw.

Im Einphasengleichgewicht sind also vier Freiheiten vorhanden. Als zwei davon sind Temperatur und Druck zu rechnen. So bleibt dann noch freie Verfügung über die Zusammensetzung hinsichtlich zweier Bestandteile. Bezüglich des dritten ist sie dadurch dann zwangsweise definiert. Die in den folgenden Kapiteln zu besprechenden Beispiele sind nun nicht sämtlich ganz gleichwertig. Es besteht ein Unterschied, je nachdem, ob alle Bestandteile wirklich Reaktionsteilnehmer sind, oder ob einer davon keine aktive Rolle spielt. Beispiele der letztgenannten Art kommen dadurch zustande, daß zu einem Zweistoffsystem noch ein indifferentes Lösungsmittel tritt. Seine Gegenwart ermöglicht Variationen der Konzentration, die sonst nicht ausführbar wären, erhöht mithin den Freiheitsgrad um Eins. Daher rührt die Notwendigkeit, solche Beispiele unter die dritte Ordnung einzureihen. Wenn man danach auch diese Art von Beispielen als eine besondere Kategorie der ternären Gleichgewichte (etwa als „äußerlich" ternäre) behandeln könnte, zumal da die Konzentration des Lösungsmittels, wenigstens für verdünnte Lösungen, nicht veränderlich ist, so bleibt doch anderseits zu bedenken, daß die Gegenwart auch sogenannter indifferenter Lösungsmittel für die Gleichgewichtslage sehr entscheidend sein kann. Wir haben einen für diese Rolle des Lösungsmittels typischen Fall schon früher (s. S. 580) kennen gelernt.

Es erscheint darum zweckmäßig, auf diese feinere Unterscheidung zu verzichten und die ternären Systeme aller Arten zusammen zu behandeln.

357. Beispiele der dritten Ordnung, ersten Unterordnung der Gleichgewichte: drei Bestandteile in einer Phase. Gasförmige Systeme. Das Wassergasgleichgewicht. Unter Wassergas versteht man ein Gasgemisch, das durch die Einwirkung von Wasserdampf auf

glühenden Koks oder Anthrazit gewonnen wird. Es findet als Heizmaterial in der Technik die umfangreichste Anwendung. Je nach der Art seiner Erzeugung und dem Grade seiner Reinheit bzw. Vermengung mit indifferenten Gasen führt es verschiedene Bezeichnungen (Blauwassergas, Sauggas, Dowsongas, Mischgas, Kraftgas). Im Prinzip handelt es sich aber bei der Herstellung überall um denselben chemischen Prozeß, der sich durch die Formel

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

ausdrücken läßt.

Die Bestandteile des Wassergases, auf denen seine Verwendung als Heizmaterial beruht, sind also Kohlenoxyd und Wasserstoff. In dem vom glühenden Kohlenstoff getrennten Gasgemisch besteht das Gleichgewicht

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2.$$

Es ist uns ja bekannt, daß beim Erhitzen von Wasserdampf neben Wasserstoff Sauerstoff entsteht. Dieser gibt aber mit glühendem Kohlenstoff nicht reines Kohlenoxyd, selbst wenn der Kohlenstoff im Überschusse vorhanden ist, sondern stets auch zugleich Kohlendioxyd, das sich, wie uns bekannt, in reinem Zustande an glühendem Kohlenstoff z. T. in Kohlendioxyd und Kohle spaltet. Ob wir eine direkte Reaktion des Wasserdampfes mit dem Kohlenstoff nach den Gleichungen

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

und

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$$

einführen oder eine indirekte Reaktion des Kohlenstoffs mit dem durch thermische Spaltung des Wassers entstehenden Sauerstoff, oder ob weiterhin, wie das in der Praxis der Fall ist, im Reaktionsgemisch sich von vornherein Sauerstoff mit vorfindet, ist für das Endresultat gleichgültig. Unter allen Umständen stellt sich schließlich ein Zustand ein, der eine gleichzeitige Erfüllung aller hier in Frage kommenden Gleichgewichtsbeziehungen einschließt.

Da das Glühen des Kohlenstoffs durch Überleiten von Wasserdampf nicht unterhalten wird (die Wassergasbildung verläuft endothermisch), so muß zu seiner Belebung entweder abwechselnd Luft und Wasserdampf oder dauernd ein geeignetes Gemisch beider eingeblasen werden. Die erstere Methode liefert das reinere, eigentliche Wassergas, die letztere das viel Luftstickstoff enthaltende Dowson- oder Mischgas.

Je höher die Temperatur, desto mehr waltet unter den Verbrennungsprodukten des Kohlenstoffs das Kohlenoxyd vor, desto größer ist auch das Verhältnis $\frac{[H_2]}{[H_2O]}$.

Das hier zugrunde liegende Gasgleichgewicht ist schon vor längerer Zeit von R. Bunsen, dann von A. Horstmann untersucht worden.[747] Es handelte sich dabei um den Versuch einer Klarlegung der relativen Affinität von Wasserstoff und Kohlenstoff (bzw. Kohlenoxyd) zum Sauerstoff. Wie man sieht, kann man das Gleichgewicht ja auch von diesem Gesichtspunkte aus als das Ergebnis der Konkurrenz des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds um den Sauerstoff auffassen. Die Natur des Gleich-

[747] Die ältere Literatur ist vollständig in den leicht zugänglichen neueren Abhandlungen, die weiter unten zitiert werden, aufgeführt. Es erübrigt sich daher wohl ihre ausführliche Angabe an dieser Stelle.

gewichtes und der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstante ist durch eine Reihe wichtiger Arbeiten, in neuerer Zeit insbesondere von O. Hahn[748] und von F. Haber (und seinen Mitarbeitern)[749], festgestellt worden. Nach dem oben mitgeteilten Reaktionsschema erhalten wir durch Subtraktion der Gleichungen

$$\begin{aligned} \text{II.}\quad & C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 \\ \text{I.}\quad & C + H_2O = CO + H_2 \\ \hline \text{II—I.}\quad & H_2O + CO = CO_2 + H_2\ . \end{aligned}$$

Diese Reaktion ist umkehrbar und führt zu dem eigentlichen Wassergasgleichgewicht $H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2$.

Für dieses gilt:

$$\frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = K.$$

Da die Reaktion ohne Änderung der Molzahl verläuft, das Gleichgewicht mithin vom Druck unabhängig ist, kann man statt der Konzentrationen auch ohne weiteres die Partialdrucke der Reaktionsteilnehmer oder ihre Molprozente (= Volumprozente) im Gemisch setzen.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes ist aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen.

Wassergasgleichgewicht bei 986°.

Ausgangsmischung (Volumprozente)				Gleichgewichtsmischung (Volumprozente)				Konstante $\frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$	
CO_2	H_2	CO	H_2O	CO_2	H_2	CO	H_2O		
10,1	89,9	—	—	0,68	80,52	9,40	9,40	1,61	Mittel: 1,58
30,1	69,9	—	—	7,16	46,92	22,86	22,96	1,57	
49,1	50,9	—	—	21,23	22,95	27,91	27,91	1,60	
60,9	39,1	—	—	34,44	12,68	26,44	26,44	1,60	
70,3	29,7	—	—	47,50	6,86	22,82	22,82	1,60	
—	—	x	100-x*)	22,01	21,93	21,41	34,65	1,54	
—	—	y	100-y*)	21,94	21,94	34,34	21,79	1,55	

*) Ohne nähere Angabe der Zusammensetzung des nur aus Kohlenoxyd und Wasserdampf bestehenden Ausgangsgemisches.

Die Ausgangsmischungen sind in weiten Grenzen variiert worden, indem teils von einem Gemisch aus Kohlendioxyd und Wasserstoff teils von einem solchen aus Kohlenoxyd und Wasserdampf ausgegangen wurde; das Gleichgewicht ist also von beiden Seiten her erreicht worden.

Die Konstanz des Quotienten $\frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$ ist sehr befriedigend; die größten Abweichungen vom Mittelwerte betragen noch nicht ganz 3%.

Daß die Konzentrationen von CO und H_2O in den ersten fünf Versuchen und die von CO_2 und H_2 in den letzten beiden gleich sind, ist die Folge davon, daß nur Mischungen von je zwei Gasen angewandt wurden. Es müssen ja offenbar bei der Reaktion

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

[748] Z. physik. Chem. *42*, 705 (1903); *44*, 513 (1903); *48*, 735 (1904).

[749] Z. anorg. Chem. *38*, 5 (1904); Z. f. Elektrochem. *14*, 571 (1908); Z. physik. Chem. *68*, 726 (1910).

gleiche Volumina der Reaktionsprodukte entstehen, und wenn von Anfang an kein CO zugegen war, so ist im Gleichgewichte natürlich $[CO] = [H_2O]$. Dasselbe gilt sinngemäß für die umgekehrte Reaktion.

Auf Grund der Kenntnis des Wertes von K können wir jetzt die Frage beantworten, welches die Zusammensetzung des „idealen" Wassergases sein würde. Die in der Technik angewandte mittlere Reaktionstemperatur dürfte um 900° liegen, und ein ideales Wassergas würde man erhalten, wenn man reinen Wasserdampf bei konstant erhaltener Temperatur auf glühenden Kohlenstoff einwirken lassen könnte. In Wirklichkeit sinkt ja, wie schon erwähnt, die Temperatur infolge der negativen Reaktionswärme, was zu intermittierendem Betrieb oder zur Beimischung von Luft nötigt.

Nehmen wir an, es hätte sich durch Einwirkung reinen Wasserdampfes auf Kohlenstoff bei etwa 900° ein Gleichgewichtsgemisch gebildet. Dann muß die Bedingung erfüllt sein[750]:

$$\frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = 1{,}3.$$

Wir berücksichtigen, daß sich CO und CO_2 aus H_2O und C nach den folgenden Gleichungen bilden[750a]:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$
$$\text{und } C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2 \text{ bzw. } CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2.$$

Das bedeutet, daß im Gemisch $[H_2] = [CO] + 2[CO_2]$ sein muß. Bezeichnen wir $[CO]$ mit x und $[CO_2]$ mit y, so erhalten wir:

$$\frac{x \cdot [H_2O]}{y(x + 2y)} = 1{,}3.$$

Da ferner, wenn wir die Menge 1 für das Gesamtgemisch ins Auge fassen,

$$[H_2O] = 1 - [CO] - [CO_2] - [H_2],$$
$$= 1 - x - y - (x + 2y), = 1 - 2x - 3y \text{ ist,}$$

so erhalten wir schließlich die Gleichung

$$\frac{x(1 - 2x - 3y)}{y(x + 2y)} = 1{,}3.$$

Um die Zusammensetzung des Gasgemisches finden zu können, brauchen wir also noch eine Beziehung, die uns über das Verhältnis von y und x Aufschluß gibt. Diese liefert uns das oben (S. 618) besprochene Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und seinen beiden Oxyden, das ja hier, in Gegenwart überschüssigen Kohlenstoffs, ebenfalls erfüllt sein muß. Interpolieren wir z. B. aus den BOUDOUARD'schen Werten das Verhältnis $\frac{[CO_2]}{[CO]}$ für 900°, so finden wir rund $\frac{5}{95}$ oder $\frac{1}{19}$. Es macht für unseren Zweck wenig aus, ob dieses Verhältnis genau richtig ist. Wäre es ein wenig kleiner oder größer, so würde dieser Unterschied, der allerdings für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zwischen dem Kohlenstoff und seinen Oxyden von einschneidender Bedeutung wäre, in unserem

---

[750] Den Wert 1,3 hat K ungefähr bei 900° (s. weiter unten).

[750a] Ob der Prozeß direkt so verläuft oder auf dem Umwege über den durch Wasserspaltung entstehenden Sauerstoff, ist hier nebensächlich, da nur die stöchiometrischen Verhältnisse gefunden werden sollen.

Ergebnis hier kaum zum Ausdruck kommen. Wir finden nun also, daß $y = \frac{x}{19}$ wird, und erhalten dann:

$$\frac{x\left(1-2x-\frac{3x}{19}\right)}{\frac{x}{19}\left(x+\frac{2x}{19}\right)} = 1{,}3 \text{ und } x = 0{,}45, \text{ daraus weiterhin}$$

$y = 0{,}02$.

Die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches ist mithin:

$$45\,\%\ CO;\ 2\,\%\ CO_2;\ 49\,\%\ H_2;\ 4\,\%\ H_2O.$$

Es ist interessant, zu sehen, wie sich dazu das in der Technik erzielte Ergebnis verhält. Nach H. Ost[751] hat das Wassergas praktisch die Zusammensetzung:

$$45-41\,\%\ CO;\ 2-6\,\%\ CO_2;\ 45-51\,\%\ H_2.$$

Den Rest bilden ein wenig Methan ($< 1\,\%$) und Stickstoff, von den Anheizungsperioden (mit Luft) stammend. Die Hauptmenge des Wasserdampfes ist natürlich durch Kondensation ausgeschieden.

Die Übereinstimmung ist so gut, wie nur zu erwarten. Man sieht also, daß die Bedingungen unserer Rechnung im großen und ganzen auf die Verhältnisse der Technik zutreffen. Jedenfalls ist ein reines Gemisch von $CO + H_2$ nicht zu erzielen, auch, außer bei sehr hohen Temperaturen, nicht zu erwarten, und dem entspricht auch ein geringes Überwiegen des Wasserstoffs über das Kohlenoxyd.

Wie Haber (l. c. Fußnote 749) nachgewiesen hat, spielt das Wassergasgleichgewicht eine wichtige Rolle bei der Verbrennung des Leuchtgases in der Flamme des Bunsenbrenners. Der grünblaue Innenkegel der entleuchteten Bunsenflamme ist der geometrische Ort derjenigen Stellen, an denen die Explosionsgeschwindigkeit des Luft-Leuchtgas-Gemisches gleich der Ausströmungsgeschwindigkeit ist. Verlangsamt man letztere, so schreitet die Explosion fort und führt zu der bekannten Erscheinung des „Zurückschlagens" der Flamme. Produkt der Explosion am grünblauen Innenkegel ist nun, da die zugeführte Luft zur völligen Verbrennung des Leuchtgases nicht ausreicht, ein Wassergasgemisch, dessen Gleichgewichtslage weiterhin praktisch unverändert bleibt; denn die Temperaturerniedrigung im Gasgemisch beim Weiterströmen kann in der zur Verfügung stehenden kurzen Zeit keine erhebliche Verschiebung bedingen, zumal da die Temperaturveränderlichkeit der Gleichgewichtskonstante nicht sehr groß ist. Bei der Berührung mit der Außenluft verbrennt dann das Wassergas in dem nichtleuchtenden äußeren Mantel zu Kohlendioxyd und Wasser. Die Verdünnung mit Luftstickstoff ändert die Gleichgewichtslage nicht an sich (Unabhängigkeit vom Druck und daher auch von der Verdünnung), sondern nur indirekt durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur.

Die Gleichgewichtskonstante des Wassergases hat bei anderen Temperaturen folgende Werte:

Temp.	786°	886°	1086°
K	0,81	1,2	2,0

gegen rund 1,6 bei 986°.

[751] Chemische Technologie, 7. Aufl. (Jänecke, Hannover 1911), S. 30.

Es entsteht nun die Frage, welches die unabhängigen Bestandteile des Wassergasgleichgewichtes sind. Dabei ergibt sich die Schwierigkeit, daß, wie man auch die Wahl trifft, doch niemals alle sich auch in merklichen Konzentrationen im Gemisch vorfinden. Man könnte Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff als Bestandteile nehmen, wenn man bei der Zusammensetzung der am Gleichgewichte teilnehmenden Stoffe negativ zu rechnende Bestandteile[752] vermeiden will. Davon sind dann CO und H_2 im Gemisch wirklich in nachweisbarer Menge vorhanden, O_2 nicht, sondern nur in Gestalt seiner Verbindungen mit den beiden andern Bestandteilen. Man kann aber auch C, H_2 und O_2 wählen, so daß CO und CO_2, beide neben H_2O, als Komponentenverbindungen auftreten, und die einzige in merklichem Umfange frei vorkommende Komponente H_2 ist. Dadurch gewinnen wir aber den Vorteil, daß wir das Gleichgewicht in Gegenwart von Kohlenstoff (Wassergasbildung) ohne weiteres als Sonderfall mit einem Bestandteil als fester Phase ansehen können, ohne, wie es bei anderweitiger Wahl der Bestandteile der Fall wäre, C als Komponentenverbindung mit einem negativen Bestandteil darstellen zu müssen. Daß einzelne Bestandteile gelegentlich in der einen oder andern Phase nur in verschwindend kleinen Konzentrationen frei vorkommen, also praktisch ausschließlich in Form von Verbindungen, ist uns ja nichts Neues mehr. Wir dürfen also das Wassergasgleichgewicht als Ergebnis des Wettbewerbes von Kohlenstoff und Wasserstoff um den Sauerstoff auffassen.

Das Wassergas ist zweifellos das wichtigste Beispiel ternärer Gasgleichgewichte. In dieser Hinsicht wird es von einem weiteren, ebenfalls sehr interessanten Fall, dem Deakon-Gleichgewicht, nicht annähernd erreicht.

Das Deakon-Gas ist ein Gemisch von Cl_2, HCl, O_2 und H_2O, entstehend durch Einwirkung von Chlor auf Wasserdampf oder von Sauerstoff auf Chlorwasserstoff. Letztere beiden sind die Ausgangsstoffe für die Gewinnung von Chlor nach dem Deakon-Prozeß.

Daß dieses Verfahren erheblich an Bedeutung für die Technik eingebüßt hat, seit, wesentlich infolge der Gewinnung ungeheurer Mengen elektrolytisch dargestellten Chlors, dieses Element geradezu zu einer Plage des chemischen Marktes geworden ist[753], liegt auf der Hand. Das Deakon-Chlor eignet sich als verdünntes Gas (Gehalt an stickstoffreicher Luft als Folge der Gewinnung aus Chlorwasserstoff und Luft) zur Verflüssigung nicht und kommt darum für den Versand kaum in Frage (Chlorkalkversand lohnt nicht mehr), wird also in der Hauptsache im inneren Betriebe der erzeugenden Anlage selbst verwandt, insbesondere auf Chlorkalk verarbeitet.

Das Gleichgewicht

$$4\,HCl + O_2 \rightleftarrows 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$$

verschiebt sich bei Temperaturerhöhung von rechts nach links. Man ist also zur Erzielung einer guten Ausbeute auf relativ niedrige Temperaturen angewiesen. Damit die Reaktion bei diesen genügend rasch erfolgt, ist die Anwendung eines Katalysators erforderlich. Hierzu dient Kupferchlorid, das in feinverteilter, fester Form benützt werden muß. Sobald die Temperatur über seinen Schmelzpunkt (gegen 500°) steigt,

[752] Wählt man z. B. Wasser, Kohlenoxyd und Sauerstoff als Bestandteile, so wird H_2 als $H_2O - {}^1/_2 O_2$ aufzufassen sein; wählt man Wasser, Kohlenoxyd und Wasserstoff, so stellt sich CO_2 als $CO + H_2O - H_2$ dar.

[753] P. Askenasy, Z. f. Elektrochem. *17*, 675 (1911).

wird die Wirksamkeit des Katalysators durch die beim Schmelzen eintretende Oberflächenverkleinerung wesentlich verringert. Für die Durchführung der Reaktion bei solchen höheren Temperaturen hat sich Platinchlorid als geeigneter Katalysator erwiesen.

Eine genaue Untersuchung des Deakon-Gleichgewichtes verdanken wir G. LUNGE und E. MARMIER[754], G. N. LEWIS[755] und K. VOGEL VON FALCKENSTEIN.[756] Der letztere hat die Gleichgewichtseinstellung auch von beiden Seiten her durchgeführt.

Es ergab sich tatsächlich die vom Massenwirkungsgesetze geforderte Konstanz des Wertes

$$\frac{[Cl_2]^2 \cdot [H_2O]^2}{[HCl]^4 \cdot [O_2]}$$

oder vielmehr seines Logarithmus. Die Konstante selbst schwankt noch ziemlich stark, was im Hinblick auf die Potenzierung der Versuchsfehler nicht zu verwundern ist.

Drückt man die Konzentrationen statt in absolutem Maß in Volumprozenten des Gasgemisches (und zwar bei Atmosphärendruck) aus, so erhält man nicht K, sondern eine abgeleitete Konstante $K' = K \cdot K''$, wobei K'' einen durch die gewählte Bezeichnungsweise bedingten, den Versuchsdruck mit enthaltenden, unter den gleichen Versuchsbedingungen konstanten Faktor darstellt.

log K wird also = log K' — log K'', d. h. es ist von log K' stets ein konstanter Wert abzuziehen. Das Maß der Veränderlichkeit von K' bleibt dabei aber unberührt.

Bei 450° schwankte log K' bei der Einstellung des Gleichgewichtes von beiden Seiten her zwischen den (jedesmal aus mehreren Versuchen gewonnenen) Durchschnittswerten 1,31 und 1,48, K mithin um etwa 50% seines Wertes.

Bei 650° wurde log K' zu $-0{,}32$ bis $-0{,}46$ gefunden. K erscheint also bei 650° auf etwa $\frac{1}{60}$ seines Wertes bei 450° verringert. Daraus erhellt die der Ausbeute außerordentlich ungünstige Wirkung dieser Temperaturerhöhung.

358. Fortsetzung der Beispiele. Eine flüssige Phase. Das klassische Beispiel der ternären Flüssigkeitsgleichgewichte ist das Estergleichgewicht:

$$\text{Säure} + \text{Alkohol} \rightleftarrows \text{Ester} + \text{Wasser}.$$

Daß die Einwirkung von Säuren auf Alkohole zu einem Grenzzustande führt, der vor vollständiger Beendigung der Reaktion erreicht wird und identisch ist mit dem, der sich durch Zersetzung des betreffenden Esters mit Wasser unter vergleichbaren Versuchsbedingungen ergibt, ist zuerst von M. BERTHELOT und L. PÉAN DE SAINT-GILLES in einer Reihe grundlegender, umfangreicher Untersuchungen[757] festgestellt worden.

Die erfolgreiche Behandlung dieser Ergebnisse vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus verdanken wir J. H. VAN'T HOFF.[758]

[754] Z. angew. Chem. *10*, 105 (1897). — [755] J. Amer. Chem. Soc. *28*, 1380 (1906).
[756] Z. f. Elektrochem. *12*, 763 (1906); Z. physik. Chem. *59*, 313 (1907); *65*, 371 (1909).
[757] Ann. Chim. Phys. [3] *65*, 385 (1862); *66*, 5 (1862); *68*, 225 (1863).
[758] Ber. *10*, 669 (1877).

Bald darauf ergründete N. MENSCHUTKIN[759] den gesetzmäßigen Zusammenhang der Lage des Estergleichgewichts sowie der Geschwindigkeit der dazu führenden Reaktionen mit der Natur der in Reaktion tretenden Säuren und Alkohole.

Auf Grund einer Auswahl aus den Versuchsdaten von BERTHELOT und PÉAN DE SAINT-GILLES ist die folgende Tabelle aufgestellt worden.

Spaltungsgleichgewicht des Äthylacetats.

Gruppe	Nr.	Im Ausgangsgemisch Mole:				Umsatz %	Im Gleichgewichtsgemisch Mole:				$K = \frac{c \cdot d}{a \cdot b}$
		Säure (a_0)	Alkohol (b_0)	Ester (c_0)	Wasser (d_0)		Säure (a)	Alkohol (b)	Ester (c)	Wasser (d)	
	1	1	1	—	—	66,5	0,335	0,335	0,665	0,665	3,94
I.a	2	1	1,5	—	—	77,9	0,221	0.721	0,779	0,779	3,81
	3	1	2,0	—	—	82,8	0,172	1.172	0,828	0,828	2,42
	4	1	2,8	—	—	85,6	0,144	1,944	0,856	0,856	3.61
	5	1	3,0	—	—	88,2	0,118	2,118	0,882	0,882	3,11
	6	1	4,0	—	—	90,2	0,098	3,098	0,902	0,902	2,68
	7	1	5,4	—	—	92,0	0,080	4,480	0,920	0,920	2,36
	8	1	12,0	—	—	93,2	0,068	11,068	0,932	0,932	1,15
	9	1	19,0	—	—	95,0	0,050	18,050	0,950	0,950	0,99
	10	1	500,0	—	—	ca.100	ca. 0	ca. 499	ca. 1	ca. 1	?
II.	11	1	0,67	—	—	54,6	0,454	0,124	0,546	0,546	5,29
	12	1	0,50	—	—	42,9	0,571	0,071	0,429	0,429	4,54
	13	1	0,45	—	—	39,0	0,610	0,060	0,390	0,390	4,16
	14	1	0,20	—	—	19,3	0,807	0,007	0,193	0,193	6,59
	15	1,5	1	—	—	81,9	0,681	0,181	0,819	0,819	5,44
	16	2,0	1	—	—	85,8	1,142	0,142	0,858	0,858	4,54
	17	2,24	1	—	—	87,6	1,364	0,124	0,876	0,876	4,54
	18	5,0	1	—	—	96,6	4,034	0,034	0,966	0,966	6.80
I.b	19	0,67	1	—	—	51,9	0,151	0,481	0,519	0,519	3,71
	20	0,50	1	—	—	41,4	0,086	0,586	0,414	0,414	3,40
	21	0,36	1	—	—	30,6	0,054	0,694	0,306	0,306	2,50
	22	0,33	1	—	—	29,3	0,037	0,707	0,293	0,293	3,28
	23	0,25	1	—	—	22,6	0,024	0,774	0,226	0,226	2,75
	24	0,18	1	—	—	17,1	0,009	0,829	0,171	0,171	3,92
	25	0,08	1	—	—	7,8	0,002	0,922	0,078	0,078	3,30
	26	0,05	1	—	—	5,0	ca. 0	0,950	0,050	0,050	?
III.	27	1	1	0,05	—	63,9	0,361	0,361	0,689	0,639	3,47
	28	1	1	0,13	—	62,6	0,374	0,374	0,756	0,626	3,38
	29	1	1	0,43	—	58,9	0,411	0,411	1,019	0,589	3,55
	30	1	1	0,85	—	56,3	0,437	0,437	1,413	0,563	4,17
	31	1	1	1,60	—	52,1	0,479	0,479	2,121	0,521	4,82
IV.	32	1	1	—	0,55	61,4	0,386	0,386	0,614	1,164	4,80
	33	1	1	—	1,0	55,9	0,441	0,441	0,559	1,559	4,48
	34	1	1	—	2,0	45,2	0,548	0 548	0,452	2,452	3,69
	35	1	1	—	3,0	40,7	0,593	0,593	0,407	3,407	3,94
	36	1	1	—	23,0	11,6	0,884	0,884	0,116	23.116	2,99
	37	1	1	—	49,0	8,0	0,920	0,920	0,080	49,080	4,64

Die Anordnung ist wohl ohne weiteres verständlich. Unter „Umsatz" ist die bis zur Erreichung des Gleichgewichts zur Bildung von Ester

[759] Ann. Chim. Phys. [5] *20*, 289 (1880); *23*, 14 (1881); *30*, 81 (1883).

verbrauchte Menge von Säure oder von Alkohol, in Prozenten der Ausgangsmenge, angegeben, und zwar bezogen immer auf den Stoff, der im Anfang in Menge von 1 Mol vorhanden war. In den Versuchen 2—14 ist das also die Säure, bei 15—26 der Alkohol, während bei 1 und bei 27—37 die Berechnung auf beide mit dem gleichen Ergebnis erfolgen kann.

Die Tabelle bezieht sich auf das Gleichgewicht

$$\text{Essigsäure} + \text{Äthylalkohol} \rightleftarrows \text{Äthylacetat} + \text{Wasser}$$

Die Gleichgewichtskonstante ist

$$K = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Säure}] \cdot [\text{Alkohol}]} .$$

Nehmen wir an, daß a Mole Säure, b Mole Alkohol, c Mole Ester und d Mole Wasser in v Litern enthalten sind, so wird

$$K = \frac{\frac{c}{v} \cdot \frac{d}{v}}{\frac{a}{v} \cdot \frac{b}{v}} = \frac{c \cdot d}{a \cdot b} ,$$

woraus hervorgeht, daß in unserem Falle das Volum der Gleichgewichtsmischung in die Gleichung für K überhaupt nicht eingeht. Das Volum ist allerdings nicht beliebig, sondern ist durch die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung und die Dichte der am Gleichgewichte beteiligten Stoffe (wenn von einer bei ihrer Mischung etwa eintretenden Volumänderung abgesehen wird) gegeben. Immerhin haben wir aber das bemerkenswerte Ergebnis, daß das Gesamtvolum für die Lage des Gleichgewichtes gleichgültig ist; dies beruht darauf, daß die Molzahl bei der Reaktion sich nicht ändert, so daß $\frac{1}{v}$ im Nenner wie im Zähler in der gleichen Potenz vorkommt. Wir sehen darin eine Analogie zu den beim Wassergasgleichgewicht besprochenen Verhältnissen. Doch wird sich gleich noch herausstellen, daß zwischen beiden Fällen ein sehr wesentlicher Unterschied besteht.

Die Versuche der Gruppe I (a und b) sind mit Alkoholüberschuß, die von II mit Säureüberschuß angestellt. Bei Gruppe III erhielt das stöchiometrische Gemisch beider von Anfang an einen Zusatz von Ester, bei IV von Wasser.

Wir betrachten zunächst die Abhängigkeit des Umsatzes von der Anfangszusammensetzung.

Der Grundversuch mit dem stöchiometrischen Gemisch von Säure und Alkohol, Nr. 1, ergab einen Umsatz von 66,5%; d. h. es waren von 1 Mol Säure 0,665 Mole, ebensoviel natürlich an Alkohol, in Ester verwandelt, als Gleichgewicht erreicht war. Da Wasser in gleicher (molarer) Menge sich bildet wie Ester, so waren mithin im Gleichgewichte vorhanden:

$$a = a_0 - a_0 x = 1 - 1 \cdot \frac{66{,}5}{100} = 0{,}335 \text{ Mole Säure},$$

$$b = b_0 - a_0 x = 1 - 1 \cdot \frac{66{,}5}{100} = 0{,}335 \text{ Mole Alkohol},$$

$$c = c_0 + a_0 x = 0 + 1 \cdot \frac{66{,}5}{100} = 0{,}665 \text{ Mole Ester},$$

$$d = d_0 + a_0 x = 0 + 1 \cdot \frac{66{,}5}{100} = 0{,}665 \text{ Mole Wasser}.$$

Daraus berechnet sich die Konstante zu

$$K = \frac{c \cdot d}{a \cdot b} = \frac{0{,}665 \cdot 0{,}665}{0{,}335 \cdot 0{,}335} = 3{,}94.$$

x bedeutet hier, wie ersichtlich, überall $\frac{\%\text{ Umsatz}}{100}$.

Wenn der Umsatz auf den Alkohol berechnet wird, wie in den Versuchen 15—26, so wird entsprechend

$$a = a_0 - b_0 x; \quad b = b_0 - b_0 x; \quad c = c_0 + b_0 x; \quad d = d_0 + b_0 x.$$

In der angegebenen Weise ist in allen Fällen die Gleichgewichtskonstante K berechnet worden.

Bei den Versuchen der Gruppe I^a wurde nun der Essigsäure ein von Versuch zu Versuch steigender Überschuß von Alkohol zugesetzt. Dadurch vermehrt sich der Umsatz fortlaufend, und bei der 500fachen Menge des überschießenden Stoffes, in Versuch 10, ist die Menge der freien Säure unter die Grenze der Nachweisbarkeit gesunken. Wir haben hier anscheinend wieder das gleiche Ergebnis, das uns schon mehrfach entgegengetreten ist: Überschüsse einer Komponente drücken die Dissoziation der Verbindung, hier des Esters, herab. Aber unser Fall ist doch insofern anders geartet, als es sich nicht um eine bloße Spaltung der Verbindung handelt, sondern um eine Reaktion, bei der noch eine zweiter Stoff (ebenfalls Reaktionsprodukt), das Wasser, mitwirkt. Dieser Unterschied gegenüber einfachen Dissoziationserscheinungen bedingt besondere Verhältnisse, die gleich noch erörtert werden sollen.

In genau gleicher Weise läßt sich der Einfluß des Säureüberschusses bei den Versuchen 15—18 verfolgen.

Bei 11—14 und ebenso bei 19—26 haben wir ebenfalls Überschüsse eines Reagens, und doch finden wir dort auffallend niedrige Umsätze, z. T. sehr viel tiefer liegend als im Grundversuch 1.

Das liegt einfach daran, daß die Berechnung des Umsatzes hier nicht auf die in kleinerer Menge vorhandene, sondern auf die überschüssige Substanz ausgeführt ist. Verfährt man ebenso wie in 2—10 und 15—18, so erhält man dasselbe Ergebnis wie da, nämlich erhöhten Umsatz.

Die Gruppen III und IV zeigen, daß Zufügung eines der Reaktionsprodukte, Ester oder Wasser, die Esterbildung zurückdrängt, wie zu erwarten.

Man sollte nun annehmen, daß wegen der herrschenden Symmetrie gleiche molare Überschüsse von Alkohol oder von Säure einerseits, von Ester oder von Wasser anderseits quantitativ gleich wirken Ungefähr ist das auch der Fall; völlige Gleichheit ist jedoch nicht zu erkennen. Wie das zu deuten ist, wird noch zu besprechen sein.

Wir wenden uns zur Betrachtung der K-Werte.

Es wäre zu erwarten, daß der aus dem Grundversuche Nr. 1 berechnete Wert des Quotienten $\frac{c \cdot d}{a \cdot b} = 3{,}94$ in allen Versuchen als Gleichgewichtskonstante wiederkehrte. Das ist nicht streng erfüllt. Vielmehr bewegen sich die K-Werte, wenn sie auch im allgemeinen um 4 herum liegen, doch in den einzelnen Gruppen in bestimmten Lagen und zeigen auch innerhalb derselben Gruppe einen „Gang", d. h. eine gesetzmäßige Änderung in bestimmter Richtung, also kein regelloses Schwanken um einen Mittelwert.

K liegt bei Gruppe IV zwischen rund 3 und 4,8; das Mittel ist 4,1. Bei III haben wir die Grenzen 3,4 und 4,8, als Mittel 3,9; bei II liegt K deutlich höher, zwischen 4,1 und 6,8, und hat 5,2 als Mittel. Gruppe I^a zeigt ein unverkennbares Sinken von K bei steigendem Alkoholüberschuß. Wenn auch in den letzten Versuchen der Gruppe die Versuchsfehler vielleicht eine größere Rolle spielen, ist doch das ganze Bild so klar, daß ein Zufall ausgeschlossen scheint. In I^a ist der „Mittelwert", wenn man angesichts der starken Differenzen einen solchen bilden darf, 2,5, in I^b 3,3. Im Mittel für die ganze Gruppe I ist K = 2,9.

Man wird nicht fehlgehen, wenn man in dieser auffallend tiefen Lage von K und seiner Abhängigkeit von dem Alkoholüberschuß eine Folge der Änderung des Lösungsmittels sieht, deren Einfluß uns ja schon früher bei der Esterbildung des Amylens entgegengetreten ist. Wie diese Erscheinung im besonderen zu deuten, und wie im Hinblick darauf die Lage der Konstante in den anderen Gruppen zu bewerten ist, entzieht sich vorderhand noch der sicheren Beurteilung. Es genügt vorläufig, die Tatsache selbst festzustellen.

Die Versuchstemperatur bewegte sich bei Gruppe I zwischen 160° und 200°, bei II zwischen 100° und 200°, bei III zwischen 170° und 180° und bei IV zwischen 150° und 200°. Temperaturkonstanz war bei diesen Versuchen nicht erforderlich, weil besondere Untersuchungen gezeigt hatten, daß die Temperatur auf die Lage des Gleichgewichts praktisch ohne Einfluß ist. K ist also nicht merklich Temperaturfunktion.

Von erheblichem Interesse ist die Abhängigkeit des Umsatzes und damit der Gleichgewichtskonstante, natürlich nur unter vergleichbaren Verhältnissen, von der Natur der Säuren und Alkohole.

Die nachfolgende Zusammenstellung betrifft überall das stöchiometrische Gemisch von Säure und Alkohol, ohne Ester- oder Wasser-Zusatz; der Umsatz entspricht also dem unseres Grundversuches (Nr. 1). Die Unabhängigkeit von der Temperatur ist allgemein.

Gleichgewicht verschiedener Ester
(nach Berthelot und Péan de Saint-Gilles).

	Acetat	Butyrat	Valerat	Benzoat
Methylester				
Umsatz %	67,5	—	65,9	64,8
Äthylester				
Umsatz %	66,5	70,2	65,8	66,5
Amylester				
Umsatz %	68,2	70,7	69,7	70,0.

Die Verschiedenheit der Werte bei den einzelnen Estern ist nicht bedeutend, aber immerhin kenntlich. Dementsprechend zeigen auch metamere Ester etwas verschiedenes Verhalten. So ist z. B. der Umsatz

bei Methylvalerat = 65,9, beim isomeren Äthylbutyrat = 70,2,
bei Äthylbenzoat = 66,5, beim isomeren Benzylacetat = 63,3.

Der Umsatz bewegt sich in derart engen Grenzen nicht nur bei Estern aus einbasischen Säuren mit einwertigen Alkoholen, sondern auch bei Mehrwertigkeit beider Komponenten.

Menschutkin hat eingehender die Abhängigkeit von der Konstitution studiert. Er findet z. T. etwas andere Werte für den Umsatz als

BERTHELOT und PÉAN DE SAINT-GILLES, nämlich für die Acetate (gesättigte primäre Alkohole):

	Methyl-	Äthyl-	Propyl-	Butyl-	Isobutyl-
Umsatz %	69,59	66,57	66,85	67,30	67,38
statt:	67,5	66,5	—	—	—

Für ungesättigte und für nicht-primäre Alkohole ergaben sich, und zwar überall für die Acetate:

ungesättigte primäre Alkohole:

	Allyl-	Benzyl-	(Phenol-)
Umsatz %	59,41	60,75	(8,64);

gesättigter sekundärer Alkohol:

	Isopropyl-	gegen	Propyl-
Umsatz %	60,52	„	66,85;

gesättigter tertiärer Alkohol:

	Trimethylcarbinol-	gegen	Butyl-
Umsatz %	6,6(!)	„	67,30 %.

Das allgemeine Bild liegt klar zutage. Charakteristisch ist auch die Stellung des Phenols verglichen mit derjenigen der Alkohole. Interessant ist ferner, daß trotz der z. T. sehr bedeutenden Verschiedenheit, die Isomere hinsichtlich der Esterifikationsgeschwindigkeit zeigen, die Gleichgewichtslage doch praktisch identisch ist, wenn die Isomeren dem gleichen Typus angehören (ein Beispiel dafür sind Butyl- und Isobutylalkohol). Das ist ein Beweis dafür, daß die Konstitution in solchen Fällen Reaktion und Gegenreaktion im gleichen Sinne und Grade beeinflußt.

Es bleiben noch einige allgemeine Folgerungen und Überlegungen.

Bisher ist stets vorausgesetzt worden, daß das System homogen war, und nur für diesen Fall gelten die beobachteten Gesetzmäßigkeiten. Sobald neue Phasen, feste, flüssige oder auch dampfförmige, auftreten, müssen sich Störungen ergeben, wie sie auch von den genannten Autoren gefunden wurden. Denn im allgemeinen werden die Bestandteile in den verschiedenen Phasen in verschiedenem Mischungsverhältnis im Gleichgewichte vorhanden sein.

Eine weitere Frage ist die nach der Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck. Bei Gasgleichgewichten ist ja der Druck ohne Einfluß, wenn die Reaktion ohne Änderung der Molekelzahl verläuft. Im Falle des Estergleichgewichts und in analogen Fällen kann aber gleichwohl, trotz der Konstanz der Molekelzahl, ein Druckeinfluß bestehen. Denn hier ist ja nicht, wie bei (idealen) Gasen, Konstanz der Molekelzahl gleichbedeutend mit Volumkonstanz, und auf letztere kommt es dabei allein an. Bei der Esterbildung ist nun eine wenn auch geringe Volumänderung anzunehmen. Ein äquimolares Gemisch von Essigsäure und Äthylalkohol z. B. würde, wenn die Mischung ohne Kontraktion oder Dilatation erfolgt, ein Volumgewicht von rund 1 haben, ein äquimolares Gemisch von Ester und Wasser unter der gleichen Voraussetzung aber nur von etwa 0,9, so daß die Esterbildung unter Volumvermehrung verlaufen würde. Mithin müßte Druckerhöhung das Gleichgewicht nach der Säure-Alkohol-Seite verschieben. Versuche von BERTHELOT und PÉAN DE SAINT-GILLES mit mäßigen Drucken (bis 80 Atm.) ließen keinen Einfluß erkennen. Das würde aber vielleicht nur beweisen, daß der angewandte Druck noch

zu klein war, um bei der voraussichtlich nur geringfügigen Volumänderung eine merkliche Wirkung hervorzubringen.

Wir haben der ersten Tabelle die Tatsache entnehmen können, daß große Überschüsse von Alkohol (für Säure muß dasselbe gelten) die Reaktion praktisch zu Ende bringen können. Es fällt uns hier gleich der Gegensatz zu der bei der Esterbildung aus Amylen (s. S. 577) gemachten Beobachtung auf, daß dort auch der größte Amylenüberschuß die Estermenge nicht über 71,1% der theoretisch möglichen steigern kann.

Der Grund der Verschiedenheit ist leicht einzusehen. Wir hatten damals

$$\frac{[\text{Ester}]}{[\text{Säure}] \cdot [\text{Amylen}]} = K$$

und, wenn [Amylen] den möglichen Maximalwert annimmt, der bei unendlichem Überschusse erreicht wird, $[\text{Amylen}]_{max} = k$, so daß

$$\frac{[\text{Ester}]}{[\text{Säure}]} = K \cdot k = K'.$$

Der esterifizierte Bruchteil der Säure erreicht dann also eine obere Grenze.

Hier dagegen ist:

$$\frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Säure}] \cdot [\text{Alkohol}]} = K.$$

Lassen wir wieder [Alkohol] auf den erreichbaren, konstanten Maximalwert (bei unendlichem Überschusse) steigen, so ist

$$\frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Säure}]} = K \cdot k = K', \text{ und}$$

$$\frac{[\text{Ester}]}{[\text{Säure}]} = \frac{K'}{[\text{Wasser}]}$$

Die rechte Seite der Gleichung wird aber bei unendlicher Verdünnung mit Alkohol $= \frac{1}{0} = \infty$; also muß auch der Bruch $\frac{[\text{Ester}]}{[\text{Säure}]} = \infty$ sein, d. h. [Säure] nur ein unendlich kleiner Bruchteil von [Ester]. Das bedeutet aber praktisch vollständigen Umsatz.

Schließlich ist noch die Frage nach den Bestandteilen des Systems Säure + Alkohol ⇄ Ester + Wasser zu erledigen.

Man steht, welche Zusammenstellung der drei am Gleichgewichte beteiligten Stoffe man auch wählt, doch immer vor der Notwendigkeit, irgendeinen Bestandteil auch negativ zu setzen. Will man das vermeiden, so kann man als eigentliche Bestandteile die Anhydride von Säure und Alkohol sowie Wasser ansehen. Daran, daß die ersteren beiden Komponenten im System nicht in merklicher Menge vorhanden sind, braucht man sich, wie bereits ausgeführt, nicht zu stoßen.

Außerdem ist das Alkoholanhydrid, der Äther, bei einem ganz entsprechenden Estergleichgewicht, dem zwischen Alkohol und Schwefelsäure, zweifellos unter allen Bedingungen ein wenn auch z. T. in untergeordnetem Maße vorkommender Gleichgewichtsbestandteil.

Das Gleichgewicht der Äthylschwefelsäure, also eines primären Esters, ist von A. Zaitschek[760] untersucht worden, neuerdings noch von R. Kremann[761], von letzterem auch das noch viel kompliziertere System Schwefelsäure—Alkohol—Wasser—Äthylschwefelsäure—Äther.[762]

[760] Z. physik. Chem. *24*, 1 (1897). — [761] Monatsh. *31*, 245 (1910).
[762] Monatsh. *31*, 275 (1910).

Auf die Ergebnisse kann hier indes nicht näher eingegangen werden.

Als wichtigeres Beispiel ist an dieser Stelle noch das Gleichgewicht wässeriger Lösungen von Jod neben Jodiden und Brom neben Bromiden zu nennen.

Es besteht in der Lösung das Gleichgewicht

$$MJ + J_2 \rightleftarrows MJ_3$$

$$\text{bzw. } MBr + Br_2 \rightleftarrows MBr_3 .$$

Letzteres ist von M. ROLOFF[763] untersucht worden; mit beiden beschäftigte sich A. A. JAKOWKIN.[764] M bedeutet in den vorstehenden Gleichungen 1 Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, auch Wasserstoff.

Durch die genannten Untersuchungen findet die bekannte Beobachtung ihre Erklärung, daß sich Jod in Jodidlösungen und ebenso Brom in Bromidlösungen sehr viel reichlicher löst als in reinem Wasser: es bilden sich in beiden Fällen Trihalogenverbindungen, die man als „Molekularverbindungen" des J_2 bzw. Br_2 (z. B. mit KJ bzw. KBr) auffassen kann.

Für die aus dem Massenwirkungsgesetze folgenden Konstanten

$$K = \frac{[MJ] \cdot [J_2]}{[MJ_3]} \text{ und}$$

$$K' = \frac{[MBr] \cdot [Br_2]}{[MBr_3]}$$

ergeben sich nach JAKOWKIN bei 25° die Werte

$$K = 0{,}0014 \pm 0{,}0001$$

$$K' = 0{,}06 \pm 0{,}01$$

(letzterer, solange das Verhältnis $\frac{[Br_2]}{[KBr]} < 1$ ist oder doch nicht wesentlich den Wert 1 überschreitet). Dabei ist die Verdünnung und auch die Natur von M praktisch ohne Bedeutung. Da es sich hier um wässerige Lösungen von Elektrolyten handelt, ergibt sich daraus der Schluß, daß für ungespaltenen Stoff und für Ionen das Trihaloidgleichgewicht dieselbe Lage haben muß. Stärkere Abweichungen zeigten sich jedoch bei erheblich höherer Halogenkonzentration, als der Verbindung $M(Hal)_3$ entspricht. Die „Konstante" sinkt dann bedeutend, was im Sinne einer Bildung höherer (Poly-)Haloide gedeutet werden kann.

Die Bestimmung des „freien" Halogens geschah durch Verteilungsversuche mit einem zweiten, mit Wasser praktisch nicht mischbaren Lösungsmittel (CS_2, CCl_4), für das natürlich der Verteilungskoeffizient des freien Halogens bekannt sein muß.

359. Dritte Ordnung, zweite Unterordnung der chemischen Gleichgewichte: drei Bestandteile in zwei Phasen. Beispiele für eine gasförmige und eine feste Phase. Ein hierher gehöriges Beispiel ist schon weiter oben besprochen worden. Es ist das System Wassergas + Kohlenstoff. Dort wurde auch bereits Gebrauch von der Tatsache gemacht, daß mit dem Auftreten der festen Phase das

[763] Z. physik. Chem. *13*, 341 (1894).
[764] Z. physik. Chem. *20*, 19 (1896).

Verhältnis $\frac{[CO]}{[CO_2]}$ und damit auch dasjenige von $[H_2O]:[H_2]$ festgelegt ist. Da von den vorhandenen $5-2=3$ Freiheiten zwei auf Temperatur und Druck entfallen, kann man, wenn über diese verfügt ist, nur noch die Zusammensetzung hinsichtlich eines Bestandteils frei wählen. Alles andere ist damit gegeben.

Als weiteres Beispiel sei das Gleichgewicht zwischen Quecksilber, Wasserstoff und Selen genannt.

Als feste Phase kann hier die Verbindung HgSe auftreten; im Gase sind die Stoffe H_2, H_2Se und Hg vorhanden.

Nennen wir die Partialdrucke von HgSe, H_2, H_2Se und Hg im Dampf p_1 bis p_4, so gibt die Gleichung

$$HgSe + H_2 \rightleftarrows H_2Se + Hg$$

für K' den Ausdruck:

$K' = \frac{p_1 \cdot p_2}{p_3 \cdot p_4}$ und wenn p_1 (über festem HgSe) konstant ist, $K'' = \frac{p_2}{p_3 \cdot p_4}$.

Bei Abwesenheit eines Überschusses von Quecksilber ist $p_3 = p_4$ und $K'' = \frac{p_2}{(p_3)^2}$, d. h. $\frac{[H_2]}{[H_2Se]^2}$ konstant. Für K'' ergab sich bei 54° der Wert 0,018.

Unter den gemachten Voraussetzungen ist durch Druck und Temperatur die Zusammensetzung der Phasen bestimmt. Daß nur zwei Freiheiten statt drei auftreten, rührt von der Beschränkung auf Systeme mit stöchiometrischem Verhältnis Hg:Se her. Läßt man diese fallen, fügt man also z. B. Quecksilberdampf im Überschuß hinzu, so kann man dessen Konzentration frei bestimmen, hat also eine Freiheit wiedergewonnen.

Dagegen sinkt die Zahl der Freiheiten wiederum auf zwei, wenn eine neue Phase hinzukommt. Das ist der Fall, sobald man gesättigten Quecksilberdampf neben flüssigem Quecksilber anwendet. Dann wird $p_4 = \text{const.}$, und wir erhalten aus

$$\frac{p_2}{p_3 \cdot p_4} = K''$$

$$\frac{p_2}{p_3} = K'' \cdot p_4 = K'''.$$

Die experimentelle Prüfung durch H. PÉLABON[765] ergab die Gültigkeit wie der obigen, so auch dieser Beziehung.

360. Fortsetzung der Beispiele. Eine flüssige und eine feste Phase. Oben (vorige Seite) war das Gleichgewicht der Trijodide vom Typus MJ_3 in homogener wässeriger Lösung besprochen worden. Es hatte sich gezeigt, daß der Wert von

$$K = \frac{[MJ] \cdot [J_2]}{[MJ_3]}$$

bei 25° rund $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ beträgt.

Wenn nun einer der hier am Gleichgewichte beteiligten Stoffe als feste Phase vorliegt, so wird seine Konzentration in der Lösung konstant,

[765] Compt. rend. *130*, 576 (1900).

und es ergibt sich dann, z. B. für den Fall, daß Jod als feste Phase auftritt,

$$K = \frac{[MJ] \cdot k}{[MJ_3]} \quad \text{oder}$$

$$\frac{[MJ]}{[MJ_3]} = \frac{K}{k} = K',$$

wenn k die Löslichkeit des Jods darstellt.

Diese Beziehung ist durch eine Untersuchung von A. A. Noyes und J. Seidensticker[766] bestätigt worden.

Die Löslichkeit von Jod in Wasser (für verdünnte Salzlösungen darf man die gleiche annehmen) beträgt bei 25° 0,00134 Molnormalitäten (für J_2). Es wird dann also

$$\frac{[MJ]}{[MJ_3]} = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-3}}{1{,}34 \cdot 10^{-3}} = 1{,}05.$$

Gefunden wurde bei Jodkalium im Konzentrationsbereiche von etwa 0,1 bis 0,005 normal für

$$\frac{[MJ]}{[MJ + MJ_3]} \text{ der Wert 0,50 bis 0,51, also}$$

für $\frac{[MJ]}{[MJ_3]}$ der Wert $\frac{0{,}50}{1 - 0{,}50}$ bis $\frac{0{,}51}{1 - 0{,}51}$ oder 1,00 bis 1,04, d. h. ein Ergebnis, das in bester Übereinstimmung mit der Berechnung steht.

Auch das Gleichgewicht einer Reihe von „additionellen" Verbindungen organischer Komponenten in Lösung ist genauer studiert worden. Zu nennen sind die Systeme Phenanthren + Pikrinsäure[767], Anthracen + Pikrinsäure[768], β-Naphtol + Pikrinsäure.[769]

Wir betrachten das Gleichgewicht zwischen Anthracen und Pikrinsäure etwas näher.

Das angewandte Lösungsmittel war Alkohol (99,5%).

Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Gleichgewicht zwischen Anthracen (A), Pikrinsäure (P) und ihrer Verbindung (AP) in Alkohol (bei 25°).

Feste Phase	Konzentration in g auf 100 g Lösung			$K = \frac{[A] \cdot [P]}{[AP]} \cdot 0{,}1248$	Mittel von K
	[A]	[P]	[AP]		
AP	0,149	3,926	0,121	0,603	0,645
	0,127	5,019	0,121	0,657	
	0,109	5,775	0,121	0,649	
	0,098	6,659	0,121	0,673	
A	0,176	0,999	0,032	0,686	0,641
	0,176	2,033	0,068	0,657	
	0,176	2,623	0,089	0,647	
	0,176	3,166	0,119	0,584	
A + AP	0,176	3,401	0,121	0,617	—
AP + P	0,096	7,452	0,121	0,738	—

[766] Z. physik. Chem. *27*, 357 (1898). — [767] R. Behrend, Z. physik. Chem. *10*, 265 (1892).
[768] R. Behrend, Z. physik. Chem. *15*, 183 (1894).
[769] B. Kuriloff, Z. physik. Chem. *25*, 419 (1898).

Daß Pikrinsäure und Anthracen auch in alkoholischer Lösung in gewissem Grade zu der in festem Zustande wohlbekannten Verbindung[770] (1:1) zusammentreten, verrät sich schon äußerlich durch einen mit der Konzentration zunehmenden gelbrötlichen Farbton, im Gegensatze zum reinen Gelb der Pikrinsäure (Anthracen ist selbst farblos).

Die Bestimmung des ungespaltenen Anteils der Verbindung AP wäre nun an sich möglich durch Messung der molaren Konzentration einer gegebenen Mischung (Siedepunktserhöhung). Das Verfahren würde aber bei den hier in Frage kommenden geringen Löslichkeiten viel zu ungenau sein. Es wurde daher so verfahren, daß einer der beteiligten Stoffe als feste Phase zugefügt wurde. Dann ist seine Konzentration in der gemeinsamen Lösung konstant, und zwar praktisch gleich der seiner gesättigten Lösung in reinem Alkohol.

Diese Löslichkeiten wurden nun ermittelt:

für A zu 0,176 g in 100 g Lösung,
für P zu 7,452 g in 100 g Lösung.

Für AP läßt sich die Löslichkeitsbestimmung nicht in der gleichen Weise ausführen, da bei der Lösung sofort weitgehende Dissoziation erfolgt. Hier wurde so verfahren, daß zu einer Lösung, die bereits für Anthracen oder für Pikrinsäure gesättigt war, noch festes „Pikrat" hinzugefügt wurde. Die Erhöhung der analytisch bestimmten Konzentration an Anthracen (frei + als „Pikrat") im ersten Falle und an Pikrinsäure (frei + als „Pikrat") im zweiten geben die Löslichkeit der ungespaltenen Verbindung. Denn als freie Komponente können ja weder Anthracen (bei I) noch Pikrinsäure (bei II) hinzukommen, da die Lösung in Gegenwart der betreffenden Komponente als fester Phase nicht mehr als gesättigt sein kann. Der analytisch gefundene Überschuß kann mithin nur ungespaltene Verbindung sein.

Auf diese Weise wurde die Löslichkeit von AP im Mittel zu 0,121 g in 100 g Lösung festgestellt.

Damit sind dann alle Daten vorhanden, um bei Gleichgewicht die Konzentration von A, P und AP aus der analytisch gefundenen Bruttozusammensetzung zu berechnen, sobald einer der genannten Stoffe als feste Phase zugegen ist.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß in Gegenwart von festem AP ([AP] = const. = 0,121) noch das Verhältnis von [P] zu [A] variiert werden kann. Es wechselt in den Versuchen der Tabelle von etwa 26 bis etwa 67.

Dagegen ist, wenn A die feste Phase bildet ([A] = const. = 0,176), das Verhältnis $\frac{[P]}{[AP]}$ konstant gleich etwa 33. Variabel ist jedoch immer noch die Zusammensetzung der Lösung, ebenso wie bei den vorhergehenden Versuchen. In letzteren ist übrigens $[A] \cdot [P]$ konstant gleich etwa 0,6.

Hieraus ist schon ersichtlich, daß der Quotient $\frac{[A] \cdot [P]}{[AP]}$ einen konstanten Wert zeigen muß. Um die Gleichgewichtskonstante, bei der wir

[770] Die dafür gebräuchliche Bezeichnung „Anthracenpikrat" ist streng genommen ebenso unrichtig gebildet wie „Amylendichloracetat". Durch Addition von X an Pikrinsäure kann niemals ein eigentliches X-Pikrat entstehen. Sonst würde man das bei Addition von Ammoniak an Pikrinsäure resultierende Ammoniumpikrat auch „Ammoniakpikrat" nennen können.

die Konzentrationen in Normalitäten zählen, zu erhalten, müssen alle Konzentrationen der Tabelle (g in 100 g = 80 ccm Lösung) mit 12,5 multipliziert und dann jede durch das zugehörige Molekulargewicht dividiert werden. Man muß mithin $\frac{[A] \cdot [P]}{[AP]}$ mit dem Faktor $\frac{12{,}5 \cdot 12{,}5}{12{,}5} \cdot \frac{407{,}13}{178{,}08 \cdot 229{,}05} = 0{,}1248$ multiplizieren. Die so gewonnenen Werte von K sind in der vorletzten Vertikalspalte der Tabelle enthalten. Man sieht, daß sie in beiden Fällen nur wenig um einen Mittelwert von etwa 0,64 herum schwanken.

Bestimmungen mit P als Bodenkörper liegen nicht vor.

Treten nun zwei verschiedene feste Phasen auf (hier für A + AP und für P + AP realisiert), so ist damit, wie aus der Konstanz des Quotienten $\frac{[A] \cdot [P]}{[AP]}$ hervorgeht, auch die Konzentration der dritten Substanz festgelegt, wenn über Temperatur und Druck bereits verfügt ist. Wie wir sehen, stimmt auch in diesen Versuchen der aus den analytisch ermittelten Konzentrationen hergeleitete K-Wert befriedigend zu den übrigen.

Die Phasenregel verlangt bei zwei Bodenkörpern

$$F = 3 - 3 + 2 = 2.$$

Durch Wahl von Druck und Temperatur haben wir beide Freiheiten vergeben. Wir können somit die Phasenzusammensetzung nicht mehr willkürlich bestimmen; sie ist durch die Natur des Systems und die der Phasen bereits bestimmt. Sie wechselt mit der Art der Phasen, wie die beiden letzten Versuche zeigen.

Um alle drei Stoffe, A, P und AP, als feste Phasen zu erhalten, müßten wir auf eine Freiheit, z. B. die Temperaturwahl, verzichten, und nehmen wir noch den Dampf hinzu, so können wir keine Bedingung mehr wählen: das System ist invariant beim Quintupelpunkt. Über die entsprechenden Bedingungen ist nichts bekannt.

Dagegen können wir etwas darüber aussagen, ob unter den obigen Versuchsbedingungen A neben P als feste Phase möglich ist.

Es ist ja notwendig

$$\frac{[A] \cdot [P]}{[AP]} = \frac{0{,}176 \cdot 7{,}452}{[AP]} \quad 0{,}1248 = 0{,}64.$$

Daraus folgt [AP] = ca. 0,25, d. h. eine höhere Konzentration, als der Sättigung (0,121) entspricht. Das System müßte also AP ausscheiden und würde sich von selbst in ein solches mit A und AP oder P und AP als Bodenkörpern umwandeln, je nachdem, von welcher der beiden Komponenten mehr vorhanden ist.

Ein ähnlicher Fall, bei dem auch der Einfluß des Lösungsmittels sowie der chemischen Natur der zweiten Komponente studiert wurde, ist das von H. F. Sill[771] untersuchte Spaltungsgleichgewicht der Cinchoninsalze organischer Säuren.

Es handelt sich hier um die Reaktion

$$\text{Cinchonin} + \text{Säure} \rightleftarrows \text{Cinchoninsalz},$$

also ebenfalls einen Additionsvorgang, keine Neutralisation.

---

[771] Z. physik. Chem. *51*. 577 (1905).

Der Quotient $\frac{[\text{Cinchoninsalz}]}{[\text{Cinchonin}] \cdot [\text{Säure}]} = K$ wurde bestimmt in Lösungen mit freiem Alkaloid als fester Phase.

Dabei ist also

$$\frac{[\text{Cinchoninsalz}]}{[\text{Säure}]} = K \cdot [\text{Cinchonin}] = K'.$$

Bei den Messungen wurde Rücksicht darauf genommen, daß sowohl das Salz als auch die verwendeten Säuren in Lösung z. T. elektrolytisch gespalten sind. Der gespaltene Anteil wurde auf elektrochemischem Wege ausgewertet. Das hier zu behandelnde Gleichgewicht bezieht sich nur auf die nicht ionisierten Stoffe

Die Ergebnisse sind in mehrfacher Hinsicht beachtenswert. Der Wert von K' hängt einmal, wenn das Gleichgewicht von Cinchonin mit einer bestimmten Säure in verschiedenen Lösungsmitteln betrachtet wird, von der Natur der letzten ab, eine Beziehung, die uns als „Lösungsmitteleinfluß" schon mehrfach entgegengetreten ist. Es läßt sich hier aber kein gesetzmäßiger Zusammenhang mit der ionisierenden Kraft der Lösungsmittel erkennen. Auch ist die Reihenfolge der Konstanten, wenn man die Ergebnisse mit verschiedenen Säuren vergleicht, für dieselbe Serie von Lösungsmitteln nicht durchweg die gleiche.

Des weiteren stellte sich aber ein interessanter Parallelismus zwischen dem Additionsvermögen einer Säure an Cinchonin (immer im gleichen Lösungsmittel betrachtet) und ihrer „Stärke" als Elektrolyt heraus. Und zwar ist K' „symbat" mit der Stärke, d. h. ändert sich im gleichen Sinne von Fall zu Fall (mit geringen Ausnahmen, wo wohl besondere Störungen vorliegen). Wir finden hier also wieder einen ähnlichen Parallelismus der Affinitätsäußerungen, wie er sich bei der Dissoziation der Carbonate und Hydroxyde der alkalischen Erden etc. gezeigt hatte.

Daß man aus dem Gesetze, dem ein Gleichgewicht gehorcht, auf den Molekularzustand in Lösung Schlüsse ziehen kann, wurde schon bei der Esterbildung des Amylens in Benzol erörtert.

Eine Anwendung hat dieses Prinzip bei Ermittelung der Konstitution wässeriger Fluorwasserstofflösungen gefunden.[772]

Schüttelt man Quecksilberoxyd im Überschuß mit Flußsäurelösungen, so löst sich ein Teil davon zu Mercurifluorid HgF_2, und zwar bildet sich ein Lösungsgleichgewicht aus, indem die Flußsäure nur teilweise verbraucht wird. Dieses kann entweder durch die Gleichung

$$\text{I.} \quad HgO + 2HF \rightleftarrows HgF_2 + H_2O$$
$$\text{oder II.} \quad HgO + H_2F_2 \rightleftarrows HgF_2 + H_2O$$

dargestellt werden.

Daraus leiten sich die Konstanten ab:

$$K_I = \frac{[HgF_2] \cdot [H_2O]}{[HgO] \cdot [HF]^2} \quad \text{oder}$$

$$K_{II} = \frac{[HgF_2] \cdot [H_2O]}{[HgO] \cdot [H_2F_2]}.$$

Da auf jeden Fall [HgO], solange das Oxyd als Bodenkörper zu-

[772] A. Jaeger, Z. anorg. Chem. *27*, 22 (1901). A. J. Cox, Z. anorg. Chem. *40*, 170 (1904).

gegen ist, konstant bleibt, ebenso $[H_2O]$, soweit es sich um genügend verdünnte Lösungen handelt, so erhalten wir:

$$K'_I = K_I \cdot \frac{[HgO]}{[H_2O]} = \frac{[HgF_2]}{[HF]^2} \text{ bzw.}$$

$$K'_{II} = K_{II} \cdot \frac{[HgO]}{[H_2O]} = \frac{[HgF_2]}{[H_2F_2]}.$$

Das Ergebnis des Versuches war nun folgendes (s. die Tabelle):

Gleichgewicht zwischen rotem Quecksilberoxyd und wässeriger Flußsäure (bei 25°).

− Flußsäure äqu.—n	Quecksilberfluorid m—n	Fluorid / Flußsäure	Fluorid / (Flußsäure)²
0,12	0,01258	0,96	8,0
0,24	0,0247	0,98	4,1
0,57	0,0629	0,90	1,6
1,11	0,1168	0,96	0.86
2,17	0,2586	0,92	0,42

Die Flußsäure wird also nur zum kleinen Teile, zu rund 20%, aufgebraucht, der Rest bleibt unverbunden. Der sich daraus ergebende Schluß, daß Quecksilberfluorid, in Wasser gelöst, zum großen Teil in Oxyd und freie Flußsäure zerfallen muß, wurde durch weitere Versuche, und zwar in quantitativer Übereinstimmung, bestätigt.

Weiterhin zeigt sich, daß nur K'_{II} wirklich konstant ist, die Reaktion also nach Formel II verläuft.

Diese Tatsache bestätigt die auch auf anderem Wege schon hergeleitete Ansicht, daß der Fluorwasserstoff in wässeriger Lösung vorwiegend Doppelmolekeln bildet.

361. Dritte Ordnung, dritte und höhere Unterordnungen der chemischen Gleichgewichte: drei Bestandteile in drei und mehr Phasen. Beispiele für eine gasförmige und mehr als eine feste Phase. Von Beispielen für eine Gasphase mit zwei festen Stoffen ist am längsten bekannt das Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf.

Es wurde von H. Sainte-Claire Deville[773] genauer untersucht. Die mit wechselnden Konzentrationen von Wasserstoff und Wasserdampf sowie bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuche hatten das Ergebnis, daß das Verhältnis der Partialdrucke von Wasserdampf und Wasserstoff bei einer gegebenen Temperatur eine Konstante ist. Dieses Resultat ist vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus leicht verständlich. Denn es ist in unserem Falle das Gleichgewicht

$$3\,Fe + 4\,H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

erfüllt, so daß die Konstante die Form hat:

[773] Compt. rend. *70*, 1105; 1201 (1870); *71*, 30 (1870). Ann. *157*, 71 (1871).

$$K = \frac{[Fe]^3 \cdot [H_2O]^4}{[Fe_3O_4] \cdot [H_2]^4}$$

Da aber [Fe] und $[Fe_3O_4]$ in Gegenwart dieser Stoffe als fester Phasen bei gegebener Temperatur konstant sind, so folgt weiterhin

$$\frac{[H_2O]^4}{[H_2]^4} = \frac{K \cdot [Fe_3O_4]}{[Fe]^3} = K'$$

$$\text{und} \quad \frac{[H_2O]}{[H_2]} = \sqrt[4]{K} = K''.$$

Es ist leicht einzusehen, daß eine solche einfache Beziehung immer vorhanden sein muß, was für ein Oxyd des Eisens auch als feste Phase neben dem Metall auftritt. Denn Grundlage ist ja die Tatsache, daß 1 Volum Wasserdampf bei Entziehung seines Sauerstoffgehaltes wieder 1 Volum Gas (Wasserstoff) gibt.

Da die DEVILLE'schen Werte eine noch etwas mangelhafte, wenn auch im ganzen unverkennbare Konstanz zeigten, auch der Druck des Gasgemisches nur in sehr engen Grenzen verändert worden war, hat neuerdings G. PREUNER[774] eine Nachprüfung mit verfeinerten Hilfsmitteln unternommen.

Es wurden die Temperaturen 900°, 1025—1050° und 1150° gewählt.

Es wurde dabei verändert

bei 900° p_{H_2O} von 8,8 bis 49,3 mm Hg, wobei
p_{H_2} von 13,5 bis 71,8 mm Hg stieg;

dabei bewegte sich $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ zwischen 0,65 und 0,71, Mittelwert 0,69;

bei 1025° bis 1050° p_{H_2O} zwischen 17,2 und 44,9 mm,
p_{H_2} zwischen 21,5 und 57,9 mm,

$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ zwischen 0,76 und 0,80, Mittel 0,78;

bei 1150° p_{H_2O} zwischen 9,9 und 49,3 mm,
p_{H_2} zwischen 11,3 und 58,2 mm,

$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ zwischen 0,85 und 0,88, Mittel 0,86.

Die aus dem Massenwirkungsgesetze hergeleiteten Folgerungen finden also volle Bestätigung.

Auch zwischen den Oxyden des Kohlenstoffs, Eisen und Eisenoxyden bestehen genau erforschte Gleichgewichte.[775]

Es kommen in Betracht die Reaktionen

$$\text{I.} \quad Fe + CO_2 \rightleftarrows FeO + CO$$

$$\text{und II.} \quad 3FeO + CO_2 \rightleftarrows Fe_3O_4 + CO.$$

Man erkennt sogleich, daß wegen der nach dem Massenwirkungsgesetze notwendigen Konstanz der Werte

$$\frac{[CO_2]}{[CO]} = K_I \cdot \frac{[Fe]}{[FeO]} = K_I'$$

---

[774] Z. physik. Chem. *47*, 385 (1904).

[775] E. BAUR und A. GLAESSNER, Z. physik. Chem. *43*, 354 (1903). R. SCHENCK und F. ZIMMERMANN, Ber. *36*, 1231 (1903). R. SCHENCK und W. HELLER, Ber. *38*, 2132 (1905). E

$$\text{und} \quad \frac{[CO_2]}{[CO]} = K_{II} \cdot \frac{[FeO]^3}{[Fe_3O_4]} = K_{II}$$

für jedes der beiden verschiedenen Gleichgewichtssysteme bei gegebener Temperatur ein bestimmtes, konstantes Konzentrationsverhältnis der beiden Gase bestehen muß, das verschieden ist, je nachdem ob Fe und FeO oder FeO und Fe_3O_4 die beiden festen Phasen sind.

Wir können in beiden Fällen, da wir drei Bestandteile (am besten wählt man Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff) sowie drei Phasen haben,

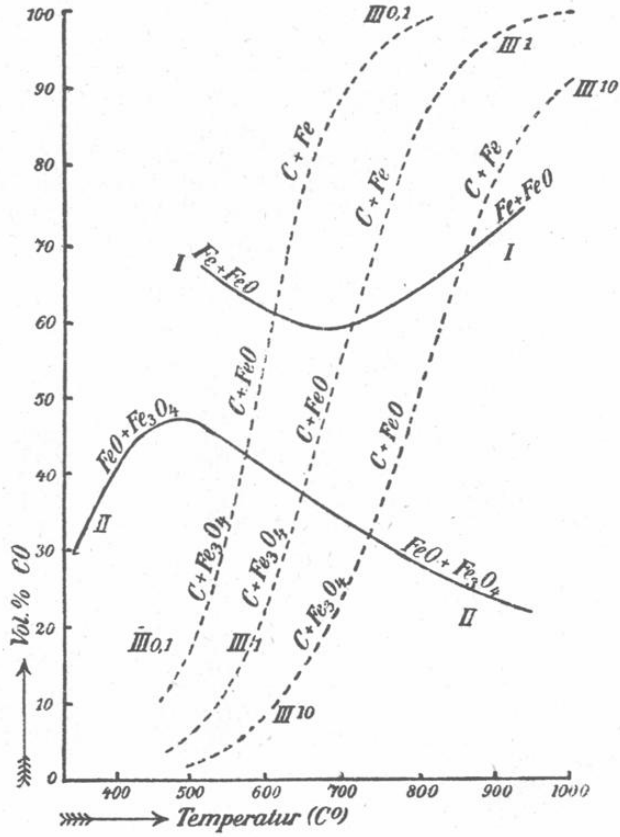


Fig. 138.
Gleichgewichte im System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff.

über zwei Freiheiten verfügen. Wählen wir als solche Temperatur und Druck, so ist die Zusammensetzung des Gasgemisches unserer Einwirkung entzogen. Dabei ist es ohne Bedeutung, daß der Druck hier wegen der Gleichheit der Molekelzahlen von CO und CO_2 in beiden Fällen auf die Lage des Gleichgewichts ohne Einfluß ist. Er regelt allerdings die Konzentration der Gasphase, aber nicht ihre prozentische Zusammensetzung.

Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde von beiden Seiten her, von reinem CO und von reinem CO_2 ausgehend, vorgenommen. Die erhaltenen Konzentrationsverhältnisse zeigen z. T. noch erhebliche Diffe-

renzen; doch konnten aus den Einzelwerten brauchbare Mittel gebildet werden. Die Verhältnisse werden am klarsten in graphischer Darstellung. Diese gibt die Figur 138 (nach BAUR und GLAESSNER).

Die hier besprochenen Gleichgewichte werden durch die beiden ausgezogenen Kurven dargestellt. Die römischen Ziffern stimmen mit der oben gewählten Numerierung der Systeme überein.

Längs der Kurve I haben wir also als feste Phasen Fe und FeO. Wie man sieht, gehört zu jeder Temperatur ein bestimmter Prozentgehalt des Gases an CO.

Das gleiche gilt sinngemäß für Kurve II mit den festen Phasen FeO und Fe_3O_4. Bei gleichen Temperaturen ist aber die Zusammensetzung der Gasphase ganz anders als im Falle I, oder dieselbe Zusammensetzung des Gases, wie bei I, ist nur möglich, wenn eine andere Temperatur herrscht.

In dem zwischen den beiden Kurven I und II liegenden Gebiete von Temperaturen und zugehörigen Gaszusammensetzungen ist nur eine feste Phase, nämlich FeO, neben der Gasphase existenzfähig. Oberhalb I kann wiederum nur Fe, unterhalb II nur Fe_3O_4 neben der Gasphase der angegebenen Zusammensetzung und bei den entsprechenden Temperaturen bestehen.

Die klare Erkenntnis dieser Gleichgewichtsverhältnisse ist auch von großer technischer Bedeutung. Handelt es sich doch hier um Reaktionen, die für den Verlauf des Hochofenprozesses bei der Gewinnung des Eisens maßgebend sind. Es bedarf wohl nach dem Vorangegangenen keiner besonderen Erläuterung mehr, welche Bedingungen hinsichtlich der Gaszusammensetzung und der Temperatur erfüllt sein müssen, damit die Eisensauerstoffverbindungen durch die Hochofengase zu Metall reduziert werden. Aus der Figur läßt sich alles Nötige entnehmen.

Das Eisen verhält sich also gegenüber dem Nickel und Kobalt, deren Wirkung auf ein $CO-CO_2$-Gemisch nur in einer katalytischen Beförderung der Einstellung des Gleichgewichtes

$$2\,CO \rightleftarrows C + CO_2$$

besteht (s. S. 621), ganz abweichend; denn es übt außer dieser katalytischen Wirkung noch einen entschiedenen, individuellen Einfluß auf die Gleichgewichtslage aus, indem es selbst als Konkurrent um den Sauerstoff auftritt.

Besonders interessant wird die Sachlage, wenn auch der zweite schwerflüchtige Bestandteil des Systems, der Kohlenstoff, als feste Phase auftritt. Wir haben dann drei feste Phasen, nämlich entweder Fe, FeO und C, oder FeO, Fe_3O_4 und C, neben dem Gas[776], mithin nur eine einzige Freiheit. Wählen wir die Temperatur, so ist damit alles übrige, nämlich Druck und Phasenzusammensetzung, gegeben. Untersuchungen über das Gleichgewicht mit Fe, FeO und C als festen Phasen haben uns schon früher einmal (S. 625) beschäftigt. Dort war auch die Rede davon, daß das Gleichgewicht für jede Kohlenstoffmodifikation eine besondere Lage

[776] Aus den folgenden Überlegungen geht wohl zur Genüge hervor, daß ein System mit Fe_2O_3, Fe und C als unmöglich gelten muß. Denn für Fe_2O_3 und Fe_3O_4 wird sicher eine den Kurven I und II entsprechende, aber noch tiefer liegende Kurve existieren, die vermutlich ebensowenig eine der anderen beiden schneiden wird, wie diese sich gegenseitig. Dagegen kann eine solche Kurve allerdings eine Kurve III schneiden, so daß auch Fe_2O_3, Fe_3O_4 und C zusammen als feste Phase vorkommen könnten.

hat, aus der man die relativen Dampfdr ke der Modifikationen des Kohlenstoffs herleiten kann.

Die Aufgabe, die Bedingungen zu finden, unter denen Kohlenstoff neben zweien der vorher genannten festen Phasen als dritte auftreten kann, läßt sich in verschiedener Weise lösen. Wir wollen an dieser Stelle nur die geometrische (graphische) Methode kurz besprechen. Die rechnerische wird uns noch weiter unten beschäftigen.

Offenbar ist das Nebeneinander aller drei festen Phasen an die Erfüllung der Bedingung geknüpft, daß die zu findenden Werte von Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Gasphase gleichzeitig die Gleichgewichtsgleichung für

$$\begin{cases} \text{I.} & Fe + CO_2 \rightleftarrows FeO + CO \text{ und} \\ \text{III.} & C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO \end{cases}$$

oder

$$\begin{cases} \text{II.} & 3\,FeO + CO_2 \rightleftarrows Fe_3O_4 + CO \text{ und} \\ \text{III.} & C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO \end{cases}$$

erfüllen.

Da sich nun die nach Gleichung III zusammengehörigen Werte von Temperatur und Gaszusammensetzung (und Druck) ebenfalls durch Kurven wiedergeben lassen, so werden die gesuchten Bedingungen durch diejenigen Punkte dargestellt werden, die je zweien solcher Kurven (I und III bzw. II und III) gemeinsam sind, d. h. durch ihre Schnittpunkte.

In Figur 138 ist nun auch diese Konstruktion durchgeführt. Nach den Untersuchungen von Rhead und Wheeler (s. S. 623 u. f.) läßt sich die folgende Beziehung zwischen Temperatur und Gaszusammensetzung bei verschiedenen Drucken angeben[777]:

Temperatur	Volumprozente CO bei p =		
C°	0,1 Atm.	1 Atm.	10 Atm.
500	17,1	5,8	1,9
600	55,6	23,1	8,0
700	89,4	57,0	24,0
800	98,2	86,2	51,2
900	—	—	78,2
1000	—	—	92,2

Jedem Versuchsdruck entspricht also, wie uns ja auch schon bekannt, eine besondere Reihe von Paaren konjugierter Temperaturen und Zusammensetzungen; denn Druckänderung verschiebt das Gleichgewicht, da bei der Reaktion

$$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO$$

die Molzahl des Gases sich ändert.

[777] J. Chem. Soc. *99*, I, 1141; 1143 (1911). Die Berechnung erfolgte nach der dort aufgestellten Gleichung (umgeformt):

$\log \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = k \cdot \log e - \frac{19500}{T} \cdot \log e - \log P$, worin T und P die absol. Temp. und den Druck (in Atm.), log e den Wert 0,43429 darstellt, während k eine Temperaturfunktion ist mit den Werten

	20,04	19,96	19,85	19,76	19,67	19,58
bei	1000°	900°	800°	700°	600°	500°.

Die Gleichung gibt die Resultate in dem untersuchten, ziemlich weiten Gebiete gut wieder; ihre Anwendung auf Nachbartemperaturen erscheint durchaus zulässig.

Wir erhalten hier also nicht eine Kurve, die den Zusammenhang zwischen Temperatur und Prozenten CO im Gase angibt, sondern eine ganze Schar von Kurven, deren jede zu einem bestimmten Druck gehört (Isobaren). In der Figur 138 sind drei solcher Isobaren, nämlich die für $^1/_{10}$, 1 und 10 Atmosphären, gestrichelt eingetragen und mit III 0,1, III 1 und III 10 bezeichnet. Ihre gegenseitige Lage entspricht der uns schon bekannten Tatsache, daß Druckerhöhung die Bildung des CO zurückdrängt. Dementsprechend muß für die gleiche Temperatur III 0,1 über III 1 und III 1 wieder über III 10 liegen.

Mit der Konstruktion dieser Kurven ist unsere Aufgabe im Prinzip gelöst. Die Durchschnittspunkte der Kurven III geben die Temperaturen und Gaszusammensetzungen, bei denen einerseits die drei Phasen Fe, FeO und C (obere Schnittpunkte, mit I) und anderseits FeO, Fe_3O_4 und C (untere Schnitte, mit II) nebeneinander existieren, und zwar unter demjenigen Druck, für den die betreffende Isobare (III) gilt.

Wie man sofort erkennt, gibt es bei einer bestimmten Temperatur immer nur ein bestimmtes Wertepaar von Gaszusammensetzung und Druck, bei dem das möglich ist. Das entspricht auch der Phasenregel, die für drei Bestandteile in vier Phasen nur eine Freiheit zuläßt.

Auch diese Verhältnisse sind für den Hochofenprozeß von größter Bedeutung. Läßt sich doch sofort angeben, unter welchen Bedingungen der Kohlenstoff selbst, und mit welchen anderen Gleichgewichtsteilnehmern, beständig ist. Dies spielt aber eine große Rolle, namentlich für die Erklärung der Kohlenstoffausscheidung in den oberen Teilen des Hochofens, auf die man wohl mit Recht das sehr gefürchtete „Hängen der Gicht" zurückführt, eine Erscheinung, die in einer Hinderung des Nachrutschens der Beschickung besteht. Das plötzliche, verspätete Abstürzen größerer, so angesammelter Massen verursacht häufig Katastrophen.

In der Figur ist an den einzelnen Kurvenstücken die Art der koexistenten festen Phasen vermerkt. An den Schnittpunkten hat man die Figur durch entsprechende Systeme der drei festen Phasen zu ergänzen (der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Kurz erwähnt möge noch werden, daß auch für das Gleichgewicht zwischen Jod, Schwefel und Wasserstoff bei niederen Temperaturen, wo Wasserstoff selbst noch nicht merklich auftritt, also für das System

$$S + 2\,HJ \rightleftarrows J_2 + H_2S\ ,$$

und zwar in Gegenwart von festem Schwefel und festem Jod, die durch das Massenwirkungsgesetz verlangte Konstanz des Wertes

$$\frac{[HJ]^2}{[H_2S]} = \frac{K \cdot [J_2]}{[S]} = K'$$

von F. POLLITZER[778] nachgewiesen wurde.

Man könnte hier vielleicht meinen, daß der Molekularzustand des Schwefeldampfes eine Rolle spielen müßte; indessen überzeugt man sich leicht, daß auch bei Einführung von Molekeln S_x, die zu der Gleichung führt

$$S_x + 2\,xHJ \rightleftarrows xJ_2 + xH_2S\ ,$$

der Quotient

$$\frac{[HJ]^{2x}}{[H_2S]^x} \quad \text{und darum auch} \quad \frac{[HJ]^2}{[H_2S]}$$

[778] Z. anorg. Chem. *64*, 121 (1909).

wieder konstant sein muß, wenn auch, je nach der Grundannahme, mit verschiedenen Zahlenwerten.

Von Interesse sind dann noch Beispiele für Systeme aus mehreren festen Phasen mit einer einheitlichen Gasphase. Ein derartiger Fall liegt beim Gleichgewicht der Kupferchromite[779] vor. Das Gleichgewicht ist das folgende:

$$2\,(Cr_2O_3 \cdot CuO) + 2\,CuO \rightleftarrows 2\,(Cr_2O_3 \cdot Cu_2O) + O_2;$$

Cuprichromit, $CuCr_2O_4$, vereinigt sich also mit der äquivalenten Menge Kupferoxyd unter Sauerstoffabgabe zu Cuprochromit, $Cu_2Cr_2O_4$, in umkehrbarer Reaktion.

Wenn die beiden Chromite und Kupferoxyd als feste Phasen vorhanden sind, gilt die Beziehung

$$[O_2] = \frac{[CuCr_2O_4]^2 \cdot [CuO]^2}{[Cu_2Cr_2O_4]^2} \cdot K = K'.$$

Es muß mithin jeder Temperatur ein bestimmter Druck des Sauerstoffs entsprechen. Das ist in der Tat der Fall.

Der Druck beträgt

bei	779°	819°	833°	840°	848°	860°	(875°)	878°
mm Hg	176	322	410	440	512	615	(760)	795.

Die eingeklammerten Werte sind interpoliert.

Das Ergebnis scheint auch mit der Phasenregel, die bei $B = 3$ und $P = 4$ ja $F = 1$ verlangt, zu stimmen. Bei genauerer Überlegung findet man aber einen Widerspruch. Wenn man sich das Gleichgewichtssystem ansieht, so wird man finden, daß alle hier vorkommenden Phasen bei der gebrauchten Formulierung von vornherein gegebene, konstante Zusammensetzung zeigen. Wir hätten also keine Möglichkeit, daran willkürlich etwas zu ändern und müssen darum die Phasenzusammensetzung als Freiheit streichen. Dann bleibt aber $F = 0$, d. h. ein solches System ist nur bei einer ganz bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Drucke existenzfähig.

Der Fehler liegt nun einfach darin, daß wir [CuO] als konstant angesehen haben. Wir haben ja schon oben (S. 655) erörtert, daß es nicht korrekt ist, von einem O_2-Gleichgewichtsdruck des „reinen Kupferoxyds" zu sprechen. Letzteres ist vielmehr in Wahrheit stets eine mehr oder minder verdünnte Lösung von Oxydul in Oxyd, deren Zusammensetzung vom Sauerstoffdrucke der Gasphase abhängt.

Wir haben also, da die Zusammensetzung der CuO-Phase nicht von vornherein festgelegt ist, doch noch eine Freiheit zur Verfügung. Wählen wir die Temperatur, so ist der Druck bestimmt, ebenso aber auch die Zusammensetzung der CuO-Phase.

Welche Substanzen man in unserem Falle als Bestandteile wählt, ist weniger wesentlich. Man kann zwischen Cu_2O, Cr_2O_3 und O bzw. Cu, Cr_2O_3 und O einerseits und Cu, Cr und O andrerseits schwanken.

Zu ähnlichen Überlegungen fordert auch das Gleichgewicht zwischen Kalk, Calciumcarbid, Kohlenstoff und Kohlenoxyd heraus, das von V. Rothmund[780] diskutiert worden ist. Wir haben hier das System

$$CaO + 3\,C \rightleftarrows CaC_2 + CO,$$

[779] L. Wöhler und P. Wöhler, Z. physik. Chem. *62*, 448 (1908).
[780] Z. anorg. Chem. *31*, 136 (1902).

also drei feste Phasen und eine gasförmige Phase. Nehmen wir in allen vier Phasen reine Stoffe an, so kommen wir auf den soeben erörterten Widerspruch gegen die Phasenlehre.

Hier liegen die Verhältnisse jedoch insofern einfacher, als die Gasphase bei den in Frage kommenden hohen Temperaturen zwar praktisch reines Kohlenoxyd, in Wirklichkeit aber doch ein Gleichgewichtsgemisch entsprechend der Beziehung

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$$

ist. Wir haben hier also bei drei Bestandteilen (Ca, C, O) tatsächlich eine Freiheit verfügbar. Dies äußert sich darin, daß zu jeder Temperatur ein bestimmter Gleichgewichtsdruck gehört.

Zu den hier behandelten Beispielen wird gewöhnlich auch das der Bildung von Ammoniak aus Bleioxyd und Ammoniumchlorid gerechnet. Die gebräuchliche Formulierung ist

$$PbO + NH_4Cl \rightleftarrows Pb(OH)Cl + NH_3.$$

Jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Ammoniakdruck, wie der Entdecker dieses Falles, F. ISAMBERT[781], fand.

Es genügt wohl die nach dem Vorangegangenen leicht verständliche Feststellung, daß wir bei dieser Formulierung auf den gleichen Widerspruch gegen die Phasenregel stoßen, um zu zeigen, daß die angegebene Gleichung nicht stimmen kann (Bestandteile würden hier PbO, HCl und NH_3 sein). Die Reaktion spielt sich auch gar nicht in dieser Weise ab. ISAMBERT gibt ausdrücklich an, daß das Gemisch von PbO und NH_4Cl außer Ammoniak auch Wasser abgibt.

Die von ihm mitgeteilten Werte sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Gleichgewichtsdrucke über Mischungen von Bleioxyd und Ammoniumchlorid.

Θ (C°)	P (mm Hg)	$p_{NH_3} = P - p_w$ (mm Hg)
17,5	296	281
22,0	346	326
24,2	377	355
27,0	420	393,5
29,7	469	438
32,1	514,5	479
36,3	599	554
39,5	675	621,5
42,0	733	672
45,9	839	764
48,9	926	839

Der Ammoniakpartialdruck ist von ISAMBERT in der Weise berechnet worden, daß von dem beobachteten Drucke der Dampfdruck des flüssigen Wassers bei der Versuchstemperatur, bei der die Wasserdampfkondensation erfolgte, subtrahiert wurde. Θ ist die Temperatur des ganzen Gleichgewichtssystems und mithin auch des Kondensats, P der Gesamtdruck, $P - p_w$ der Partialdruck des Ammoniaks.

[781] Compt. rend. *102*, 1313 (1886).

W. Ostwald[782] hat schon darauf hingewiesen, daß die Bestimmung von P_{NH_3} in dieser Weise unzulässig ist, weil das Kondensat kein reines Wasser, sondern wässeriges Ammoniak ist; man muß also, streng genommen, den kleineren Wasserdampfpartialdruck der Ammoniaklösung abziehen. Dadurch würden sich die Werte von p_{NH_3} etwas erhöhen.

Gleichzeitig ergibt sich nun aber die Notwendigkeit, die Formulierung des Gleichgewichts zu ändern in

$$PbO + 2\,NH_4Cl \rightleftarrows PbCl_2 + H_2O + 2\,NH_3,$$

so daß die Beziehung gelten wird:

$$[H_2O] \cdot [NH_3]^2 = \frac{K \cdot [PbO]\,[NH_4Cl]^2}{[PbCl_2]} = K'.$$

Das bedeutet aber, daß bei gegebener Temperatur und unter bestimmtem Druck die Zusammensetzung der Gasphase nur dann bestimmt ist, wenn über das Verhältnis $\frac{H_2O}{NH_3}$, wie in unserem Falle durch die Bedingung der Äquivalenz (da weder Wasser noch Ammoniak von Anfang an im Überschuß vorhanden), bereits verfügt ist. Diese Zusammensetzung ist aber kein ausgezeichneter Wert, sondern ein beliebiger in der ganzen Reihe der möglichen Systeme von den größten Ammoniak- bis zu den größten Wasserüberschüssen. Allgemein haben das Kondensat und die damit im Gleichgewichte stehende Gasphase veränderliche Zusammensetzung. Wir haben also folgende Sachlage:

4 Bestandteile: (PbO, HCl, NH_3, H_2O)[783],

5 Phasen: { PbO, $PbCl_2$, NH_4Cl als feste Phasen, flüssige Lösung von NH_3 und NH_4Cl in H_2O, Dampf: $NH_3 + H_2O$, }

also eine Freiheit.

Wählen wir die Temperatur, so ist der Druck festgelegt, ebenso aber auch die Zusammensetzung der wässerigen wie der gasförmigen Phase. Wählen wir frei die Phasenzusammensetzung (Zufügung von Überschüssen an H_2O oder an NH_3), so gibt es nur ein einziges Paar zugehöriger Werte von Druck und Temperatur.

Das gleiche gilt sinngemäß bei Festlegung des Druckes. Unser System ist also tatsächlich nicht ternär, sondern quaternär.

Die betrachteten Beispiele zeigen, daß äußerlich sehr einfach aussehende Fälle bei tieferem Eindringen sich als viel komplizierter herausstellen können. Unter allen Umständen aber erweisen sich Massenwirkungsgesetz und Phasenlehre als zuverlässige Führer, wenn man das Verhalten irgendeines Systems zutreffend darstellen will.

362. Fortsetzung der Beispiele für Gleichgewichte dritter Ordnung, dritter und höherer Unterordnung: eine flüssige und mehr als eine feste Phase. Hierher gehörige Fälle haben wir schon gelegentlich, nämlich beim „Anthracenpikrat", kennen gelernt. Sie liegen

---

[782] Lehrbuch II, 2, S. 963. Außerdem sättigt sich die Flüssigkeit natürlich mit Chlorammonium (die Löslichkeit von Bleichlorid und Bleioxyd ist sehr gering).

[783] Dabei muß zur Darstellung von $PbCl_2$ aus PbO und HCl allerdings ein Bestandteil, H_2O, negativ eingesetzt werden. Es bleibt aber keine andere Möglichkeit.

dort vor, wenn zwei Stoffe, A + AP oder P + AP, als Bodenkörper auftreten.

Es wurde dort auch bereits die Frage aufgeworfen (und verneint), ob A neben P als feste Phase existenzfähig sei. Es konnte an der Hand der Löslichkeitsdaten gezeigt werden, daß sich A neben P in die Verbindung umwandeln muß, und daß, je nach dem Mengenverhältnis der im Anfang vorhandenen Komponenten, entweder A oder P neben AP übrig bleiben wird. Auf jeden Fall muß also, wenn zwei feste Phasen auftreten, eine davon AP sein. Das gilt wenigstens für die dort gewählte Versuchstemperatur von 25°. Bei anderen Temperaturen können die Verhältnisse anders liegen, und es kann der Fall eintreten, daß als zwei feste Phasen nebeneinander nur A und P, nicht aber AP auftreten kann. Dazwischen müßte dann als Übergang sich das System mit den drei festen Phasen A, P und AP eingliedern.

Beispiele, bei denen diese verschiedenen Möglichkeiten bei gleicher Temperatur in Erscheinung treten, sind die Alkalipolyjodide.

Hier haben R. Abegg und A. Hamburger[784] festgestellt, daß z. B. das Kaliumtrijodid, KJ_3, bei 25° neben der wässerigen Lösung nicht als Bodenkörper existenzfähig ist, sondern daß statt seiner die Komponenten KJ und J_2 als feste Phasen auftreten (Systeme mit KJ und J_2 gemeinsam als Bodenkörper wurden allerdings nicht realisiert, nur solche mit je einer festen Phase; die Löslichkeitsverhältnisse gestatten aber doch den obigen Schluß). Dagegen läßt sich Rubidiumtrijodid, RbJ_3, aus wässeriger Lösung kristallisiert erhalten. Diese Verbindung befindet sich also bei 25° gegenüber Wasser in der gleichen Rolle wie „Anthracenpikrat" gegenüber Alkohol.

Auch bei Dreistoffsystemen finden sich Fälle, bei denen eine Verbindung unter Zerfall schmilzt. Diese Erscheinung ist analog dem inkongruenten Schmelzen des Natriumsulfatdekahydrats bei 32,382° zu einer für Dekahydrat und Anhydrid gesättigten Lösung unter Abscheidung von Anhydrid.

Hierher gehört das beim Schmelzen von Cupribikaliumchlorid-Dihydrat, $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, sich ausbildende Gleichgewicht. Dieses wasserhaltige Doppelsalz[785] schmilzt bei 92° zu einer Lösung unter gleichzeitiger Abscheidung von zwei neuen festen Stoffen, nämlich Cuprikaliumchlorid, $KCuCl_3$, und Kaliumchlorid. Die Zersetzung ist auch äußerlich daran zu erkennen, daß aus dem blaugrünen (tafelige Kristalle bildenden), zu einer grünlichen Lösung schmelzenden $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ farblose KCl-Würfel und braune Nadeln ($KCuCl_3$) entstehen. Dieser Prozeß[786] ist umkehrbar. Es besteht also bei 92° (und Atmosphärendruck) das Gleichgewicht

$$K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O \rightleftarrows KCuCl_3 + KCl + 2H_2O \text{ (Lösung)}.$$

Bei Abkühlung verschwinden die Glieder der rechten Seite, bei Erwärmung die linksstehende Verbindung. Diese ist unterhalb 92° allein beständig, während oberhalb nur die Spaltungsprodukte neben der Lösung existieren. Bei 92° liegt der Umwandlungspunkt des Systems. Wir haben hier drei Bestandteile, $KCuCl_3$, KCl und H_2O, neben ihrer ternären

[784] Z. anorg. Chem. *50*, 403 (1906).

[785] Näheres über die Existenzbedingungen der Doppelsalze findet man bei J. H. van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, (Leipzig, Engelmann, 1897).

[786] W. Meyerhoffer, Z. physik. Chem. *3*, 336 (1889); *5*, 97 (1890).

Verbindung, und vier Phasen, nämlich drei feste Phasen und die für alle drei festen Stoffe gesättigte Lösung (diese kann auch von Anfang an über dem $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ zugegen sein), also nur eine Freiheit. Da über diese durch den Druck bereits verfügt ist, sind Temperatur und Phasenzusammensetzung fixiert.

Weitere wohlbekannte Fälle vom gleichen Typus stellen die Schmelzerscheinungen beim d-Kaliumnatriumtartrat oder Seignettesalz (55°)[787] und beim Cupricalciumacetat (75°)[788] dar.

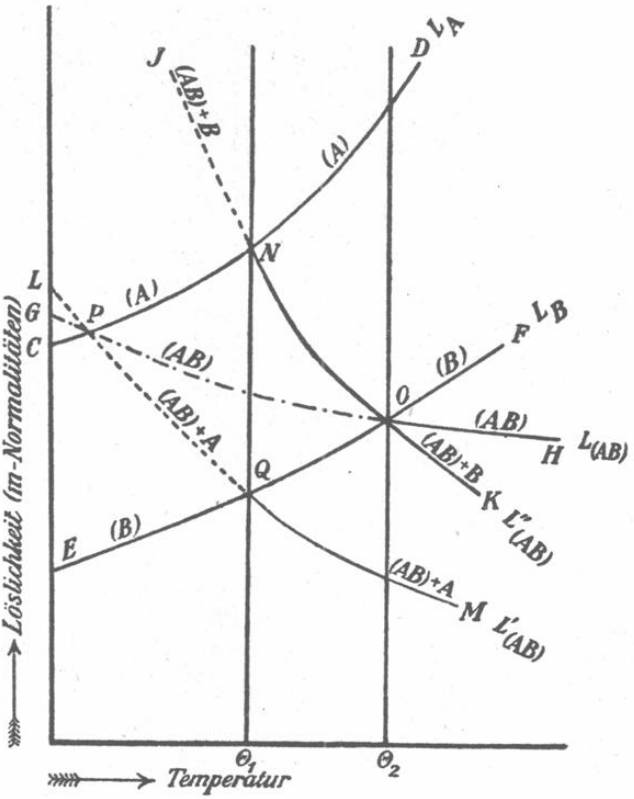


Fig. 139.
Löslichkeitsverhältnisse bei Doppelsalzen.

Beim Zusammenbringen fester Doppelsalze mit Wasser beobachtet man nun je nach der Versuchstemperatur (als Druck wird zunächst immer Atmosphärendruck angenommen) ein verschiedenartiges Verhalten. Die Verbindung kann sich glatt auflösen und schließlich eine gesättigte Lösung geben oder durch Wasser unter Abscheidung einer Komponente, eventuell sogar beider, gespalten werden.

Um ein klares Bild von den hierbei in Frage kommenden Verhältnissen zu erhalten, wollen wir an der Hand einer graphischen Darstellung (Fig. 139) die Löslichkeitsbeziehungen erörtern. Wir nehmen

[787] J. van Leeuwen, Z. physik. Chem. *23*, 33 (1897).
[788] L. Th. Reicher, Z. physik. Chem. *1*, 221 (1887).

an, daß die beiden Komponenten A und B sich zu der Verbindung (AB) vereinigen. Diese kann dann auch noch ein Hydrat sein; ebenso können A und B Kristallwasser enthalten. Das ist aber nebensächlich. Wir nehmen ferner an, daß A und B verschiedene Löslichkeiten besitzen. Beide mögen mit der Temperatur ansteigen. In der Figur ist CD die Löslichkeitskurve von A, EF diejenige von B. Die Konzentration soll, wie gewöhnlich, in Molekularnormalitäten gezählt werden.

Wenn die im folgenden zu erörternden Verhältnisse möglich sein sollen, muß die Löslichkeitskurve der Verbindung (AB) gegen die beiden Kurven von A und B geneigt sein, mit ihnen also irgendwo tatsächlich oder in der gedachten Verlängerung zum Schnitt kommen. Wir nehmen hier eine fallende Löslichkeitskurve an. Sie ist in der Figur mit GH bezeichnet und bezieht sich auf die Löslichkeit von (AB) in reinem Wasser.

Um nun über die zu erwartenden Gleichgewichtsverhältnisse etwas Bestimmtes aussagen zu können, müssen wir irgendeine Annahme über die Konstitution der wässerigen Lösung von (AB) machen. Sie kann mehr oder weniger starke Spaltung von (AB) in die Komponenten aufweisen. Am einfachsten werden die Verhältnisse, wenn man diesen Zerfall, was vielfach sicherlich erfüllt ist, so weitgehend annimmt, daß man die im Gleichgewicht vorhandene Menge von (AB) neben A und B praktisch vernachlässigen kann. Die sich daraus ergebende Sachlage ist dann ein vollständiges Analogon zu dem uns schon bekannten Verdampfungsgleichgewichte von NH_4Cl.

Es muß also in einer gesättigten, mit festem (AB) im Gleichgewichte stehenden Lösung die Gleichgewichtsbeziehung

$$(AB) \rightleftarrows A + B$$

die besondere Beziehung ergeben

$$[A] \cdot [B] = \dot{K} \cdot [(AB)] = K'.$$

Denn [(AB)] ist notwendig konstant, solange festes (AB) als Bodenkörper zugegen ist.

Nennen wir jetzt die Löslichkeit von (AB) $L_{(AB)}$, so wird in rein wässeriger Lösung, wo $[A] = [B]$ sein muß, $L_{(AB)}$ praktisch $= [A] = [B]$ sein, da wir je nach Voraussetzung den geringen auf das ungespaltene (AB) entfallenden Betrag vernachlässigen können, mithin $K' = L_{(AB)}^2$. Anders liegt die Sache, wenn gleichzeitig noch A oder B in einer Lösung von (AB) vorhanden sind.

Man wird die Löslichkeit von (AB) in einer Lösung von A am besten so ermitteln können, daß man bestimmt, wieviel B sich in einer solchen mit (AB) im Gleichgewichte stehenden Lösung vorfindet. Dieses B kann ja nur durch Auflösung von (AB) in die Flüssigkeit gekommen sein. Analog wird die Löslichkeit von (AB) in einer B-Lösung durch Ermittelung des Gehaltes an A festgestellt.

Von besonderer Wichtigkeit für unsere Betrachtung ist nun die Löslichkeit von (AB) in den gesättigten Lösungen von A bzw. von B. Wir können diesen Wert sehr leicht aus der Löslichkeit des (AB) in reinem Wasser und den Löslichkeiten der betreffenden Komponenten berechnen.

Sei L_A die Löslichkeit von A, so muß in Berührung mit festem A eine Flüssigkeit stets eine Konzentration $[A] = L_A$ zeigen. Bringen wir in eine solche gesättigte Lösung von A noch (AB), so wird die Kon-

zentration an B, die sich nach Einstellung des Lösungsgleichgewichtes von (AB) vorfindet, nach obigem die zu messende Löslichkeit von (AB) in dieser A-Lösung darstellen. Wir wollen sie mit $L'_{(AB)}$ bezeichnen.

Nach der Gleichgewichtsgleichung für (AB) haben wir dann, da $[A] \cdot [B] = K'$ ist,

$$[A] \cdot [B] = L^2_{(AB)}$$

$$\text{und } [B] = \frac{L^2_{(AB)}}{[A]} = \frac{L^2_{(AB)}}{L_A} = L'_{(AB)}.$$

Genau entsprechend finden wir die Löslichkeit des (AB) in einer gesättigten Lösung von B, die wir $L''_{(AB)}$ nennen, zu

$$L''_{(AB)} = [A] = \frac{L^2_{(AB)}}{L_B}$$

Diese Werte von $L'_{(AB)}$ und $L''_{(AB)}$ sind nun für die unserer Figur zugrunde gelegten Löslichkeitsverhältnisse berechnet und in das Diagramm eingetragen worden.

Die so erhaltene Kurve für $L'_{(AB)}$ ist LM, die für $L''_{(AB)}$ ist JK.

Die sich hieraus ergebenden geometrischen Verhältnisse bestimmen in leicht zu übersehender Weise das Verhalten der in Frage kommenden Stoffe und die auftretenden Lösungsgleichgewichte.

Wir wollen das nun näher betrachten.

JK schneidet CD im Punkte N mit der Abszisse Θ_1 und EF im Punkte O mit der Abszisse Θ_2. Was diesen beiden Temperaturen für eine Bedeutung zukommt, werden wir sogleich sehen.

Nehmen wir an, daß wir bei einer Temperatur unterhalb Θ_1 die feste Verbindung (AB) in reines Wasser brächten, um eine gesättigte Lösung davon herzustellen. Die zu der gewählten Temperatur gehörige Löslichkeit von (AB) finden wir auf der Kurve GH verzeichnet. Sollte sich diese Konzentration der (AB)-Lösung wirklich herstellen lassen, so wäre in diesem Punkte $[A] = [B] = L_{(AB)}$ (wegen der praktisch völligen Spaltung von (AB) in die Komponenten). Eine solche Lösung von (AB) muß mithin für B übersättigt sein, wie man aus der gegenseitigen Lage der Kurven GH und EF an dieser Stelle sofort entnehmen kann. Sie würde sich also überhaupt nur herstellen lassen, wenn B zur Bildung übersättigter Lösungen neigt, und auch in diesem Falle sogleich eine Veränderung erleiden, sobald B, wenn auch nur in Gestalt eines kleinen Keims, hinzukommt. Dann scheidet sich natürlich B aus, bis $[B] = L_B$ geworden ist. Damit wird aber das Sättigungsgleichgewicht von (AB) gestört, welches ja

$$[A] \cdot [B] = L^2_{(AB)}$$

verlangt. Es muß also neues (AB) in Lösung gehen. Das wird wieder zur Ausfällung von B führen, während das entsprechende A vorläufig noch in Lösung bleibt und sich darin immer mehr anreichert, da ja offenbar die Sättigungsgleichgewichte von (AB) und B nicht eher gleichzeitig erfüllt sind, bis

$$[A] \cdot [B] = L^2_{(AB)}$$

$$\text{und } [B] = L_B,$$

$$\text{mithin } [A] = \frac{L^2_{(AB)}}{L_B} = L''_{(AB)}$$

geworden ist. Wie stark sich also [A] anreichern muß, ist aus dem dieser Temperatur entsprechenden Werte der Kurve für $L''_{(AB)}$ (Kurve JK) zu ersehen.

Nun kann offenbar diese Konzentration an A nur dann erreicht werden, wenn sich die Lösung in bezug auf A übersättigen läßt. Andernfalls, und das ist wohl die Regel und beim Hinzukommen eines Keims von A überhaupt notwendig, muß sich A in fester Form ausscheiden, wenn [A] den Wert von L_A für diese Temperatur überschreitet. Da dann aber noch kein Lösungsgleichgewicht für (AB) eingetreten sein kann, das ja eben für [A] einen höheren Wert als L_A verlangt, so muß fortlaufend neben B sich nun auch A abscheiden, und dieser Vorgang findet nicht eher ein Ende, als bis alles feste (AB) verschwunden ist.

Das Ergebnis ist also, daß (AB) unterhalb Θ_1 gesättigte Lösungen weder in reinem Wasser noch auch in einer für A oder B oder beide gesättigten Flüssigkeit liefern kann, sondern unter Abscheidung von A und B zersetzt wird.

Anders bei Θ_1. Dort ist ja der Wert von [A], den das Lösungsgleichgewicht von (AB) verlangt, nämlich $L''_{(AB)}$, gerade gleich L_A. Die Lösung wird also durch die beim Zusammenbringen von (AB) mit Wasser zunächst, wie vorher, erfolgende Abscheidung von B nur gerade gesättigt für A, und die Zersetzung von (AB) bei der Auflösung hört auf, sowie die Bedingung $[A] = L_A$ erfüllt ist, ohne daß mithin A zur Abscheidung kommt. Das heißt: es bleibt weiterhin zugesetztes oder noch unzersetzt vorhandenes (AB) als Bodenkörper bestehen, und wir haben hier also eine Lösung, die sowohl mit B als auch mit (AB) als fester Phase im Gleichgewichte ist.

Oberhalb Θ_1 liegt nun die zum Lösungsgleichgewichte des (AB) gehörende A-Konzentration, $L''_{(AB)}$, noch unterhalb L_A, wie die Figur nach der Lage der Kurvenstücke NO und ND zueinander erkennen läßt. Eine Abscheidung von A kommt also in diesem Gebiete überhaupt nicht mehr in Frage. Vielmehr bleibt (AB) neben B als Bodenkörper bestehen, sobald [A] infolge der anfänglichen Abscheidung von B und Anreicherung von A auf $L''_{(AB)}$ gestiegen ist. Bringt man also reines (AB) in reines Wasser oberhalb Θ_1, so wird es zunächst in B und Lösung zersetzt, während es weiterhin dann neben B als Bodenkörper auftritt, wenn man genügend (AB) anwendet.

Bei der Temperatur Θ_2, im Punkte O, schneidet nun die Kurve für $L_{(AB)}$, GH, die Löslichkeitskurve von B, EF. Hier ist also der beim Lösungsgleichgewichte des (AB) erreichte Wert von [B] (= [A]) = L_B. Bringen wir bei dieser Temperatur (AB) in Wasser, so wird daher dieses bei der Auflösung von (AB) nur eben an B gesättigt, es kann sich aber kein B mehr ausscheiden. Anderseits wird man einer solchen Lösung ohne weitere Folgen auch festes B zusetzen können. Da die Flüssigkeit an B bereits gesättigt ist, fällt der Zusatz einfach zu Boden und bildet dort neben schon vorhandenem (AB) eine zweite feste Phase.

Oberhalb Θ_2 endlich wird bei der Auflösung von (AB) auch L_B nicht mehr erreicht, wie sich aus der Lage von OF und OH ergibt. Eine Zersetzung von (AB) unter Abscheidung von B ist hier also erst recht nicht mehr möglich: (AB) löst sich unverändert zu einer Flüssigkeit, deren Konzentration auf der Kurve GH liegt, also die Löslichkeit von (AB) in reinem Wasser darstellt.

Würde man nun einer solchen Lösung einen Überschuß von B zu-

setzen, so würde sich B auflösen müssen, da ja die Lösung hieran noch nicht gesättigt ist. Hand in Hand damit muß sich aber A aus der Lösung ausscheiden, damit die Konstanz des Produktes $[A] \cdot [B] = L^2_{(AB)}$, die das Gleichgewicht mit festem (AB) verlangt, gewahrt bleibt. Die Ausscheidung von A kann natürlich, da wir uns ja hier ganz tief unter dem Sättigungswerte von A befinden, nur in Form von (AB) erfolgen. Gleichgewicht ist erreicht, sobald [A] bis auf $L''_{(AB)}$ gesunken ist. Dann haben wir wieder (AB) neben B als Bodenkörper. Oder mit andern Worten: eine an B gesättigte Lösung nimmt (AB) nur bis zum Betrage von $L''_{(AB)}$ (gemessen durch die A-Konzentration) auf.

Etwas Analoges gilt auch für Überschüsse von A bei und oberhalb Θ_1. Wir sahen ja schon, daß die Zersetzung des (AB) durch Wasser bei Θ_1 zu einem Werte von [A] führt, der nur gerade gleich L_A ist. Da mithin die Lösung für A gerade gesättigt ist, kann sich allerdings kein A ausscheiden; es wird sich aber auch keines auflösen, wenn wir es bei Θ_1 der schon für (AB) und B gesättigten Lösung zufügen. Folglich haben wir bei Θ_1 diejenige Temperatur, bei welcher die Lösung für alle drei Stoffe, (AB), B und A, gesättigt ist, alle drei also nebeneinander als Bodenkörper enthalten kann.

Wählen wir aber eine Lösung, die oberhalb Θ_1 im Gleichgewichte mit (AB) und B steht, und setzen wir dieser festes A zu, so muß es sich lösen, weil die Lösung A nur im Betrage von $L''_{(AB)} < L_A$ enthält. Dementsprechend muß hier B aus der Lösung verschwinden, bis [B] zusammen mit der der Sättigung für A entsprechenden Konzentration $[A] = L_A$ der Bedingung genügt, daß

$$[B] \cdot [A] = L^2_{(AB)}.$$

Es muß also [B] auf $L'_{(AB)}$ sinken. Das ist aber, solange noch festes B vorhanden ist, unmöglich. Die Folge ist also, daß das feste B unter Abscheidung von (AB), Wiederauflösung von B, Wiederabscheidung von (AB) usw. völlig aufgebraucht wird, worauf sich dann [B] auf den entsprechenden Wert der Kurve LM, die EF in Q (ebenfalls bei Θ_1) schneidet, einstellen wird. Auch hier wird mithin die Löslichkeit von (AB), nun aber durch die Konzentration des B in Lösung gemessen, durch einen Überschuß einer Komponente, hier A, verringert erscheinen.

Wir haben also zwischen Θ_1 und Θ_2 dasjenige Gebiet, in dem (AB) neben einer seiner Komponenten A oder B unter der Lösung bestehen kann. War ursprünglich reines (AB) angewandt worden, so kann die zweite feste Phase nur B sein, ebenso natürlich bei einem Überschuß von B. Bei überschüssigem A kann, solange der Überschuß noch nicht zum Verbrauche alles festen B ausreicht, ebenfalls noch B die zweite feste Phase sein. Ist alles B verbraucht, so bringt ein weiterer Zusatz von A eine Erhöhung von [A] hervor, während [B] entsprechend sinkt. Während dieser Anreicherung von A und Verarmung an B ist (AB) allein als feste Phase zugegen. In Lösungen mit zwischen $L''_{(AB)}$ und L_A liegenden [A]-Werten und den entsprechenden zwischen L_B und $L_{(AB)}$ fallenden [B]-Werten kann man also (AB) auch bei Abwesenheit einer festen Komponente eintragen, ohne daß es Zersetzung erleidet. Es fällt einfach ungelöst zu Boden, da die Lösung bereits für (AB) gesättigt ist. Ist bei weiterer Zufügung von A schließlich [A] auf L_A gestiegen, so bleibt von da ab A ungelöst und bildet nun die zweite feste Phase.

Es existiert also nur eine einzige Temperatur, Θ_1, in der das System

drei feste Phasen, A, B und (AB), enthalten kann. Unterhalb haben wir höchstens zwei Phasen, A + B, oberhalb ebenfalls, und zwar entweder A + (AB) oder B + (AB), auch jenseits von Θ_2.

Erwärmt man ein mit der Lösung im Gleichgewichte stehendes Gemisch von festem A und B auf Θ_1, so tritt hier (AB) neben A und B als dritte feste Phase auf. Steigern wir die Temperatur weiter, so verschwindet eine der beiden Komponenten, und es bleibt nur (AB) und die andere Komponente übrig. Welche das ist, richtet sich danach, welche von beiden ursprünglich in größerer molarer Menge im Bodenkörper war. Wenn dieser durch Zersetzung von reinem (AB) entstanden war, muß das B sein, da A wegen seiner höheren Löslichkeit zu einem größeren Anteile als B in der Flüssigkeit geblieben war.

Θ_1 ist also die Grenze der beiden verschiedenen Zweiphasensysteme, ohne und mit (AB) als Bodenkörper, oder der Umwandlungspunkt.

(AB) ist unterhalb Θ_1 überhaupt nicht unter der Lösung beständig, sondern zerfällt in seine Komponenten. Zwischen Θ_1 und Θ_2 wird reines (AB) durch Wasser unter Abscheidung von B teilweise zersetzt. Oberhalb Θ_2 löst es sich dagegen unzersetzt in Wasser.

Das Gebiet von Θ_1 bis Θ_2 heißt das Umwandlungsintervall.[789] Θ_2 könnte man „Zersetzungsgrenze" nennen.

Die bei Doppelsalzen des vorliegenden Typus zu beobachtenden Löslichkeits-, Bildungs- und Umwandlungsverhältnisse sind damit vollständig zu übersehen.

Ein gut studiertes Beispiel ist der Astrakanit.[790]

Es handelt sich hier um das Gleichgewicht

$$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O \rightleftarrows MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4\,H_2O + 13\,H_2O\,(\text{Lösung})$$
$$(\text{Astrakanit}).$$

Der Umwandlungspunkt liegt bei 22°. Unterhalb sind nur Bittersalz und Glaubersalz beständig. Oberhalb wird Astrakanit durch Wasser partiell in Glaubersalz und Lösung gespalten. Die Zersetzungsgrenze liegt bei rund 25°, so daß das Umwandlungsintervall nur etwa drei Grade umfaßt.

Es ist noch hervorzuheben, daß der Umwandlungspunkt (entsprechend dem allgemeinen Reaktionsgesetz) mit dem Druck veränderlich ist. Wir haben hier drei feste und eine flüssige, also vier Phasen, bei drei Bestandteilen mithin eine Freiheit. Verfügen wir darüber durch Wahl des Druckes, so sind damit Temperatur und Phasenzusammensetzung bereits bestimmt. In der Praxis arbeitet man nun vorwiegend unter Luftzutritt; daß dabei überhaupt eine Gasphase, also eine fünfte Phase, möglich ist, ohne daß die Freiheit bezüglich der Druckbestimmung verloren geht, erklärt sich einfach aus dem Hinzukommen der Luft als vierter Systembestandteil. Bei Abwesenheit von Luft ist, wenn noch der Dampf als fünfte Phase hinzukommt, der Umwandlungspunkt als fünffacher Punkt eine Systemkonstante. Alle fünf Phasen zusammen sind also nur bei drei ganz bestimmten, koordinierten Werten von Temperatur, Dampfdruck und Phasenzusammensetzung existenzfähig.

Wir hatten oben praktisch völlige Spaltung des Doppelsalzes in Lösung angenommen. Die mitgeteilten Betrachtungen bleiben auch dann

[789] W. Meyerhoffer, Z. physik. Chem. *5*, 109 (1890).
[790] H. W. B. Roozeboom, Z. physik. Chem. *2*, 513 (1888).

in Geltung, wenn nachweisbare Mengen von (AB) neben den Komponenten fortbestehen. In gesättigter Lösung von (AB) wird ja auf jeden Fall

$$[A] \cdot [B] = K'$$

sein müssen. Nur ist alsdann $L_{(AB)}$ nicht mehr $= [A] = [B]$, sondern $> ([A] = [B])$. Daher wird $K' < L^2_{(AB)}$.
Dadurch rückt die Kurve JK tiefer, und ebenso LM, und es resultiert eine Verschiebung von Θ_1 und Θ_2. Prinzipielle Schwierigkeiten ergeben sich jedoch nicht.

Weiterhin kann auch der Fall eintreten, daß nicht Unterschreitung, sondern Überschreitung des Umwandlungspunktes die Zersetzung der Verbindung in die Komponenten bewirkt. Es ist dazu nur erforderlich, daß die Löslichkeitsverhältnisse durch Temperaturänderung in einem Sinne beeinflußt werden, der dem in obigen Erörterungen angenommenen entgegengesetzt ist. Wir werden ein solches Beispiel gleich noch kennen lernen.

In der Regel werden die Stoffe A und B verschiedene Löslichkeiten besitzen, oder zum wenigsten werden sich ihre Löslichkeitskurven niemals völlig decken. Das ist ja auch die Ursache der partiellen Spaltung der Doppelsalze im Umwandlungsintervall.

Völlige Identität der Löslichkeitskurven ist nun aber sehr verbreitet bei optischen Antipoden.

Nehmen wir also an, daß A und B optisch isomer wären, dann würden die Kurven CD und EF zusammenfallen, und statt der beiden verschiedenen, die Löslichkeit von (AB) in gesättigter B-Lösung und gesättigter A-Lösung darstellenden Kurven JK und LM, würde ebenfalls nur eine einzige Kurve auftreten. Wir nehmen als identische Löslichkeitskurve der Isomeren CD und als Löslichkeitskurve der Verbindung in der an A oder B gesättigten Lösung LM, während GH wieder die Kurve der Löslichkeit von (AB) in reinem Wasser sein soll.

Da, wo GH die Löslichkeitskurve CD schneidet, ist $L_{(AB)} = L_A$. Folglich muß dort auch $L'_{(AB)} = \frac{L^2_{(AB)}}{L_A} = L_A$ sein, d. h. es muß durch den gleichen Punkt auch die Kurve LM hindurchgehen, wie die Figur auch zeigt. Dieser Punkt (P) ist nun ohne besondere Bedeutung in unserem früheren Falle zweier verschieden löslichen Komponenten und ist dort darum auch gar nicht erwähnt worden. Bei optischen Isomeren ist aber P der Umwandlungspunkt.

Den Kurvenast LP müssen wir uns hier wegdenken, da er den imaginären Fall einer negativen Löslichkeitsverminderung von (AB) in einer gesättigten Komponentenlösung darstellt. Es bleiben also die Äste GP und CP unterhalb der zu P gehörigen Temperatur. Ihre Lage zeigt, daß dort die Verbindung löslicher ist als jede der Komponenten, mithin in beide Komponenten zerfallen muß, und zwar vollständig, da sie ja beide in äquimolaren Mengen liefert und bei gleicher Löslichkeit keine von ihnen in der Lösung sich anreichern kann. Oberhalb Θ_P aber wird, wenn A und B im stöchiometrischen Verhältnis vorliegen, das Komponentengemisch sich vollständig in die Verbindung umwandeln müssen, während bei Überschuß einer Komponente diese zusammen mit der Verbindung Bodenkörper wird.

In P haben wir also wieder einen fünffachen Punkt mit den uns schon bekannten Eigenschaften.

Von Beispielen ist das Salz von SCACCHI, das Natriumammoniumracemat, $d\text{-}NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot l\text{-}NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ besonders bekannt. Das Gleichgewicht ist:

$$\text{Racemat} \cdot 2H_2O + 6H_2O \rightleftarrows \text{r-Tartrat} \cdot 4H_2O + \text{l-Tartrat} \cdot 4H_2O.$$

Die Umwandlungstemperatur ist 27°. Dadurch findet die Tatsache ihre Erklärung, daß PASTEUR, als er bei Temperaturen unter 27° arbeitete, ein durch Auslese trennbares Gemisch von r- + l-Tartrat erhielt, während STAEDEL, der oberhalb 27° seine Versuche anstellte, keine Spaltung des Racemats beobachten konnte.[791]

Die schon erwähnte umgekehrte Lage der Beständigkeitsgebiete zeigt das System Rubidiumracemat $\rightleftarrows$ r- + l-Rubidiumtartrat.[792] Oberhalb der Umwandlungstemperatur von 40° ist hier das Tartratgemisch beständig, unterhalb das Racemat.

Erwähnt möge noch werden, daß die Sachlage komplizierter wird, wenn man nicht, wie bisher geschehen, den einfachsten Fall einer Verbindung von A und B im Molverhältnis 1:1 hat, sondern in anderweitigen Verhältnissen. Doch kann darauf nicht näher eingegangen werden.

In Wirklichkeit sind auch bei den einfacheren Fällen außer der Verbindung und den Komponenten noch andere Gleichgewichtsbestandteile, namentlich in wässerigen Lösungen, vorhanden, nämlich die Produkte der elektrolytischen Dissoziation, die Ionen. Es lagert sich also über das oben erörterte Spaltungsgleichgewicht noch eine Anzahl von Ionengleichgewichten. Immer aber steht die Konzentration der nichtionisierten Gleichgewichtsteilnehmer in gesetzmäßigen Beziehungen zur Gesamtkonzentration, so daß man bei Kenntnis der Ionisationsverhältnisse, die allerdings noch recht lückenhaft ist, die maßgebenden „wahren" Löslichkeiten (s. S. 378) aus den scheinbaren ableiten könnte. Prinzipielle Schwierigkeiten bedingt die Ionisation nicht.

Auch auf diese Dinge kann hier nicht näher eingegangen werden

363. Vierte und höhere Ordnungen der chemischen Gleichgewichte: vier und mehr Bestandteile. Eine ausführliche Besprechung dieses Gebietes würde über den Rahmen dieses Lehrbuches weit hinausführen. Prinzipiell neue Gesichtspunkte treten auch bei weiterer Komplizierung der Verhältnisse durch Hinzutreten von noch mehr Bestandteilen und die Möglichkeit der Ausbildung einer noch größeren Zahl von Phasen nicht auf. Massenwirkungsgesetz und Phasenlehre regeln auch hier die Gleichgewichtsbeziehungen.

Von besonderem Interesse und vielfach untersucht ist die wechselseitige Umsetzung der vier Salze, die man aus je zwei Säuren und Basen herstellen kann.

Solche Salzpaare heißen reziprok.[793]

Ein besonders bekanntes Beispiel ist die zur Gewinnung von Kalisalpeter aus Chilesalpeter und Chlorkalium benutzte Umsetzung.

---

[791] Literatur bei J. H. VAN'T HOFF und CH. M. VAN DEVENTER, Z. physik. Chem. *1*, 181 (1887).
[792] J. H. VAN'T HOFF und W. MÜLLER, Ber. *31*, 2206 (1898).
[793] W. MEYERHOFFER, vgl. Z. physik. Chem. *28*, 453 (1899); *31*, 370 (1899); *38*, 307 (1901).

Das Gleichgewicht lautet:

$$NaNO_3 + KCl \rightleftarrows NaCl + KNO_3.$$

Die Frage nach der Zahl der Bestandteile und dementsprechend der Freiheiten bei gegebener Phasenzahl in derartigen Fällen erledigt sich folgendermaßen.

Man kann allerdings, wenn man einen Bestandteil auch negativ miteinsetzen will, auf drei Bestandteile kommen, z. B. im obigen Falle $NaNO_3$, KCl und NaCl. Dann wird KNO_3 durch $KCl + NaNO_3 - NaCl$ dargestellt. Befriedigender ist wohl aber die Wahl von vier Bestandteilen, nämlich entweder der Basen- und Säureanhydride oder besser noch (da dies, wie gerade in dem von uns gewählten Beispiele der Fall, manchmal nicht möglich ist — HCl hat kein Anhydrid! —) der Ionen, also hier $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, NO_3' und Cl'.

Nun zeigt aber die Untersuchung solcher Beispiele, daß die Zahl der Freiheitsgrade in derartigen Fällen nicht auf vier, sondern auf drei Bestandteile zutrifft. Der Grund hierfür liegt klar zutage. Er besteht in einer durch die Natur der Systeme von vornherein bedingten Beschränkung der Freiheiten durch die notwendigerweise vorhandene Äquivalenz der Summe der Basen- und Säurenäquivalente, bzw. der Kationen- und Anionenäquivalente. Daß man, wenn man die Ionen als Bestandteile wählt, für keinen der Bestandteile allein die Konzentration unabhängig ändern kann, ist ohne weiteres einleuchtend. Denn wir kennen keine isolierten elektrolytischen Ionen, z. B. keine Lösung von Chlorion für sich, ohne gleichzeitiges Vorhandensein der entsprechenden Menge irgendeines Kations. Wollen wir also z. B. in unserem System die Konzentration von Cl' vermehren, so können wir das, ohne gleichzeitig wieder noch einen neuen Bestandteil in Gestalt eines ganz fremden Kations (z. B. $H^{\cdot}$) hinzuzubringen, nur durch Zufügung von KCl oder NaCl bewirken. Wir sehen also, daß die Änderungen der Konzentration unserer Bestandteile immer paarweise verknüpft sind, und daraus ergibt sich eine Verminderung der Zahl der Freiheiten um 1.

Nehmen wir als Beispiel den Fall

$$Na_2CO_3 + 2\,KBO_2 \rightleftarrows K_2CO_3 + 2\,NaBO_2,$$

also ein Carbonat-Metaborat—Gemisch, und wählen wir als Bestandteile

$$Na_2O,\ K_2O,\ CO_2 \text{ und } B_2O_3,$$

so können wir allerdings jeden der Bestandteile unabhängig vermehren oder vermindern, wenn wir Kaliumoxyd, Natriumoxyd, Kohlendioxyd oder Borsäureanhydrid zufügen oder wegnehmen. Dann haben wir aber eben auch nicht mehr nur das reziproke Salzpaar, sondern ein Gemisch davon mit Komponentenüberschüssen. Hier wird der Freiheitsgrad darum auch um eine Stufe höher sein als bei dem reziproken Paar, und zwar der natürliche, für vier unabhängige Bestandteile vorauszusehende.

Ein besonders interessantes Beispiel reziproker Salzpaare ist das System

$$BaCO_3 + K_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4 + K_2CO_3.$$

Die hier auftretenden Gleichgewichtserscheinungen bilden schon einen Teil der klassischen Untersuchungen von C. M. GULDBERG und

P. WAAGE über die chemischen Affinitäten[794], die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf chemische Reaktionen.

Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden schwerlöslichen Stoffe $BaCO_3$ und $BaSO_4$ bringen es mit sich, daß sie beide nebeneinander als Bodenkörper nur dann im Gleichgewichte sein können, wenn das Verhältnis von Alkalicarbonat zu Alkalisulfat in der Lösung einen konstanten Wert hat, der etwa 4 beträgt (wässerige Lösung bei Zimmertemperatur). Sinkt das Konzentrationsverhältnis dauernd unter diesen Wert, so verschwindet das Carbonat, überschreitet es ihn dauernd, so verschwindet das Sulfat vollständig. Von dieser Tatsache wird ja bekanntlich in der Analyse Gebrauch gemacht, um das leichter als Bariumsulfat lösliche Strontiumsulfat in das mit Bariumcarbonat nahezu gleich lösliche Strontiumcarbonat zu verwandeln, ohne daß das Bariumsulfat eine Änderung erfährt, womit dann die Trennung der beiden Elemente ermöglicht ist. Man behandelt dazu das Gemisch mit einer etwa äquimolaren Mischung von Alkalicarbonat und -sulfat in wässeriger Lösung. Die Wirkung dieser Maßnahme ist ohne weiteres verständlich.

Handelt es sich jedoch um die Frage, wie die Verhältnisse liegen werden, wenn man Wasser mit allen vier Stoffen zu sättigen sucht, so ergibt sich wegen der außerordentlich hohen Sättigungskonzentration des Kaliumcarbonats, welche diejenige des Kaliumsulfats um weit mehr als das vierfache übertrifft, daß bei Sättigung für Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat $BaSO_4$ als Bodenkörper unmöglich ist und nur $BaCO_3$ bestehen kann.[795]

In den vorstehend erwähnten Fällen war stets Wasser als fünfter Bestandteil angenommen. Es existieren aber offenbar auch Gleichgewichte zwischen festen Stoffen bei Abwesenheit eines Lösungsmittels.

Darüber geben Untersuchungen von W. SPRING[796] Aufschluß. Es handelt sich hier gerade wieder um das System Bariumcarbonat und -sulfat + Alkalicarbonat und -sulfat.

Es zeigte sich, daß beim intensiven Durcheinanderschütteln von $BaCO_3 + Na_2SO_4$ einerseits und von $BaSO_4 + Na_2CO_3$ anderseits Reaktion erfolgt, indem sich im ersten Falle etwas $BaSO_4$ neben Na_2CO_3, im zweiten etwas $BaCO_3$ und Na_2SO_4 bilden. Ungleich wirksamer ist starkes Zusammendrücken der Reagentien. Durch kurz dauernde Kompression auf 6000 Atmosphären, analytische Untersuchung des Produktes, erneutes Pulvern der erhaltenen Pastillen, nochmalige Kompression usf. konnte schließlich ein sich weiterhin nicht mehr ändernder Grenzzustand erzielt werden, bei welchem ein Gemisch von 1 Teil $BaCO_3$ + 3 Teile Na_2SO_4 bei Zimmertemperatur einen Umsatz von ca. 80% des $BaCO_3$ in $BaSO_4$ ergab. Wurden umgekehrt auf 1 Teil $BaSO_4$ 3 Teile Na_2CO_3 angewandt, so wurde ein ca. 10%iger Umsatz erzielt. Die Reaktion ist also zweifellos umkehrbar. Über die Natur des erzielten Gleichgewichts läßt sich noch nichts Endgültiges sagen, zumal da noch nicht festgestellt ist, in welchem Zustande sich eigentlich das Endprodukt befindet. Daß hierbei feste Lösungen der Reagentien auftreten, kann man aus der Beobachtung entnehmen, daß die Umsetzung nach Druckentlastung noch einige Zeit fortschritt. Vielleicht beruht diese Erscheinung aber auch darauf, daß nach

---

[794] OSTWALD's Klassiker Nr. 104 (Leipzig, Engelmann).
[795] W. MEYERHOFFER, Z. physik. Chem. *38*, 307 (1901); *53*, 513 (1903).
[796] Bull. [2] *44*, 166 (1885); *46*, 299 (1886).

Druckentlastung die zum Verlauf der Reaktion notwendige innige Berührung der Reagentien (ohne eigentliche gegenseitige Lösung) durch die sich in langsamer Reaktion bildende Zwischenschicht der Reaktionsprodukte erst allmählich aufgehoben wurde, womit die Reaktion zum Stillstande kommen mußte.

Die Zahl der quaternären und höheren Gleichgewichte ist sehr groß. Wir können, ohne uns ins Uferlose zu verlieren, hier nicht tiefer in dieses Gebiet eindringen. Es soll nur noch erwähnt werden, daß ein besonders wichtiges Kapitel daraus die Bildungs- und Gleichgewichtsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen sind, die für das Verständnis der in den Salzlagerstätten herrschenden Verhältnisse von einschneidender Bedeutung sind. Hier möge auf die Herausgabe der gesammelten, an wenig zugänglicher Stelle veröffentlichten grundlegenden und erschöpfenden Untersuchungen J. H. VAN'T HOFFS und seiner Mitarbeiter verwiesen werden.[797]

Als Literaturquelle, die zur Einführung auch in kompliziertere Gleichgewichtsverhältnisse geeignet ist, sei eine Monographie[798] von A. FINDLAY genannt.

364. Nochmals Bestandteile, Phasen und Freiheiten. Die Frage nach der Zahl der Bestandteile und der Phasen ist nicht in allen Fällen ganz leicht zu beantworten. Daher kommt es, daß die nach der Phasenregel berechnete Zahl der Freiheiten gelegentlich in Widerspruch mit den Ergebnissen der Beobachtung zu stehen scheint, wenn man an irgend einer Stelle bei der Berechnung, verführt durch scheinbar ganz unzweifelhafte Eigenschaften der betrachteten Systeme, einen Fehler begangen hat. Gewisse Fälle, in denen solche scheinbaren Widersprüche vorliegen, sind lebhaft diskutiert worden.[799] Wir wollen im folgenden versuchen, eine ganz klare Lösung zu finden, die sich als stets anwendbar erweist, und zusehen, ob sie sich in einigen besonderen Fällen bewährt.

Es war schon oben (S. 224) betont worden, daß die Zahl der Bestandteile, das B der Phasengleichung

$$F = B - P + 2,$$

eine Mindestzahl bedeutet, d. h. die Zahl der Substanzen, die zur Darstellung der Zusammensetzung jeder Phase unbedingt erforderlich ist. Danach hat sich die Wahl der Bestandteile zu richten. Auch hatten wir schon mehrfach Gelegenheit, die Möglichkeit zu erörtern, daß man bei der Darstellung der Zusammensetzung irgendeiner Phase einen Bestandteil negativ rechnen muß. Doch läßt sich in der Regel durch geeignete Wahl der Bestandteile diese Notwendigkeit umgehen. Man darf dann nur nicht darauf bestehen, daß jeder Bestandteil auch wirklich in meßbarer Konzentration in jeder Phase frei vorkommen müsse. Das be-

[797] Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen insbesondere des Staßfurter Salzlagers, herausgegeben von H. PRECHT und E. COHEN (Leipzig, Akad. Verlagsges., 1912).

[798] Einführung in die Phasenlehre usw. BREDIG's Handbuch der angewandten physik. Chem., Bd. VI (Leipzig, Barth).

[799] J. H. VAN'T HOFF, Ber. *35*, 4263 (1902). R. WEGSCHEIDER, Z. physik. Chem. *43*, 89, 93, 376 (1903); *45*, 496, 697 (1903); *49*, 229 (1904). W. NERNST, Z. physik. Chem. *43*, 103 (1903); *49*, 232 (1904). J. J. VAN LAAR, Z. physik. Chem. *43*, 741 (1903); *47*, 228 (1904). A. BYK, Z. physik. Chem. *45*, 465 (1903); *47*, 223 (1904); *49*, 233 (1904).

reitet aber keinerlei Schwierigkeiten und ist auch ganz gebräuchlich. Weiterhin ist, wenn die Wahl der Bestandteile richtig sein soll, notwendig, daß die Bestandteile unabhängig veränderlich sind, daß also zum mindesten die prinzipielle Möglichkeit besteht, die Konzentration des einen in irgendeiner Phase zu verändern, ohne daß die eines andern sich um den gleichen Betrag ändert. Von gewissen Fällen, in denen sich diese an sich denkbare unabhängige Änderung praktisch nicht durchführen läßt, wird noch die Rede sein.

Von größter Wichtigkeit ist ferner die Definition der Freiheit. Wir verstehen darunter die Möglichkeit, eine Versuchsbedingung (oder auch Eigenschaft des Systems) willkürlich zu bestimmen. Freiheit kann also bestehen hinsichtlich der Wahl der Versuchstemperatur, des Drucks, der im System herrscht, und endlich der Phasenzusammensetzung.

Die letztere ist unveränderlich bei Einstoffsystemen; eine Freiheit hinsichtlich der Wahl der Phasenzusammensetzung ist hier also nicht vorhanden. Wir sehen, daß schon hier die Zahl der Freiheiten hinsichtlich der Zusammensetzung um eins kleiner ist als die der Bestandteile. Formal kann man das als Folge des Vorhandenseins von mindestens einer Phase auffassen.

Bei zwei Bestandteilen können wir die Phasenzusammensetzung willkürlich ändern. Aber diese Freiheit erstreckt sich nur auf die Zusammensetzung hinsichtlich des einen Bestandteils. Durch sie ist die Phasenzusammensetzung bereits eindeutig bestimmt; denn wenn die Phase x Mol-% des Bestandteils A enthält, dann sind die übrigen $100 - x$ Mol-% natürlich B.

Entsprechend läßt sich die gleiche Überlegung für beliebig viele Bestandteile durchführen. In jedem Falle läßt sich die Zusammensetzung bei B Bestandteilen in (B—1)-facher Weise variieren.

Dazu kommt dann die Freiheit hinsichtlich der Temperatur und des Druckes, so daß bei der möglichen Minimalzahl der Phasen, nämlich 1, die Zahl der Freiheiten

$$F = (B - 1) + 2 = B - P + 2$$

ist. Das sagt ja eben die Phasenregel auch nur aus.

Für jede neue Phase verschwindet dann eine Freiheit.

Das kann man sich besonders leicht an einem Einstoffsystem, z. B. Wasser, klarmachen. Wählen wir flüssiges Wasser neben Wasserdampf, so ist bei frei gewählter Temperatur nur dann Gleichgewicht vorhanden, wenn der in der Gasphase, d. h. also im ganzen System (Abwesenheit von Luft und sonstigen fremden Stoffen!) herrschende Druck gleich dem Dampfdrucke des Wassers ist; dieser letztere hat aber bei gegebener Temperatur einen bestimmten Wert. Die Wahl des Drucks ist also nicht mehr in unser Belieben gestellt, wenn wir schon die Temperatur gewählt haben (oder umgekehrt), und die Zahl der Freiheiten ist durch Hinzukommen einer neuen Phase von 2 auf 1 vermindert worden.

Derartige Überlegungen lassen sich nun für jedes beliebige System anstellen. Wir wollen dabei aber nicht länger verweilen, vielmehr eine Frage erörtern, die sich sogleich aufdrängt, nämlich die, welche Phase eigentlich die Freiheit bezüglich der Wahl der Zusammensetzung betrifft, wenn mehrere Phasen vorhanden sind.

Die Antwort lautet: irgendeine, ganz gleich welche.

Auch das ist leicht verständlich. Wir haben ja schon oben gelegent-

lich davon gesprochen, daß zwischen den Gleichgewichten in den einzelnen Phasen ein gesetzmäßiger Zusammenhang bestehen muß, und daß im Falle des Gleichgewichtes zwischen den einzelnen Phasen auch Gleichgewicht innerhalb jeder einzelnen Phase vorhanden sein muß, wenn es auch nur in einer einzigen vorhanden ist (Verteilungssatz). Daraus ergibt sich mit Notwendigkeit, daß durch die Wahl der Zusammensetzung irgendeiner einzigen, beliebigen Phase im Gleichgewichte auch der Zustand aller Phasen eindeutig mitbestimmt ist. Wir können also ganz allgemein von Phasenzusammensetzung schlechthin reden und vollziehen, wenn wir sie auch nur in einer Phase frei wählen, damit gleichzeitig ihre Wahl für die Gesamtheit der Phasen.

Diese Folgerung scheint aber in Widerspruch mit der Erfahrung zu stehen, daß vielfach auch reine Komponenten oder reine Verbindungen als Phasen auftreten. Wir haben in solchen Fällen zu dem „rein" stets den Zusatz „praktisch" gemacht, und mit gutem Grunde; denn es muß zur Vermeidung kaum lösbarer Widersprüche die Annahme erhalten bleiben, daß es absolute gegenseitige Unlöslichkeit ebensowenig gibt, wie absolute Nichtflüchtigkeit (wenigstens bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts). Die Ergebnisse der Forschung haben in weitestem Umfange den Nachweis geliefert, daß Löslichkeiten und Dampfdrucke, die man früher gleich Null erachtete, sich mit Hilfe verfeinerter Methoden nicht nur nachweisen, sondern sogar messen ließen. Wo wir also auch jetzt noch keine Löslichkeit oder Flüchtigkeit feststellen können, erbringt vielleicht in Zukunft die Anwendung noch empfindlicherer Methoden diesen Nachweis.

Auch die kinetische Theorie, die ja so ungeahnte Erfolge erzielt und neuerdings dem Gebiete des Hypothetischen entrückt worden ist, seit in die Molekularwelt und ihre Bewegungen ein direkter Einblick gewonnen ist, verlangt, daß unter der Gesamtzahl der Molekeln eines festen oder flüssigen Stoffes unter allen Umständen einige von besonders großer Geschwindigkeit sind und somit in den Dampfraum gelangen können, schließt also absolute Nichtflüchtigkeit und damit auch absolute Unlöslichkeit aus.

Auf diesen Überlegungen fußend, betrachten wir nun einige Fälle, die zunächst Schwierigkeiten zu bereiten scheinen.

Der Fall des Dampfes von reinem Salmiak liegt noch einfach. Wir haben hier zwei Möglichkeiten. Entweder wir betrachten das System als Einstoffsystem, da wir ja die Zusammensetzung der festen wie der gasförmigen Phase durch NH_4Cl darstellen können, obwohl letztere unter gewöhnlichen Bedingungen praktisch nur die Spaltungsprodukte — aber im stöchiometrischen Verhältnis — enthält. Oder wir wählen als Bestandteile HCl und NH_3 und gewinnen dadurch den Vorteil, auch die Systeme mit einer überschüssigen Komponente umfassen zu können. Dann ergibt sich die Verminderung der Zahl der Freiheiten beim reinen Salmiak einfach daraus, daß wir auf die Freiheit der Wahl der Phasenzusammensetzung von vornherein verzichtet haben. Denn reiner Salmiakdampf hat eben die gleiche Zusammensetzung wie fester Salmiak.

Diese Methode, die Zahl der Bestandteile so zu wählen, daß man beliebige daraus aufgebaute Systeme mit umfaßt, hat ihre Vorzüge. Man muß dann nur die Freiheitsverminderung durch die in Sonderfällen eintretende Fixierung der Zusammensetzung hinsichtlich eines oder mehrerer sonst unabhängig variabler Bestandteile richtig auswerten.

Eine besondere Stellung nehmen die optisch aktiven Antipoden (Stereoisomeren) als Systemkomponenten ein.

Wir haben unter den Beispielen bereits den Fall des SCACCHI'schen Salzes besprochen, das bei 17° einen Umwandlungspunkt hat, bei dem die beiden Komponenten neben der Racemverbindung sowie der gemeinsamen Lösung unter deren Dampfdruck koexistieren.

Wir haben hier drei Bestandteile, nämlich d-Salz, l-Salz und Wasser, und fünf Phasen, nämlich

festes Racemat, festes d-Salz, festes l-Salz, Lösung und Dampf,

also 0 Freiheiten. Es scheint also alles in bester Ordnung. Nun ist aber bei Äquivalenz der Komponenten auf die Freiheit der Phasenzusammensetzung verzichtet. Denn die Komponenten haben identische Löslichkeit; die Lösung enthält daher die Komponenten in demselben Verhältnis, wie die Verbindung, und man könnte überhaupt in Zweifel geraten, ob man nicht nur zwei Bestandteile, Wasser und Racemat, annehmen soll, so daß ein Zweistoffanalogon zum Salmiakgleichgewicht herauskommen würde. Das empfiehlt sich aber nicht. Denn einmal würde man damit die Systeme mit Komponentenüberschuß nicht umfassen und sodann müßte man die beiden festen Phasen, d-Salz und l-Salz, da man jede einzeln doch nicht aus Racemat aufbauen kann, zusammen als nur eine Phase rechnen. Um die Hauptschwierigkeit käme man aber auch dadurch nicht herum; denn man hätte zwar eine Phase, aber auch einen Bestandteil weniger, und es bliebe unerklärt, wie ein solches System überhaupt möglich ist, da doch eine Freiheit durch die konstante Phasenzusammensetzung bereits vorweggenommen ist.

Anlaß zu diesem widerspruchsvollen Verhalten ist die Erscheinung, daß unsere Komponenten identische Löslichkeitsverhältnisse haben. Nun haben wir diesen Fall als den sich unter dieser Voraussetzung ergebenden Sonderfall aus dem allgemeineren der Doppelsalzgleichgewichte mit ungleich löslichen Komponenten herleiten können. Genau ebenso würde die Sachlage also sein, wenn nicht gerade Stereoisomere, sondern zwei beliebige Stoffe Komponenten wären, falls sie nur identische Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Es liegt also keine spezifische Eigentümlichkeit der optischen Antipoden, sondern im Grunde nur eine Eigentümlichkeit der Löslichkeitsverhältnisse vor, die nur anderweitig noch nicht beobachtet, im Prinzip aber bei jedem beliebigen Stoffpaare denkbar ist.

Wir sind mithin durchaus im Recht, wenn wir an dem Dreistoffsystem in unserem Falle festhalten. Denn schließlich sind optische Antipoden ja gerade so gut chemisch verschieden, wie zwei andere beliebige Stoffe. Nur stimmen sie eben in physikochemischer Hinsicht weitgehend überein.

Man wird darum auch nicht behaupten dürfen, festes d-Salz und l-Salz seien absolut gleichwertig und darum zusammen nur als eine Phase zu rechnen. Daß das inkorrekt wäre, ergibt die einfache Überlegung, daß eine gesättigte Lösung von d-Salz für l-Salz ungesättigt ist.

Die Lösung des Widerspruchs liegt auf einem andern Gebiete.

Wir hatten oben angenommen, die Phasenzusammensetzung sei konstant, d. h. auch durch Temperatur und Druck nicht zu beeinflussen (wie beim Salmiak). Das ist offenbar prinzipiell unrichtig. Die dadurch hervorgerufene Unstimmigkeit der tatsächlich beobachteten Zahl von Freiheiten (0) und der nach der Phasenregel zu berechnenden (— 1) entfällt, wenn wir jene Voraussetzung fallen lassen. In der Tat ist das möglich.

Wir benutzen dazu das Prinzip, daß absolute Unlöslichkeit nicht vorkommt. Dann müssen sich auch die festen Phasen in gewissem, wenn auch vielleicht nicht nachweisbarem Umfange gegenseitig lösen. Das Racemat enthält mithin auch ein wenig von jeder optisch aktiven Komponente, und zwar, da diese in demselben (beliebigen) Lösungsmittel gleich löslich sein sollen, von jeder gleich viel. Das Racemat ist also in Wirklichkeit ein festes Gleichgewichtssystem aus Verbindung und Spaltungsprodukten. Seine Zusammensetzung bleibt darum aber doch konstant, da ja beide Komponenten, ob verbunden oder frei, in konstantem Verhältnis darin enthalten sein müssen. Anders bei den festen Komponenten. Jede von ihnen löst die andere und daneben das Racemat, und zwar im Umwandlungspunkte, wo Racemat und beide Komponenten gleiche Löslichkeit haben, gleich viel von beiden. Das wird aber anders, sobald sich die Temperatur und mit dieser (bei Abwesenheit der Gasphase) der Druck ändert. Denn nur im Umwandlungspunkte ist die Löslichkeit von Racemat und Komponenten gleich. Oberhalb ist das Racemat, unterhalb das Komponentengemisch löslicher. Wir haben also, und das ist der Kern der Erklärung, in dem festen d- und l-Salz gar nicht Phasen konstanter, sondern druck- und temperaturvariabler Zusammensetzung in bezug auf beide Bestandteile. Damit fällt die Beschränkung der Freiheit um einen Grad durch die Bedingung konstanter Phasenzusammensetzung weg. Denn es genügt ja, daß die Zusammensetzung auch nur einer einzigen Phase frei gewählt werden kann; und hier trifft das gleich auf zwei zu.

Nun ist also volle Übereinstimmung vorhanden, der Widerspruch gelöst.

Ein weiterer, noch eigenartigerer Fall ist der des Natriumchlorats. Dieses Salz hat ebenfalls einen Umwandlungspunkt. Diesseits kristallisiert es als ein Gemisch zweier enantiomorpher, optisch aktiver (d- und l-) Formen, jenseits als inaktives Salz aus der wässerigen Lösung. Hier haben wir nun zweifellos nur einen Stoff außer Wasser, nämlich Natriumchlorat, aus dem man ja alle drei Arten von Kristallen aufbauen kann. Die Lösung ist selbst inaktiv. Das optische Drehungsvermögen beschränkt sich auf die enantiomorphen Kristalle, hat also nicht chemische Gründe, sondern liegt lediglich in der Kristallstruktur begründet. Daher müssen sich die enantiomorphen Kristalle nicht nur physikochemisch, sondern auch chemisch identisch verhalten, und der Unterschied zwischen beiden ist ein rein geometrischer, auf der Anordnung der Kristallmolekeln beruhender. Wenn man einen etwas groben Vergleich gebrauchen will, so ist es etwa so, als wenn man identische Kristalle eines beliebigen Stoffes unter der gesättigten Lösung einmal links herum, das andere Mal rechts herum zu einer Spirale aneinanderlegte. (Dieser Vergleich kann allerdings nicht auf das abweichende Verhalten der inaktiven Kristalle ausgedehnt werden.) Für l-Kristalle ist hier denn auch die an r-Kristallen gesättigte Lösung gesättigt usw. Beide Phasen sind also völlig gleichwertig, mit Ausnahme der phasentheoretisch unwesentlichen geometrischen Verhältnisse. Man darf mithin hier (d + l)-Kristalle zusammen als eine Phase rechnen, während anderseits die inaktiven Kristalle eine besondere Phase bilden müssen, da ihre Löslichkeitskurve ja einen anderen Verlauf hat, als die identische der enantiomorphen, und sie nur im Umwandlungspunkte schneidet. Die konstante Zusammensetzung bezieht sich hier auch nur auf die festen Phasen, wenn man von der

(variablen) Beimischung von Wasser in Form einer festen Lösung absehen will; die Zusammensetzung der flüssigen Phase ist variabel. Von einer Beschränkung der Freiheit durch konstante Phasenzusammensetzung kann also keine Rede sein. Es gilt vielmehr mit Recht

$$F = B - P + 2 = 2 - 4 + 2 = 0$$

für Koexistenz der drei Kristallarten mit Lösung und Dampf im Umwandlungspunkte.

Wir werfen nun noch einmal einen kurzen Rückblick auf das Dissoziationsgleichgewicht des Calciumcarbonats.

Wenn wir das System als bestehend aus reinem CaO, reinem $CaCO_3$ und reinem CO_2 ansehen, erhalten wir auch hier einen Widerspruch gegen die Phasenlehre. Denn dann ist ja die Phasenzusammensetzung unveränderlich, bezüglich ihrer also gar keine Freiheit vorhanden, während von Natur aus im Zweistoffsystem eine Freiheit der Phasenzusammensetzung existiert. Es wird also

$$F = 2 - 3 + (2 - 1) = 0,$$

während das System in Wirklichkeit eine Freiheit zeigt. Die Annahme einer Konstanz der Phasenzusammensetzung ist also unzulässig. Wir vermeiden sie, indem wir entweder annehmen, daß CaO und $CaCO_3$ auch im Dampfe vorkommen (gleichviel, in welchen absoluten Mengen) oder, daß CaO und $CaCO_3$ nicht reine Stoffe, sondern (zum mindesten in der Oberflächenschicht) selbst feste Lösungen sind. Das Richtigste dürfte wohl sein, beide Annahmen zu machen. Wir haben dann völlige Übereinstimmung zwischen den Forderungen von Massenwirkungsgesetz, Phasenlehre und kinetischer Molekulartheorie.

Die Entscheidung steht beim Experiment.

Als interessant verdient noch hervorgehoben zu werden, daß die bei heterogenen Dissoziationen mit zwei festen Phasen abgeleitete Einstellung auf ein bestimmtes Oberflächenverhältnis in einem äußerlich sehr unähnlichen, in Wirklichkeit aber vollkommen vergleichbaren Falle ebenfalls angenommen wird. R. Marc und A. Ritzel[800] leiten in sehr plausibler Weise den Kristallhabitus aus der notwendigen Erfüllung der Bedingung ab, daß, wenn die verschiedenen Flächen eines Kristalls verschiedene Löslichkeit besitzen, die Gleichgewichtsform eine Verminderung der Ausdehnung der löslicheren Flächen zugunsten derjenigen der weniger löslichen zeigen muß. Auch hier haben wir also im Gleichgewichte ein bestimmtes Oberflächenverhältnis.

365. Zusammengesetzte und abgeleitete Gleichgewichte. Wir haben oben schon ein „zusammengesetztes" Gleichgewicht kennen gelernt. Es war dies das System, das Fe, FeO und C neben CO und CO_2 enthielt.

Wir ermittelten dort das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$, bei dem unter einem bestimmten Drucke und bei einer diesem zugeordneten Temperatur das Vierphasensystem existenzfähig ist, auf graphischem Wege. Wir wollen das gleiche jetzt auch durch Rechnung finden.

---

[800] Z. physik. Chem. *76*, 584 (1911).

In dem genannten Falle müßten die beiden Gleichgewichte

$$\text{I. } Fe + CO_2 \rightleftarrows FeO + CO$$
$$\text{und II. } C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$$

gleichzeitig vorhanden, ihre Bedingungen also gleichzeitig erfüllt sein. Man kann einen solchen Zustand daher auch als simultanes Gleichgewicht bezeichnen.

Wir haben

$$\text{I. } \frac{[CO]}{[CO_2]} = K_1 \cdot \frac{[Fe]}{[FeO]} = K_1'.$$
$$\text{II. } \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = K_2 \cdot [C] = K_2'.$$

Nennen wir die Anzahl Mole CO, die in 1 Mol Gemisch enthalten sind, x, so ist die Menge von $CO_2 = 1 - x$.

Dann ist

$$\text{I. } \frac{x}{1-x} = K_1'.$$
$$\text{II. } \frac{x^2}{1-x} = K_2' \cdot \frac{RT}{P} = \frac{K_2''}{P}$$

$$\left([CO] = \frac{x \cdot P}{RT} \text{ normal} \qquad [CO_2] = \frac{(1-x) \cdot P}{RT} \text{ normal} \right)$$

Weitere Umformung ergibt:

$$\text{I. } x = \frac{K_1'}{1 + K_1'}; \quad \text{dies liefert in II. eingesetzt:}$$
$$\text{II. } \frac{K_1'^2}{1 + K_1'} = \frac{K_2''}{P} \text{ und } P = \frac{K_2''(1 + K_1')}{K_1'^2}.$$

Da bei einer bestimmten Temperatur, die wir wählen, K_2'' und K_1' festliegende Werte haben, ist somit auch der Druck, unter dem bei dieser Temperatur das Vierphasensystem allein beständig ist, gegeben. Das entspricht ja auch dem Ergebnis der graphischen Ableitung, wonach die $\frac{CO}{CO_2}$-Temperatur-Kurve von II. bei einem bestimmten Druck (eine der Kurven III in Figur 138) mit derjenigen von I. (Kurve I in Figur 138) nur einen einzigen Punkt gemeinsam hat, dessen Abszisse eben die zu jenem Druck und der zugeordneten Gaszusammensetzung gehörige Temperatur ist.

Haben wir so P gefunden, so berechnet sich nunmehr x sehr einfach. Es ist nach II.

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{K_2''}{P} = \frac{K_1'^2}{1 + K_1'}.$$

Nennen wir den Wert $\frac{K_1'^2}{1 + K_1'}$ einfach A, so ist

$$x = \frac{-A + \sqrt{4A + A^2}}{2},$$

und damit ist unsere Aufgabe gelöst.

Wir ziehen noch eine weitere Folgerung.

Nach II. war $[C] = \frac{K_2'}{K_2} = \frac{K_2''}{K_2 \cdot RT}$ oder $K_2'' = K_2 \cdot RT \cdot [C]$.

Daher wird

$$P = [C] \cdot \frac{K_2 \cdot RT \cdot (1 + K_1')}{K_1'^2} \text{ und, wenn T konstant ist, } = [C] \cdot K.$$

Das heißt also, daß der Gleichgewichtsdruck in dem genannten System proportional der Konzentration des gesättigten Kohlenstoffdampfes, d. h. proportional dem Dampfdrucke des Kohlenstoffs bei der Versuchstemperatur ist.

Da sich nun bei Anwendung verschiedener Kohlenstoffmodifikationen verschiedene Gleichgewichtsdrucke einstellen, so kann man aus dem Verhältnis dieser Drucke das Verhältnis der Dampfdrucke und damit die Beständigkeitsverhältnisse der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen entnehmen. Auf diese Weise sind die auf S. 625 mitgeteilten Ergebnisse gewonnen worden.

Aus simultanen Gleichgewichten kann man auch nicht direkt meßbare Gleichgewichte ableiten.

Wenn Kohlenstoff mit seinen Oxyden im Gleichgewichte steht, so haben wir

$$\text{I. } C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO.$$

In dem Gasgemisch muß aber außerdem das Dissoziationsgleichgewicht des Kohlendioxyds, nämlich

$$\text{II. } 2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2$$

erfüllt sein.

Der dabei vorhandene Sauerstoff muß dann seinerseits, da ja ohne diese allseitige Gleichgewichtseinstellung kein Gleichgewicht denkbar ist, wieder mit Kohlenstoff im Gleichgewichte stehen nach den Beziehungen

$$\text{III. } C + O_2 \rightleftarrows CO_2 \text{ oder}$$
$$\text{IV. } 2\,C + O_2 \rightleftarrows 2\,CO.$$

Wir können nun III. und IV. aus I. und II. ableiten, und zwar III., indem wir II. von I. subtrahieren und IV., wenn wir II. vom verdoppelten I. abziehen.

Es ist also

$$\begin{array}{rl} \text{I.} & C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO \\ \text{II.} & 2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2 \\ \hline \text{III.} & C - CO_2 \rightleftarrows -O_2 \text{ oder umgeformt} \\ & C + O_2 \rightleftarrows CO_2 \end{array}$$

Dementsprechend läßt sich aus den Konstanten der Gleichgewichte I. und II. auch die Konstante von III. (oder IV.) berechnen.

Es ist nämlich

$$\text{I. } \frac{[CO]^2}{[C]\cdot[CO_2]} = K_1 \text{ und } \frac{[CO]^2}{[CO_2]\cdot K_1} = [C];$$

$$\text{II. } \frac{[CO]^2\cdot[O_2]}{[CO_2]^2} = K_2 \text{ und } \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2}\cdot K_2 = [O_2].$$

Nun ist aber, da [C] sehr klein und ebenfalls $[O_2]$ verschwindend gering ist, von je 1 Mol Gasgemisch, wenn x Mole CO sind, der Rest, also $1-x$ Mole, praktisch reines CO_2. Wegen der Beziehungen zum Druck wird in

$$\text{I. } \frac{x^2}{1-x} = [C]\cdot K_1\cdot\frac{RT}{P} = K_1'\cdot[C], \text{ wenn T und P konstant, und}$$

$$[C] = \frac{x^2}{(1-x)\cdot K_1'}.$$

In II. ist

$$\frac{(1-x)^2\cdot K_2}{x^2} = [O_2].$$

Daher geht die Gleichung für III.:

$$K_3 = \frac{[CO_2]}{[C] \cdot [O_2]} \text{ über in}$$

$$K_3 = \frac{1-x}{\frac{x^2}{(1-x) \cdot K_1'} \cdot \frac{(1-x)^2 \cdot K_2}{x^2}} = \frac{K_1'}{K_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{RT}{P} \text{ (allgemein).}$$

Ganz analog findet man

$$K_4 = \frac{[CO]^2}{[C]^2 \cdot [O_2]} = \frac{x^2}{\frac{x^4}{(1-x)^2 \cdot K_1'^2} \cdot \frac{(1-x)^2 \cdot K_2}{x^2}} = \frac{K_1'^2}{K_2} = \frac{K_1^2}{K_2} \cdot \left(\frac{RT}{P}\right)^2.$$

Die allgemeine Regel zur Darstellung der abgeleiteten Gleichgewichte läßt sich also so ausdrücken:

Man findet die Gleichgewichtskonstante des abgeleiteten Gleichgewichts, indem man die Konstante K' (aus K unter Berücksichtigung des Druckeinflusses abgeleitet) der Reaktion der Minuendengleichung durch die entsprechende Konstante K' der Reaktion der Subtrahendengleichung dividiert. Wird vor der Subtraktion der Reaktionsgleichungen eine von ihnen vervielfacht, so tritt der Faktor als Exponent zu der entsprechenden Gleichgewichtskonstante.

Aus den Reaktionen

$$\text{I. } CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$
$$\text{und II. } Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaO + H_2O$$
$$\text{entsteht I.-II.} = \text{III. } CaCO_3 + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 + CO_2$$

Hier wird einfach $K_3 = \frac{K_1}{K_2}$.

366. Elektrolytische oder Ionen-Gleichgewichte. Die Ionisation der Elektrolyte ist in Lösungen endlicher Verdünnung stets unvollständig. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen dem noch ungespaltenen Stoffe und den Ionen aus, das man Ionengleichgewicht oder Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation nennt. Solche Gleichgewichte sind von der größten Wichtigkeit und gehören zu den am genauesten untersuchten. Sie spielen auch, wie bereits erwähnt, in viele der hier behandelten Gleichgewichte mit hinein, indem sie sich den gewöhnlichen chemischen Gleichgewichten superponieren. Sie werden aber erst an anderer Stelle ihre Besprechung finden. Hier handelt es sich nämlich nicht um rein chemische Reaktionen im gewöhnlichen Sinne, die wir als Folge chemischer Affinitäten aufzufassen gewohnt sind; vielmehr tritt in den Ionengleichgewichten eine Wechselbeziehung zwischen chemischer und elektrischer Energie in Erscheinung. Ihren natürlichen Platz finden sie daher ungezwungen an der Stelle, wo von den gegenseitigen Umwandlungen zwischen chemischer und elektrischer Energie die Rede sein wird, nämlich in dem Abschnitte über Elektrochemie. Entsprechend werden auch die Wirkungen der Wärme und des Lichtes auf chemische Gleichgewichte erst in der Thermochemie und Photochemie abgehandelt.

367. Einiges über graphische, insbesondere räumliche Darstellungen von Gleichgewichten. Während sich die Gleichgewichtsbeziehungen in Einstoffsystemen sehr einfach in der Ebene graphisch dar-

stellen lassen, wie uns vom Beispiele des Wassers usw. her geläufig ist, muß man bei Mehrstoffsystemen die räumliche Darstellung zu Hilfe nehmen, wenn man allen möglichen Veränderungen des Systems gerecht werden will.

Wir fassen zunächst Zweistoffsysteme ins Auge.

Die Variabeln sind Temperatur, Druck und Phasenzusammensetzung. Die letztere ist eindeutig durch die Angabe der Molprozente des einen Bestandteils bestimmt. Der Rest ist dann der zweite Bestandteil.

Die Art der räumlichen Darstellung ist nun die folgende:

Man konstruiert ein rechtwinkliges System von Raumkoordinaten. Die Achsen würden also drei in einer Ecke zusammenstoßende Würfelkanten sein. Von ihrem Schnittpunkte aus (Würfelecke), den wir als Koordinatenanfangspunkt nehmen, tragen wir auf der einen Achse die Temperatur, auf der zweiten den Druck, endlich auf der dritten die Phasenzusammensetzung ab. Wir erhalten dann eine Raumfigur, deren Gestalt die Eigenschaften aller Gleichgewichtssysteme aus unseren beiden Komponenten zu entnehmen gestattet. Die Temperaturachse wird kurz T-Achse, die Druckachse P-Achse, die Zusammensetzungsachse X-Achse genannt.

Dann kann man senkrecht zu jeder dieser Achsen in einem bestimmten Werte der betreffenden Koordinate Schnitte durch die Raumfigur legen. Führen wir einen solchen senkrecht zur X-Achse, dann enthält die Schnittebene die gegenseitigen Beziehungen zwischen Temperatur und Druck an der Stelle der betreffenden Zusammensetzung. Es ist ein P-T-Diagramm. Ein solches stellen z. B. die Zweiphasenlinien des Wassers dar. Es ist klar, daß jede Raumfigur eines binären Systems mit Wasser als einer Komponente, wenn wir auf der X-Achse die Molprozente des zweiten Stoffes auftragen, im Werte $X = 0$ die Zweiphasenlinien des Wassers mit ihrem dreifachen Punkt als P-T-Diagramm zeigen muß.

Wir wollen nun an der Hand der Figur 140 die Raumfigur eines Zweistoffsystems von möglichst großer Einfachheit kennen lernen. Der einfachste denkbare Fall liegt dann vor, wenn die Komponenten sich im flüssigen Zustande unbeschränkt mischen, im festen dagegen gar nicht, auch keine feste Verbindung bilden. Ob in der Flüssigkeit und im Dampf die Komponenten z. T. zu einer Verbindung vereinigt bleiben, ist im Prinzip gleichgültig. Es kommt ja, wie schon gelegentlich betont wurde, bei phasentheoretischer Betrachtung von Gleichgewichten nur darauf an, ob die Verbindung als selbständige Phase auftritt. Das soll hier also nicht der Fall sein.

Wir haben nun in der Figur 140 folgendes räumliche Bild: Der Koordinatenanfangspunkt ist O; von ihm aus geht nach oben die P-Achse, nach links rückwärts die X-Achse, nach rechts rückwärts die T-Achse. Die Temperaturen werden in absoluter Zählung aufgetragen. Daher wird bei $T = 0$ auch $P = 0$. Denn im absoluten Nullpunkte ist kein Dampfdruck mehr anzunehmen. Die Raumfigur hat mithin die X-Achse als vordere Kante, wenn wir die Seite, an der OX liegt, als vorn, die mit OT als rechts, die mit XT als links und schließlich mit TT als hinten bezeichnen.

Unser Raumsystem hat nur beschränkte Breite. Denn wenn auf der X-Achse, von O ausgehend, 100 Mol % der zweiten Komponente aufgetragen sind, haben wir die Systemgrenze erreicht. Dagegen findet

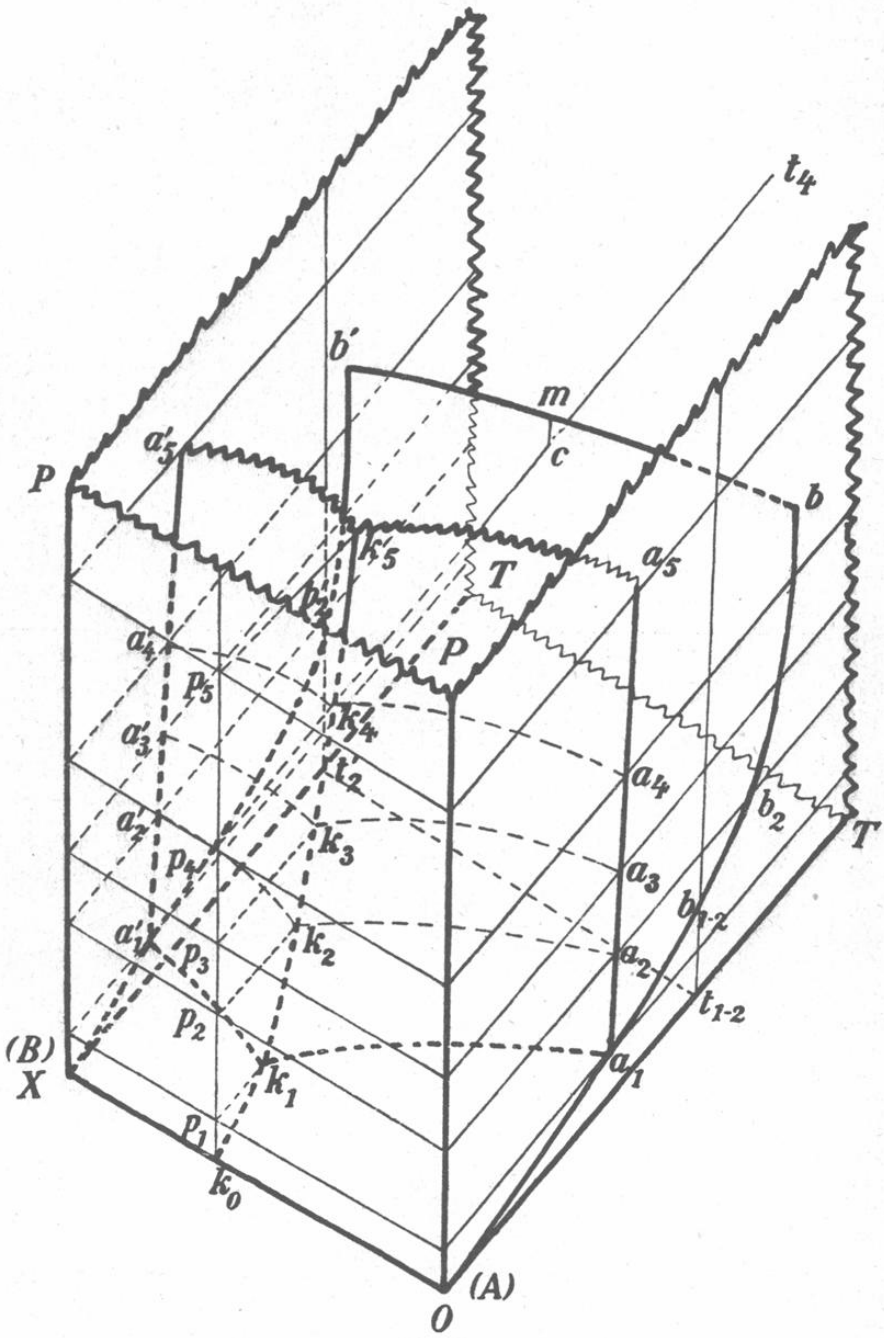


Fig. 140.
Raumfigur eines einfachen Zweistoff-Systems.

innerhalb der realisierbaren Versuchsbedingungen weder eine Begrenzung des Drucks noch eine solche der Temperatur nach oben hin statt; denn man kann ja beide ins Unfaßbare steigern (die Temperatur hat allerdings theoretisch eine obere Grenze, weil der Maximalwert der Geschwindigkeit der Molekularbewegung nach neueren Anschauungen niemals die Lichtgeschwindigkeit überschreiten kann).

Das ist dadurch angedeutet, daß die Wände des durch unsere Raumkoordinaten festgelegten kastenförmigen Körpers nach oben und hinten als willkürlich abgebrochen (gezackt) gezeichnet sind.

An der rechten Seitenwand des Kastens sehen wir nun als rechte Begrenzung unserer Raumfigur das P-T-Diagramm des Stoffes A (der einen reinen Komponente) mit den Kurvenzweigen Oa_1, ba_1 und a_5a_1 und dem dreifachen Punkte a_1.

Das entsprechende Diagramm für die zweite Komponente, B, findet sich an der linken Seitenwand mit den Bezeichnungen Xa_1', $b'a_1'$ und $a_5'a_1'$ für die Zweiphasenlinien und a_1' für den dreifachen Punkt.

Bei der Liniendarstellung ist das Prinzip gewählt worden, daß dem Beschauer sichtbare Linien ausgezogen, durch die Wände des Kastens (die wir uns stark durchscheinend denken können) verdeckte aber gestrichelt sein sollen. Nur die Zickzacklinien der willkürlichen Begrenzung sind, wo sie hätten gestrichelt sein sollen, der besseren Ausführbarkeit halber ausgezogen, aber dünn gezeichnet.

Zur Vereinfachung der Figur ist dann, was in der Praxis gewöhnlich nicht vorkommen dürfte, angenommen, daß die flüchtigere Komponente B im dreifachen Punkte a_1' den gleichen Druck hat, wie die schwerer flüchtige, A, in ihrem dreifachen Punkte a_1. Diese beiden Punkte liegen hier mithin in dem gleichen Höhenniveau, und in diesem denken wir uns jetzt eine Horizontalebene, d. h. also Isobarenebene, durch das System gelegt. Es ist die durch a_1, p_1, a_1' gehende Ebene. Ihre Durchschnitte mit den Kastenwänden sind, wie alle Linien von nur konstruktiver Bedeutung, fein ausgezogen bzw. gestrichelt gezeichnet.

In dieser Ebene liegt das Schmelzdiagramm der Mischungen von A mit B. Die eutektische Temperatur und die Zusammensetzung des Eutektikums wird durch die zum Punkte k_1 gehörige T- bzw. X-Koordinate angegeben. Wir sehen, wie die den Zusammenhang zwischen der Schmelzpunktserniedrigung und dem Gehalt jeder flüssigen Komponente an der andern anzeigenden gestrichelten Linien sich von den Komponentenschmelzpunkten a_1 und a_1' nach k_1 hinziehen. Streng genommen liegt nun k_1 freilich nicht in der gleichen Ebene wie a_1 und a_1'. Denn Hand in Hand mit der Schmelzpunktserniedrigung geht ja die Dampfdruckerniedrigung, und da wir hier das Schmelzen unter dem Drucke des eigenen Dampfes haben, so liegt k_1 offenbar in einem tieferen Niveau. Wir können aber ohne groben Fehler von dieser Feinheit absehen. In höheren Druckniveaus fällt diese Senkung der k-Punkte natürlich weg, weil wir dann höhere, willkürliche Druckwerte haben, welche die Anwesenheit des Dampfes also ausschließen.

Von k_1 fällt dann der Druck entsprechend dem Temperaturabfalle in ähnlicher Weise nach der Linie OX hin bis auf Null ab, wie bei den Komponenten längs a_1O und $a_1'X$.

Die Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck zeigt für den Stoff A die Linie a_1a_5, für Stoff B die Linie $a_1'a_5'$ an, die Abhängigkeit der eutektischen Temperatur vom Druck stellt die entsprechende Linie

$k_1 k_5$ dar. Alle drei Linien sind oben willkürlich abgebrochen, und zwar in dem gleichen Niveau, bei dem Drucke p_5.

Auch die Zusammensetzung des Eutektikums ist vom Drucke abhängig, der ja auch die gegenseitige Löslichkeit der einen festen Komponente in der flüssigen andern regelt. Um das Bild nicht zu komplizieren, ist diese Veränderlichkeit als praktisch zu vernachlässigen angenommen, so daß in der Figur k_5 denselben X-Wert hat wie k_1.

Dem Beschauer, der schräg von oben in unseren „Kasten" hineinblickt, bietet sich also das Bild eines aus der Tiefe, von $a_1' k_1 a_1$ her aufsteigenden, gefalteten und mit der Faltkante nach vorn aufgestellten, nach hinten etwas übergeneigten Blattes, an das sich vorn unten im Grunde ein noch flacher aufgestelltes, ähnlich geformtes zweites Blatt unter einem Winkel anschließt, um in der X-Achse sein vorderes Ende zu finden.

Über die sonstige Natur dieser Blätter, ob sie also räumliche oder nur flächenhafte Gebilde sind, erfährt der Beschauer nur dann etwas, wenn er einen horizontalen Schnitt durch sie sehen kann. Das ist bei dem unteren Blatte nicht möglich; dagegen könnte dazu der Abbruch des oberen Blattes (oben, zwischen $a_5' k_5 a_5$) dienen. Jedoch ist es denkbar, daß hier die Körperlichkeit schon verschwunden und Flächenhaftigkeit aufgetreten wäre, während weiter unten das Blatt noch eine endliche Dicke besitzt. Man führt, um das festzustellen, Schnitte in tieferen Niveaus aus, wovon wir einen noch kennen lernen werden.

Für eine durch die bloße Betrachtung von außen verursachte Täuschung ist ein Beispiel ein weiterer Teil unserer Raumfigur, der hinter dem erstgenannten Blatte sichtbar wird. Dort steigt nämlich ein zweites Blatt schräg aus der Tiefe auf, sich an das erste hinten ansetzend. Oben hat es einen natürlichen Abschluß in einer Linie $b' m b$. Die beiden Punkte b' und b sind nämlich gegeben durch die kritische Temperatur und den kritischen Druck unserer Komponenten. Sie sind die oberen Enden der beiden Dampfdruckkurven (Zweiphasenkurven) $a_1 b$ und $a_1' b'$.

Bei näherem Zusehen kann man dieses Blatt allerdings als körperlich erkennen, wenn man es nämlich nicht nur schräg von vorn rechts oben, sondern steil von oben oder von der Seite betrachtet. Die Figur kann uns über die wahre Form und die körperliche Natur dieses Blattes keinen Aufschluß verschaffen, da sie ja nur einem Standpunkt des Beschauers Rechnung trägt.

Anstatt nun, was an sich möglich wäre, die Raumfigur durch Ansichtsskizzen von verschiedenen Standpunkten aus wiederzugeben, wollen wir uns durch eine noch einfachere Methode über ihre Eigenschaften unterrichten, nämlich durch Schnitte, die wir an bestimmten Stellen in bestimmter Richtung führen.

Wir machen zunächst einen senkrechten Schnitt parallel der T-Achse. Und zwar wählen wir als Schnittstelle die eutektische Zusammensetzung, also den Endpunkt k_0 der an die Eutektikumslinie $k_5 k_1$ sich anschließenden Falte des unteren der erstgenannten beiden Blätter.

So erhalten wir das in Figur 141 dargestellte Bild.

Es gibt an, wie sich an den verschiedenen Stellen unseres Raumsystems bei gleicher Zusammensetzung und konstantem Volum Druck und Temperatur ändern, wenn nur eine, zwei, drei oder endlich vier Phasen vorhanden sind. Die so dargestellten Linien heißen Isochoren, und wir haben hier die Isochoren für eine Zusammensetzung, wie sie das eutektische Gemisch besitzt.

Die Kurvenzweige k_0k_1, k_1k_5 und k_1ec erinnern an das P-T-Diagramm der reinen Komponenten. Nur ist hier noch eine Fortsetzung des letztgenannten Astes vorhanden, der sich rechts oberhalb von c bei m nach unten umwendet und dann unterhalb ck_1 über d und f auf k_0 zurückläuft. Die ausgezogenen und die gestrichelten Stellen der Isochoren entsprechen dem, was der Beschauer in Fig. 140 von seinem ursprünglichen Standorte aus gesehen oder nicht (bzw. nur durch die Kastenwände hindurch) gesehen hat. Die Bedeutung der einzelnen Felder, in welche die Zeichenebene durch die Isochoren geteilt wird, ist nun z. T. ganz dieselbe, wie etwa bei reinem A. Links und oberhalb von k_0k_5 erstreckt sich das Gebiet des Festen, und zwar haben wir hier, da wir

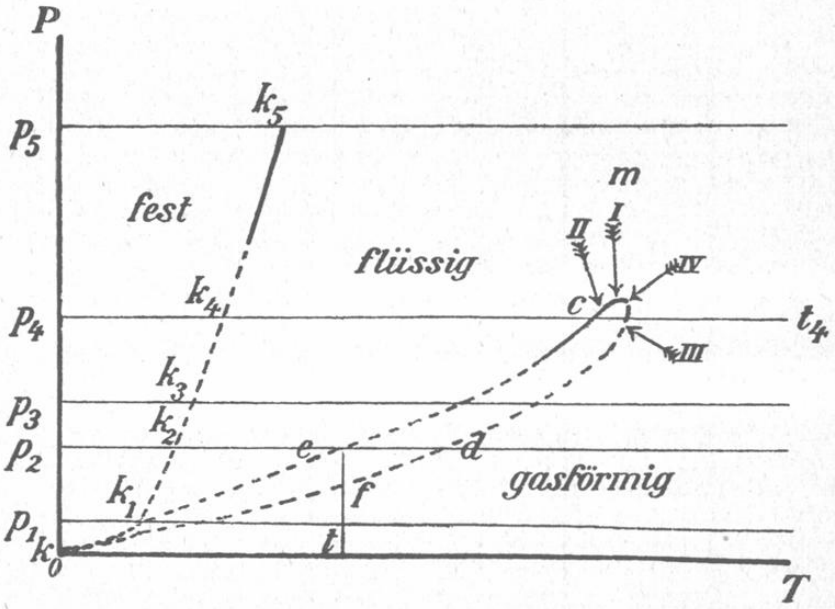


Fig. 141.
P-T-Diagramm durch Figur 140 (Isochoren). (Schnitt nach k_0 p_4 k_4 t_4.)

die Zusammensetzung des Eutektikums angenommen haben, beide festen Bestandteile in dem Mengenverhältnis, wie sie das Eutektikum bilden. Längs k_1k_5 haben wir das Gebiet des Eutektikums neben der Schmelze, also zwei feste Phasen neben der flüssigen Phase.

Eine feste Phase neben der Schmelze ist in diesem P-T-Schnitt nicht vorhanden. Das Gebiet solcher Systeme liegt vor und hinter der von uns gewählten Vertikalebene, und wir können die Phasenzusammensetzung dort beliebig wählen, finden aber natürlich dann stets auch ein koordiniertes Paar von Druck- und Temperaturwerten, wovon der eine frei gewählt werden kann. In unserem System aus zwei festen und einer flüssigen Phase können wir ebenfalls eins von beiden, P oder T, beliebig wählen und finden dann das andere auf Grund der Kurve k_1k_5. Der Unterschied ist eben bei zwei festen Phasen nur der, daß die Zusammensetzung der Schmelze durch die Lage von k_1k_5 zur X-Achse von vornherein festgelegt, d. h. der freien Wahl entrückt ist.

Wir haben also in dem von uns geführten Schnitt, Figur 141, nur eine Freiheit längs k_1k_5. Das entspricht ja auch dem Dreiphasensystem

$$F = 2 - (2_f + 1_g) + 2 = 1.$$

In dem Gebiete mit $P > p_1$ fehlt die Gasphase, wie nach der Analogie mit dem Zustandsdiagramm des reinen A sofort ersichtlich. Unterhalb der zu k_1 gehörigen Temperatur fehlt nun die flüssige Phase vollständig, und der Ast k_1k_0 gibt uns die Dampfdruckkurve ($P = f[T]$) des (eutektischen) Gemisches der beiden festen Komponenten für die Temperaturen bis $T = 0$. Bei Drucken oberhalb dieser Kurve ist alles fest, unterhalb alles gasförmig. Man sollte also meinen, daß ebenso, wie im P-T-Diagramm für reines A, hier das Gebiet des Gases an das des Festen grenzt. Das ist aber nicht der Fall. Denn wir haben ja bei zwei festen Phasen und der gasförmigen nur eine Freiheit. Über diese haben wir durch die Wahl der Zusammensetzung verfügt, so daß damit auch die beiden Werte von P und T, die zu dem gewählten X gehören und miteinander fest verbunden sind, schon bestimmt sind. Nur zufällig könnte einmal das zu einer Gasphase von der Zusammensetzung des Eutektikums gehörige Paar P- und T-Werte gerade unter den durch die Kurve k_1k_0 dargestellten vorhanden sein. Im allgemeinen wird es nicht der Fall sein, so daß ein Gas der von uns gewählten Zusammensetzung mit dem festen Eutektikum nicht im Gleichgewichte stehen kann. Das ist ja auch leicht verständlich, denn das Gas muß ja als für beide festen Stoffe gesättigter Dampf diejenige Zusammensetzung haben, die sich aus dem Verhältnisse der Dampfdrucke ergibt. Und es wäre ein besonderer Zufall, wenn $\frac{p_B}{p_A + p_B}$ gerade gleich unserem X-Werte für das Eutektikum wäre.

Der Dampf von Eutektikum-Zusammensetzung muß also in der Regel für einen der Stoffe übersättigt, für den andern ungesättigt sein und kann daher neben ihnen nicht bestehen, sondern wandelt sich in das Gleichgewichtsgemisch von abweichender Zusammensetzung um. Daraus ergibt sich, daß der mit dem Eutektikum längs k_1k_0 im Gleichgewicht stehende Dampf in unserem Diagramm keinen Platz findet, daß also das Gebiet des Gasförmigen hier nicht an das des Festen grenzt. Vielmehr ist zwischen beiden ein leerer Raum, und dieser bildet eben das Innere desjenigen Blattes, das unsere Figur 140 als hinteres Blatt zeigt. Dieses Blatt ist also ein Hohlkörper.

Wenn wir die außerhalb unseres Schnittes in Fig. 141 gelegene Zusammensetzung der mit festem A und B längs k_1k_0 im Gleichgewicht stehenden Dampfes finden wollen, müssen wir durch den betreffenden Punkt der Kurve eine Parallele zur X-Achse ziehen. Der Punkt, an dem sie (außerhalb der Zeichenebene) das Gebiet des Gasförmigen trifft, hat als X-Koordinate die gesuchte Zusammensetzung der Gasphase.

Bei näherer Überlegung findet man, daß ein solches Auftreffen nicht möglich wäre, wenn nicht jeder Punkt von k_1k_0 tiefer läge, als der zu gleicher Temperatur gehörige von a_1O bzw. $a_1'X$, was in der Figur, wie erwähnt, vernachlässigt wird.

Betrachten wir nun die Systeme aus Flüssigkeit und Dampf, so zeigt uns die Figur, daß die Verhältnisse hier ähnlich liegen, indem an keinem Punkte der Kurve k_1ecm Flüssigkeit und Gas der gleichen Zusammensetzung (eben der eutektischen) zusammenstoßen. Auch in dieses Ge-

biet setzt sich also der Hohlraum fort, oder jenes Blatt ist auch hier noch körperlich und hohl. Man sieht, daß während z. B. die Flüssigkeit bei der Temperatur t den Dampfdruck p_2 hat (Punkt e), ein gesättigter Dampf von gleicher Zusammensetzung bei derselben Temperatur nur den dem Punkte f entsprechenden Druck zeigt, mit unserer Flüssigkeit also nicht im Gleichgewichte steht. Oder: während unsere Flüssigkeit beim Drucke p_2 die Temperatur t hat, steht der gleich zusammengesetzte Dampf unter demselben Druck erst bei einer dem Punkte d entsprechenden höheren Temperatur mit der Flüssigkeit im Druck- und vielleicht auch im Sättigungsgleichgewichte. Die Flüssigkeit könnte also höchstens neben einem heißeren Dampfe bei gleichem Druck und gleicher Zusammensetzung bestehen, was wiederum nicht realisierbar ist. Welche Zusammensetzung der Gleichgewichtsdampf unseres Gemisches bei jedem Werte von Druck und Temperatur hat, finden wir hier ebenso, wie bei jedem Punkte der Kurve k_1k_0. Analog finden wir die zu dem Dampfe von eutektischer Zusammensetzung bei irgend einem Paare von P-T-Werten gehörige Flüssigkeitszusammensetzung als den Punkt, wo die Parallele zur X-Achse auf das Flüssigkeitsgebiet trifft (vgl. unten S. 738). Der Hohlraum $k_0k_1ecmdfk_0$ endet oben stumpf. Dort hört die Trennung von Flüssig und Gasförmig auf. Denn wir überschreiten hier die kritische Temperatur und bekommen damit einen kontinuierlichen Übergang der beiden Formarten ineinander. Jedes Gemisch hat eine kritische Temperatur und einen dazu gehörigen kritischen Druck.

Die Abhängigkeit dieser beiden Werte von der Zusammensetzung wird in Figur 140 durch die von b′ über m nach b, also zwischen den kritischen Punkten der Komponenten, verlaufende Kurve dargestellt. Sie heißt „kritische Kurve“ oder auch „Faltenpunktskurve“ und bildet in unserer Figur einen Teil der Grenze des Gesichtsfeldes. Das ist jedoch ein Ausnahmefall. Sie kann auch weiter vorn auf der oberen Fläche des Blattes liegen oder auch jenseits des Gipfels bei I, dann also dem Beschauer in Figur 140 unsichtbar, ja sogar auf der Unterseite des Blattes verlaufen. Die Zeichenebene der Figur 141 würde sie dann etwa an den durch die Pfeile II, IV bzw. III markierten Stellen durchsetzen, während sie in dem in Figur 140 dargestellten Falle in I die Zeichenebene von Figur 141 schneidet. Die Verschiedenheiten rühren daher, daß bei Gemischen der maximale Druck im Zweiphasensystem nicht auch das Temperaturmaximum bedingt, wie bei reinen Stoffen. So braucht denn auch das Gleichwerden der Dichten von Flüssigkeit und Dampf, das ja eben die kritische Temperatur definiert, nicht mit einem der beiden Maxima zusammenzufallen; jedenfalls kann es nicht mit beiden zugleich zusammenfallen. Diese besonderen Verhältnisse ermöglichen auch die merkwürdige Erscheinung, daß Erhöhung des Drucks bei konstanter Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes zunächst partielle Verflüssigung des Gases, dann aber weiterhin wieder Verdampfung, und Temperaturerhöhung unter konstantem Drucke bei der Flüssigkeit erst partielle Verdampfung, dann wieder Verflüssigung bewirken kann. Man nennt den abnormen Übergang $\overrightarrow{\text{Dampf — Zweiphasensystem — Dampf}}$ bei Änderung der Bedingungen in dem gleichen Sinne $\overleftarrow{\text{}}$ retrograde Kondensation, den entsprechenden Übergang $\overrightarrow{\text{flüssig — Zweiphasensystem — flüssig}}$ retrograde Verdampfung. Ein näheres Eingehen darauf ist nicht möglich.

Die Kurvenäste $k_0 k_1 e c m$ und $k_0 f d m$ werden die Grenzkurven, dementsprechend die Oberflächen des Blattes die Grenzflächen des Flüssigkeits- und Dampfgebietes genannt. Die an die Isochoren grenzenden Felder enthalten also: links und oberhalb von $k_0 k_5$ zwei feste Phasen, rechts davon bis an die Kurve $k_1 m$ heran Flüssigkeit und unterhalb sowie rechts von $k_0 f d m$ Dampf. Die in dem Flächenstück $k_0 k_1 e c m d f k_0$ enthaltenen Paare von P- und T-Werten kommen in unserem Diagramm nicht vor.

Die Raumfigur hat nun noch andere Eigenschaften, welche die Figur 140 nicht erkennen läßt.

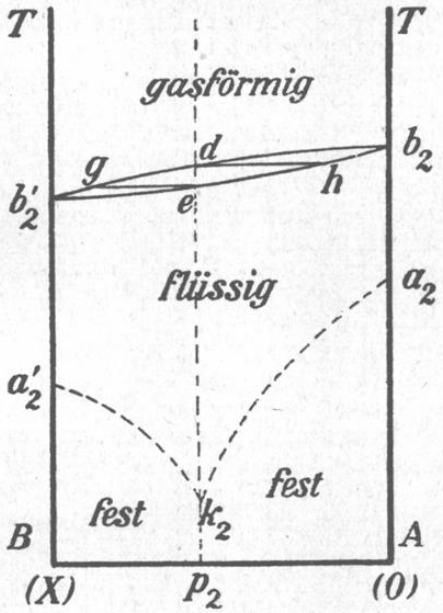


Fig. 142.
T-X-Diagramm durch Figur 140 (Isobaren).
(Schnitt nach $b_2 a_2 k_2 a'_2 b'_2$.)

Zunächst verläuft das hintere Blatt nicht parallel der X-Achse, sondern ist (um eine Vertikalachse) dagegen verdreht. Das geht aus einem Horizontalschnitt in bestimmter Höhe hervor.

Wie aus Figur 141 zu ersehen, trifft ein solcher nur dann beide Grenzflächen des Blattes, wenn er oberhalb p_1 geführt wird. Unterhalb p_1 ist ja keine Flüssigkeit existenzfähig. Wir führen den Schnitt in der Höhenlage p_2 aus und erhalten dann das in Fig. 142 dargestellte T-X-Diagramm, also ein Isobarenbild (Maßstabverhältnis willkürlich verändert). Darin erkennen wir unten das uns bereits bekannte Schmelzdiagramm mit dem eutektischen Punkte k_2.

Unterhalb der Schmelzkurve haben wir das Gebiet des Festen (s. noch weiter unten), oberhalb das Flüssigkeitsgebiet. Bei noch höheren Temperaturen treffen wir dann auf den Schnitt durch die obere Grenzfläche, die „Siedekurve" des Gemisches, von der ein Punkt, nämlich e, auch in Figur 141 enthalten ist. Sie gibt an, in welcher Weise sich der Siedepunkt der flüssigen Gemische aus A und B unter dem hier gewählten Drucke p_2 mit der Zusammensetzung ändert. Oberhalb der Siedekurve $b'_2 e b_2$ kommt dann der Schnitt durch den leeren Raum und jenseits die „Dampfkurve" $b_2' d b_2$ als Schnitt durch die untere Grenzfläche des Blattes. Wie schon an der Hand der Figur 141 erörtert wurde, ist mit keinem der flüssigen Gemische hier ein Dampf der gleichen Zusammensetzung im Gleichgewicht. Nehmen wir die eutektische Zusammensetzung, bei e, so finden wir die Dampfzusammensetzung, wie oben angegeben, durch den Punkt, in dem eine Parallele zu OX das Dampfgebiet trifft. Wie man sieht, ist das in g der Fall. Die g entsprechende Zusammensetzung hat also der mit der Flüssigkeit von eutektischer Zusammensetzung im Gleichgewichte stehende Dampf. Umgekehrt herrscht Gleichgewicht zwischen dem Dampfe mit der Zusammensetzung von d und Flüssigkeit mit der von h. Sowohl g als auch h liegen aber außerhalb

des in Figur 141 wiedergegebenen Vertikalschnittes, der ja senkrecht auf $p_2 k_2 e d$ (s. Figur 142) steht. Wir können also, wie schon oben betont, nicht erwarten, beide Paare zusammengehöriger Werte von Druck und Temperatur bei Flüssigkeit und Gas in einer Vertikalebene (der Isochorenebene) vereinigt zu sehen.

Außer der Drehung um eine Vertikalachse besitzt das Blatt aber noch eine solche um eine Horizontalachse.

Das zeigt uns die Figur 143, welche einen senkrechten Schnitt durch b_2', parallel zur X-Achse darstellt.

Der so gewonnene Durchschnitt läßt erkennen, daß die linke Seite des Blattes höher liegt als die rechte, entsprechend der Annahme größerer Flüchtigkeit von B.

Die obere der in Figur 143 gezeichneten Kurven wird wohl auch „Dampfdruckkurve" genannt. Das ist aber nicht zweckmäßig wegen der Möglichkeit einer Verwechslung mit der eigentlichen Dampfdruckkurve (z. B. $a_1 b$ in Figur 140), welche ja ein Isochore ist. Hier haben wir Isothermen, welche die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung darstellen. Natürlich muß sich auch hier der Hohlraum des Blattes im Schnitt bemerkbar machen, d. h. der zu einem bestimmten Gemisch gehörige gesättigte Dampf muß eine andere Zusammensetzung haben als die Flüssigkeit, oder die beiden Phasen stehen bei gleicher Zusammensetzung nicht im Gleichgewichte. Wieder liefert hier eine einfache Konstruktion die zueinander gehörigen Zusammensetzungen: Flüssigkeit von s mit Dampf von v und Dampf von s mit Flüssigkeit von w Zusammensetzung.

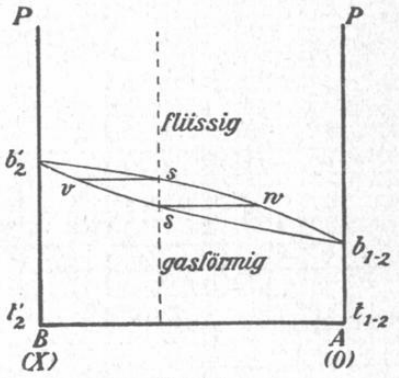


Fig. 143.
P-X-Diagramm durch Figur 140 (Isothermen).
(Schnitt nach $b'_2 t'_2 t_{1\text{-}2} b_{1\text{-}2}$.)

Hätten wir den Vertikalschnitt übrigens durch b_2 gehen lassen, so hätten wir, wie Figur 142 lehrt, das Blatt wegen seiner Drehung um die Vertikale möglicherweise gar nicht getroffen. So aber geht unser Schnitt zwischen b_2 und b_1 durch die Dampfdruckkurve von A.

Wir haben nun die wesentlichen Eigenschaften unserer Raumfigur kennen gelernt. Es kann nicht Zweck dieses Buches sein, die räumliche Darstellung in allen möglichen, auch komplizierteren Fällen zu erörtern. Wenn sich der Leser erst an einem einfachen Falle über das Wesen derartiger Hilfsmittel klar geworden ist, wenn er demgemäß imstande ist, räumliche Darstellungen richtig zu „lesen", dann wird es ihm keine Schwierigkeiten mehr verursachen, sich auch in weniger einfache Raumbilder hineinzudenken. Ihn dazu zu befähigen, ist der Zweck der vorstehenden Erörterungen. Es besteht kein Zweifel, daß eine Raumfigur dem Kundigen auf den ersten Blick mehr sagen kann, als eine langatmige Beschreibung, und darum ist es wünschenswert, daß jeder, der sich mit physikalischer Chemie beschäftigt, sich wenigstens eine klare Vorstellung davon verschafft, was derartige Figuren darstellen sollen und können.

Wir besprechen kurz noch einige andere Isothermen, die größere Wichtigkeit besitzen.

Es handelt sich dabei um die Zweiphasensysteme zweier Komponenten mit Flüssigkeit und Dampf. Es ist uns nach den Erörterungen von S. 335—354 bekannt, daß die Isothermen unbeschränkt mischbarer Flüssigkeitspaare ein Maximum oder Minimum aufweisen können, und daß bei diesen ausgezeichneten Mischungen Flüssigkeit und Dampf identische Zusammensetzung haben. In diesen Fällen findet also eine Berührung von Flüssigkeits- und Dampfgebiet statt, und der Hohlkörper

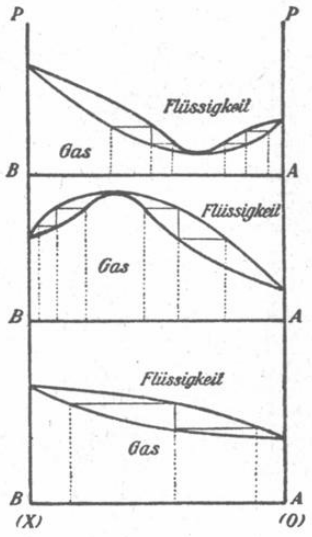


Fig. 144.
Isothermen von Flüssigkeitsgemischen.

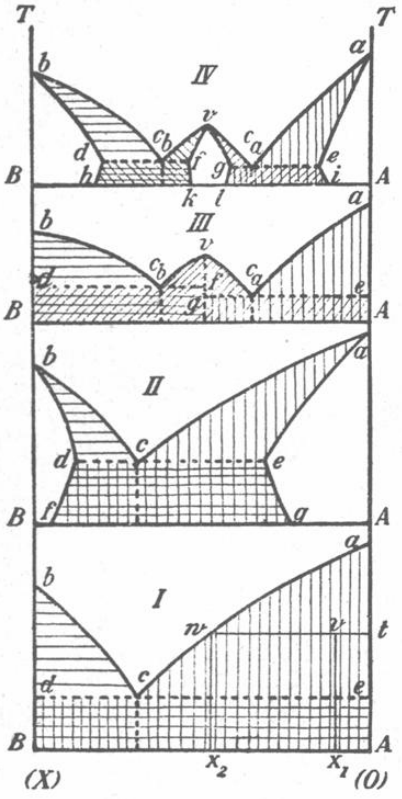


Fig. 145.
Isobaren erstarrender Mischungen.

des hinteren Blattes schnürt sich längs einer entsprechenden Linie bis zur Dicke Null zusammen.

Die Figur 144 gibt neben der zu unterst dargestellten, in dem vorher besprochenen Falle angenommenen Isothermenform die Vertikalschnitte für die eingeschnürten Blätter, wenn die Flüssigkeitsisotherme ein Minimum (oben) und wenn sie ein Maximum (Mitte) des Dampfdrucks enthält. Die zusammengehörigen Werte der Zusammensetzungen für die im Gleichgewichte stehenden Phasen außerhalb der ausgezeichneten Punkte sind durch dieselbe Art von Konstruktionen, wie vorher, sofort zu finden. Man erkennt deutlich, daß im oberen Bilde zu jeder Flüssigkeit des linken Flügels ein B-reicherer, zu jeder des rechten ein A-reicherer (B-ärmerer) Dampf gehört. Im mittleren Bilde ist es gerade umgekehrt.

Wir werfen noch einen Blick auf die Schmelzdiagramme (Isobaren), von denen Figur 145 einige Haupttypen bringt. Bild I stellt ein Erstarrungsphänomen der einfachsten Form vor, bei a und b die Schmelzpunkte der Komponenten, bei c die eutektische Temperatur. Oberhalb der Kurve a c b ist alles flüssig. Bei Temperaturerniedrigung, beispielsweise in einer flüssigen 50mol%igen Mischung, beginnt, sobald die Kurve getroffen wird, die Ausscheidung von festem A, während die Flüssigkeit B-reicher wird. Damit sinkt die Temperatur, und je tiefer wir senkrecht in das vertikal schraffierte Gebiet eindringen, eine desto höhere Konzentration an B hat die mit festem A im Gleichgewichte befindliche (für A gesättigte) Schmelze. Bei jedem Paar zueinander gehöriger Werte von X und T innerhalb des Feldes a c e haben wir also nicht eine einheitliche Phase, sondern festes A neben der Schmelze, und zwar letztere in der Zusammensetzung, die durch den Schnitt der betreffenden Horizontale mit der Erstarrungskurve gegeben ist. Eine Mischung von der Bruttozusammensetzung x_1 bei der Temperatur t (Punkt v) besteht also aus Kristallen von reinem A in einer Schmelze der w entsprechenden Zusammensetzung x_2. Das heißt aber, daß Einphasensysteme in diesem Felde nicht existieren. Das Feld a c e ist also leer.

Ganz analog steht es mit der linken Seite. Nur ist hier B die feste Phase, während die Flüssigkeitszusammensetzung aus b c gefunden wird.

Nehmen wir nun noch einmal Figur 140 vor, so sehen wir, daß wir vor unser vorderes Blatt uns einen entsprechenden Hohlkörper vorgelagert denken müssen, in dem Einphasensysteme der betreffenden Zusammensetzungen nicht existieren, sondern in zwei verschiedene Phasen zerfallen, deren Zusammensetzung wieder durch die Schnittpunkte der in irgend einem Punkte dieses Feldes gezogenen horizontalen Parallele zur X-Achse mit dem Felde der festen Komponenten (an der rechten bzw. linken Seitenwand des „Kastens") und mit dem Flüssigkeitskörper (zwischen vorderem und hinterem Blatt) gefunden werden.

Vorwärts der „Falte" des vorderen Blattes trifft man dann das Flüssigkeitsgebiet überhaupt nicht mehr. Hier haben wir also nur noch die reinen Komponenten in festem Zustande nebeneinander.

Die Isobaren dieses Gebietes schließen das doppelt schraffierte Feld dXOe der Figur 145 I ein. Wählen wir also ein flüssiges eutektisches Gemisch, so kommen wir mit sinkender Temperatur direkt über c in dieses Feld hinein und erhalten niemals ein Zweiphasen-, sondern in c gleich das Dreiphasensystem, das nach Unterschreitung von c in das Zweiphasensystem der festen Komponenten übergeht.

Hier war angenommen, daß die Komponenten in flüssigem Zustande unbeschränkt, in festem gar nicht mischbar seien. Sind sie auch im festen Zustande unbeschränkt mischbar, so erhält man im einfachsten Falle, wenn nämlich weder Maxima noch Maxima in der Schmelzkurve auftreten, ein Isobarenbild, das dem in Figur 142 für das Gleichgewicht flüssig-gasförmig gleicht. Wir brauchen nur für gasförmig flüssig und für flüssig fest einzusetzen.

Wichtiger, weil häufiger vorkommend, ist der Fall beschränkter Mischbarkeit im festen Zustande. Dann friert statt der reinen Komponenten stets eine feste Lösung aus, die mit einer Schmelze von bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewichte steht. Bei fortgesetztem Ausfrieren von A wird die Schmelze B-reicher; gleichzeitig steigt auch der B-Gehalt der festen Lösung von B in A. Endlich wird ein eutektischer Punkt

erreicht, bei dem sich die beiden gegenseitigen gesättigten festen Lösungen nebeneinander abscheiden. Das läßt Bild II erkennen.

Jedes einem Punkte im Felde c a e entsprechende Gemisch besteht aus einer festen Lösung, die auf der Kurve a e liegt, und einer flüssigen Lösung, deren Zusammensetzung durch den Schnitt der betreffenden Horizontale mit a c bedingt ist. In c haben wir die beiden gesättigten festen Lösungen der Zusammensetzung von d und e nebeneinander und neben der Schmelze; unterhalb c existieren nur die festen Lösungen. Da die gegenseitige Löslichkeit im allgemeinen aber ebenfalls eine Temperaturfunktion ist, so ändert sich mit weiter sinkender Temperatur noch die Zusammensetzung der beiden festen Lösungen, wie aus der Lage der Grenzkurven d f und e g zu ersehen ist.

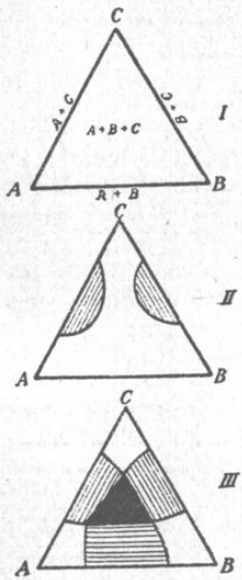


Fig. 146.
Darstellung ternärer flüssiger Gemische (isotherm - isobar).

Die durch das Auftreten von festen Verbindungen der Komponenten (sofern sie besondere Phasen bilden) bedingten Verhältnisse gehen aus den Figuren 145 III und IV hervor.

Dem Bilde III liegt die Annahme zugrunde, daß die Verbindung (A : B = 1 : 1) mit den Komponenten nicht mischbar, dem Bilde IV, daß sie mit beiden beschränkt mischbar ist. Das Diagramm zerfällt dann einfach in zwei Einzeldiagramme, die wir in genau analoger Weise betrachten können, indem wir rechts (AB) und A, links B und (AB) als Komponenten ansehen. Eine ausführliche Erörterung erscheint daher überflüssig.

Das Eingehen auf kompliziertere Fälle mit ausgezeichneten Punkten in den Schmelzkurven, beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande, sowie mehreren Verbindungen, ist hier nicht möglich. Dem mit dem Grundprinzip Vertrauten wird das Verständnis auch der Sonderfälle keine Schwierigkeiten verursachen.

Alle diese Dinge sind von höchster Wichtigkeit namentlich für die Untersuchung der Metallegierungen. Man findet sie darum auch besonders eingehend in Darstellungen über Metallographie behandelt.[801]

Es bleibt nun noch eine kurze Betrachtung über die Methode, ternäre Gleichgewichte graphisch zu behandeln.

Daß man hier keine vollständige P-T-X-Raumfigur konstruieren kann, erhellt ohne weiteres daraus, daß (wie aus dem folgenden zu ersehen) ja die Darstellung der Zusammensetzung schon eine Ebene erfordert, mithin nur noch ein Parameter übrig bleibt. Je nachdem man nun als solchen Druck oder Temperatur wählt, erhält man also Isothermen- oder Isobaren-Raumfiguren.

Figur 146 gibt in drei Bildern die Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse bei ternären Flüssigkeitsmischungen. Man trägt (Bild I) in

---

[801] Genannt seien R. Ruer, Metallographie in elementarer Darstellung (Hamburg und Leipzig, Leop. Voss); ferner: R. Kremann, Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen (Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. 14, 1909).

den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks die reinen Komponenten ein. Die binären Mischungen werden dann längs der Dreieckseiten zu finden sein, während Zumischung der dritten ein Vordringen in das Dreiecksinnere bedingt. Jeder Punkt der Dreiecksfläche gehört also den ternären Gemischen an, und seine Lage gibt die Zusammensetzung aus A, B und C durch das Verhältnis der Entfernungen von den betreffenden Ecken an.

In I ist vollkommene Mischbarkeit aller drei Komponenten angenommen. Herrscht jedoch beschränkte Mischbarkeit, so sind nur zwei Stücke der betreffenden Dreiecksseite, nämlich die der Ecke benachbarten, als Einphasensystem realisierbar. Nach der Mitte der Seite zu bleibt ein Stück frei, dessen Enden die beiden gesättigten Lösungen darstellen. Zumischung der dritten Komponente kann nun die gegenseitige Mischbarkeit erhöhen, wie man z. B. Äther und Wasser zu vollkommener gegenseitiger Mischung bringen kann, wenn man eine in beiden unbeschränkt lösliche Flüssigkeit, wie Alkohol, zufügt. Dann nähern sich mit steigendem Zusatze des dritten Stoffes die beiden Löslichkeitsgrenzen immer mehr, das freie Stück wird immer kürzer und wird endlich Null. Die Darstellung eines solchen Falles gibt Bild II, und zwar für zwei beschränkt mischbare Paare. Die schraffierten Stücke sind die Zweiphasengebiete. Die Zusammensetzung der beiden Phasen wird jedesmal durch die Enden der Schraffierungsstriche angegeben. Endlich kann aber das Gebiet der Nichtmischbarkeit so ausgedehnt sein, daß eine solche Auflösung nach innen zu nicht mehr möglich ist. Dann resultieren die in III wiedergegebenen Verhältnisse. Je zwei Grenzlösungen stoßen zusammen, werden dort identisch und liefern nun, da drei solcher Stellen vorhanden sind, ein Dreiphasenfeld, das schwarz gezeichnete Dreieck. In diesem koexistieren drei Lösungen mit den durch die Ecken des schwarzen Dreiecks gekennzeichneten Zusammensetzungen.

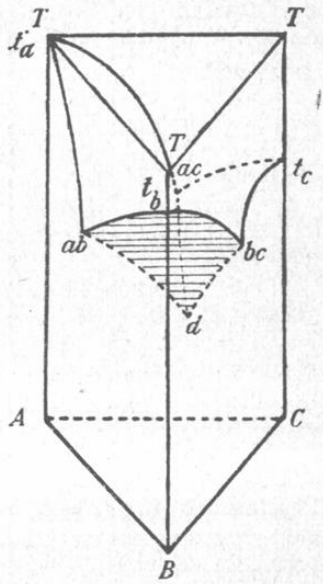


Fig. 147.
Isobaren eines ternären Gemisches.
(Schmelzfigur.)

Indem man nun senkrecht zur Zeichenebene entweder den Druck oder die Temperatur aufträgt, gewinnt man die Möglichkeit, die Änderungen der Gestalt und Lage der Zustandsfelder mit Änderung der Versuchsbedingungen darzustellen. Man kommt dabei dann schließlich auch in die Gebiete von Gas und von festen Phasen. Die Mannigfaltigkeit ist hier natürlich sehr groß; wir können uns damit aber nicht eingehender befassen.

Wir betrachten nur noch die Figur 147, eine Isobarenfigur, die den Zusammenhang der Zusammensetzung der Phasen sowie ihrer Art mit der Temperatur wiedergibt. Es ist der einfachste denkbare Fall: völlige Mischbarkeit im flüssigen, völlige Nichtmischbarkeit im festen Zustande. Die obere Fläche des dreiseitigen Prismas liegt eben an der Grenze des vollkommen Flüssigen. Die dort herrschende Temperatur ist der Schmelzpunkt des reinen A, t_a. Mit fallender Temperatur scheidet sich zunächst A aus. Alle drei Komponentenpaare geben Schmelzkurven

mit je einem binären Eutektikum, das für A und B bei a b, für A und C bei a c, für B und C bei b c liegt. Hinsichtlich der Ausführung der Zeichnung ist das in Figur 140 angewandte Prinzip befolgt. Es liegt also a b in der Seitenfläche ATTB, a c in ATTC, b c in BTTC. Zumischung der dritten Komponente zum Eutektikum der beiden andern läßt den Schmelzpunkt weiter sinken, und so laufen denn von allen drei eutektischen Punkten nach innen und unten Kurven, die dem Gleichgewichte zwischen den binären Schmelzen und je zwei festen Komponenten entsprechen. Alle drei vereinigen sich im ternären Eutektikum d, wo mithin alle drei festen Komponenten vorliegen. Unterhalb des so entstehenden Trichters (das [durchscheinend] sichtbare Stück der Unterfläche ist schraffiert) ist alles fest, oberhalb alles flüssig; an den Seitenflächen des dreikantigen Trichters scheidet sich je eine Komponente fest aus, an den Kanten je zwei, und an der Spitze sind alle drei als feste Phasen vorhanden.

Auch quaternäre Gleichgewichte lassen sich in ähnlicher Weise durch Eintragung der Komponenten längs den Kanten eines halben Oktaeders darstellen. In der Regel wird aber die Projektion der so erhaltenen Raumfigur auf eine Ebene bevorzugt.

Von einem Eingehen darauf muß hier abgesehen werden.

Zur genaueren Orientierung über das gesamte Gebiet seien als Quellen angeführt:

Roozeboom—Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte (Teil I, II, 1 und III, 1 erschienen, Vieweg, Braunschweig).

van't Hoff—Precht—Cohen, Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen (Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft).

Findlay, Einführung in die Phasenlehre (Bredigs Handbuch der angew. physik. Chem., Bd. VI, Barth, Leipzig).

Endlich wird für den gedachten Zweck eine Sammlung einfacher, aus Karton mit Hilfe von Bindfäden zusammenfaltbarer Modelle (mit Beschreibung) von R. Kremann (Graphische Chemie, Borntraeger, Berlin) gute Dienste leisten können.

Nachtrag.

Erläuterung zu den Bildtafeln I und II.

Auf Seite 201 war eine Lichtdrucktafel in Aussicht gestellt worden, welche die Verschiedenheit der Dampfdrucke von unterkühlter Schmelze und Kristall demonstrieren sollte. Der an zweiter Stelle genannte Verfasser bringt statt der dort erwähnten und beschriebenen Mikrophotographie jedoch eine Serie eigener Aufnahmen, die auf den Tafeln I und II reproduziert sind. Er tut dies in dem Wunsche, nicht nur die am genannten Orte gekennzeichnete Aufzehrung der Tröpfchen durch den Kristall vor Augen zu führen, sondern auch das Phänomen der Tropfenvergröberung, dessen Festhaltung einige Schwierigkeiten macht.

Die Bilder 1—3 der Tafel I sind Aufnahmen von Schwefelpräparaten.

Auf dem Objektträger wurde ein feiner Hauch von Schwefeltröpfchen erzeugt, dessen Verhalten dann unter dem Mikroskope verfolgt wurde. Der Hergang war der auf Seite 201 geschilderte. Außer den hier und da einzeln ausgesäten Keimen bildete jedoch ein besonders wirksames Kristallisationszentrum eine in den Objektträger eingeritzte Glasmarke. Hier begann schon nach wenigen Stunden die Kristallisation, die auf einen großen Teil des in dieser Gegend aus etwas größeren und dicht gedrängten Tröpfchen bestehenden Beschlages übergriff. Um diesen mit massigen Kristallhaufen erfüllten Teil bildete sich jedoch bald infolge Aufzehrung der benachbarten Tropfen durch isotherme Destillation eine leere Schutzzone aus, die ein direktes Fortschreiten der Kristallisation hinderte und zum Eintreten des eigentlichen Aufzehrungsprozesses führte. Dieses Stadium stellt Bild 1 dar. Man sieht auf dem vorwiegend dunklen Grunde den hellen Schutzstreifen, der sich allmählich immer mehr verbreiterte, weil die jenseits liegenden Tröpfchen ihren Dampf an die diesseits liegenden Kristalle abgeben, die gleichzeitig noch an Größe zunehmen.

Innerhalb des noch vorhandenen Tröpfchenbelages finden sich aber außerdem immer noch Aussaaten einzelner Kristallkeime, die besonders gut ausgebildete Kristallindividuen liefern, jedes von einem tröpfchenfreien Hofe umgeben. Bild 2 zeigt in starker Vergrößerung zwei solcher nahe beieinander liegender Höfe in dem Augenblicke, wo sich die sie trennende Tröpfchenmenge schon stark lichtet. Schon einen Tag später waren die Höfe zusammengeflossen.

Bild 3 endlich bringt in noch stärkerer Vergrößerung einen derartigen Hof mit dem Kristall in der Mitte. Die Form der Ausbildung, die dieser aufweist, kann man bei Schwefel auffallend häufig beobachten. Innerhalb des Hofes sind bei Bild 3 noch einzelne Pünktchen als letzte

Reste etwas größerer Tröpfchen zu sehen, die noch nicht ganz aufgezehrt sind. Das gleiche ist in dem größeren Hofe von Bild 2 zu beobachten. Sehr gut sieht man auch bei 3 die Zunahme der Aufzehrung nach dem Hofinnern zu; die am weitesten nach innen liegenden Tröpfchen sind am vollständigsten aufgebraucht.

Bild 2 ist 2 Tage, Bild 1 5 Tage, Bild 3 14 Tage nach Herstellung des Beschlages aufgenommen.

Von der Hofbildung um die größeren Tröpfchen, die auf dem Zusammenhange zwischen Krümmungsradius und Dampfdruck beruht, sieht man in Bild 2 ebenfalls Andeutungen. Es ist aber kaum möglich, dieses interessante und wichtige Phänomen gerade am Schwefel einwandfrei zu demonstrieren. Denn solche Höfe sind gewöhnlich von Anfang an schon da. Sie vergrößern sich nur recht langsam, und ehe man ihre Vergrößerung, die ja doch allein als beweisend für die Dampfdruckdifferenz zwischen großen und kleinen Tropfen angesehen werden kann, mit einiger Deutlichkeit auf die Platte bringen kann, ist in der Regel der ganze Belag von den zufällig entstandenen Kristallen aufgezehrt. Schuld daran ist also die relativ geringe Unterkühlungsfähigkeit des Schwefels.

Das führte zu Versuchen, dieses Phänomen an einer besser geeigneten Substanz zu beobachten und womöglich festzuhalten. Nach langwierigem Herumprobieren fand sich Salol als geeignete Substanz. Man sollte ja eigentlich erwarten, daß die Erscheinung um so schöner und rascher eintreten müßte, je größer der Dampfdruck selbst ist. Aber es ergeben sich da experimentelle Schwierigkeiten.

Die Bilder der Tafel II sind nun mit Salolpräparaten gewonnen. Zur sicheren und raschen Zentrierung des Präparates unter dem Mikroskop wurde ein relativ sehr großer Tropfen erzeugt, der gleichzeitig die Rolle des Hauptverzehrers übernahm. Die Versuche mißlangen anfangs stets durch partielle Verflüchtigung des Beschlages, die durch ungleichmäßige Erwärmung des Präparates an freier Luft bedingt gewesen sein muß. Dann verschwand der Beschlag, wobei natürlich die kleinsten Tröpfchen zuerst erschöpft waren. Die hierbei eintretende Isolierung der größeren Tröpfchen kann dann das gesuchte Phänomen vortäuschen. Man darf dieses daher erst dann mit Bestimmtheit als vorliegend ansprechen, wenn Hand in Hand mit dem Verschwinden der kleinen Tropfen das Wachsen der größeren in Erscheinung tritt.

Wenn wir daraufhin die Bilder der Tafel II ansehen, so erkennen wir sofort das Bild 1 als das des frischen Präparats (Aufnahme sofort nach Herstellung des Tröpfchenhauchs um den großen Tropfen herum). Die Tröpfchen der verschiedensten Größenordnungen liegen bis unmittelbar an die Peripherie des großen Zentraltropfens regellos verstreut.

Nach 40 Stunden wurde das Präparat, das nach der Aufnahme sofort von unten (Beschlagseite) her dauernd auf etwa 6° abgekühlt wurde, wiederum aufgenommen, nachdem eine zwischendurch gemachte Aufnahme einen noch zu geringen Fortschritt des Phänomens gezeigt hatte. Jetzt war der in Bild 2 wiedergegebene Zustand zu erkennen. Um den Zentraltropfen hat sich ein deutlicher Hof gebildet, in dem man, ganz wie bei den Höfen um die Schwefelkristalle, noch einzelne Reste größerer Tröpfchen wahrnehmen kann. Vor allen Dingen fällt aber die starke Differenzierung innerhalb der Masse der kleinen Tröpfchen auf, von denen einzelne stark gewachsen erscheinen, während in ihrer Um-

gebung die kleinen Tropfen verschwunden sind. Besonders schön ist das an einigen Stellen des linken oberen und rechten unteren Quadranten der Fadenkreuzeinteilung zu sehen. Der aufmerksame Beobachter wird auch feststellen können, daß in der Regel hier wie an sonstigen Stellen die vergrößerten Tropfen schon von vornherein ihre Umgebung an Größe übertrafen, mithin dazu prädestiniert waren, über die andern die Oberhand zu gewinnen.

Erwähnt sei noch, daß Versuche, beim Salol die Aufzehrung durch Kristallisation zu beobachten, fehlschlugen, anscheinend deswegen, weil sich aus den Saloltröpfchen beim Erstarren lange, nadelförmige Kristalle bilden, die gleich die nächsten Tropfen mit anstechen und zum Kristallisieren bringen, so daß der Prozeß durch direkte Berührung das ganze Präparat ergreift.

Etwas Ähnliches hat wohl bei der massigen Kristallisation des Schwefels in der Nähe der Glasmarke bei dem Versuche von Bild 1 der Tafel I stattgefunden.

Bild 4 der Tafel I zeigt die auf Seite 213 besprochene Erscheinung der „Zinnpest". Man erkennt deutlich die Zerstörungen durch die Umwandlung in graues Zinn, das wegen seiner bröckeligen Beschaffenheit bei Erschütterungen abfällt. Die Form der „Pestflecken" ist kreisförmig. Man sieht also, daß auch hier die Umwandlung offenbar von einzelnen Keimen aus nach allen Seiten um sich gegriffen hat.

Insofern läßt sich diese Erscheinung mit der auf den Bildern 1—3 der Tafel I dargestellten in Parallele setzen. In beiden Fällen sind ja auch Wesen und Ursache des Vorganges im Prinzip gleich: Umwandlung instabil → stabil als Folge der vorhandenen Dampfdruckverschiedenheit.

Ergänzungen.

Zu Seite 8 (Kapitel 6): Später hat H. LANDOLT festgestellt, daß die gefundenen Gewichtsänderungen auf lange nachwirkende Folgen der Erwärmung zurückzuführen sind. [Ztschr. f. physik. Chem. *64*, 581 (1908).] Es besteht daher kein Anlaß mehr, an der Gültigkeit des Gesetzes von der Erhaltung der Masse bei chemischen Reaktionen zu zweifeln.

Zu Seite 12 (Kapitel 7): Seit einigen Jahren steht eine wesentlich verbesserte Form der Mikrowage zur Verfügung, die bei einer Tragfähigkeit von 20 Gramm eine Empfindlichkeit von 0,001 mg besitzt. Sie leistet vornehmlich bei mikrochemischen Bestimmungen hervorragende Dienste. Siehe F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse (Springer, Berlin, 1917).

Zu Seite 27 (Kapitel 16): Um eine Verwechslung von Partialdrucken (Teildrucken) im Sinne der Ausführungen dieses Kapitels mit den „Druckanteilen", d. h. den auf die einzelnen Gase in einem Gemisch entfallenden Bruchteilen des Gesamtdrucks, zu vermeiden, nennt man zweckmäßiger den Druck, den eine Gaskomponente für sich allein in dem gleichen Volum ausübt, den Einzeldruck und den auf dieselbe Komponente entfallenden Druckanteil den Partialdruck oder Teildruck der Komponente in dem Gemisch. Das DALTONsche Gesetz erhält dann die Fassung: In einem Gasgemisch sind die Partialdrucke der einzelnen Gasarten gleich deren Einzeldrucken. Mit Rücksicht auf das Gesetz von BOYLE kann man auch sagen: Bei der Vermischung von Gasen unter gleichem und konstantem Druck und bei gleicher und konstanter Temperatur ist das Volum der Mischung gleich der Summe der Volumina der Komponenten. In dieser Fassung kommt die Sonderstellung der Gase (bei genügend idealem Verhalten) gegenüber flüssigen und festen Systemen am klarsten zum Ausdruck.

Zu Seite 32 (Kapitel 18, Absatz 3): Vergleiche auch P. FUCHS, Ztschr. f. physik. Chem. *92*, 641 (1918).

Zu Seite 41/42 (Kapitel 24): Bei Nr. 4 ist als Modifikation die Methode von Ph. BLACKMAN [Berichte *41*, 768; 881; 1588 (1908)] zu nennen. Sie unterscheidet sich von der GAY-LUSSAC-HOFMANNschen Methode nur dadurch, daß die Verdampfung nicht im Vakuum, sondern in einem geeigneten Gase (gewöhnlich Luft) ausgeführt wird.

Nach Nr. 6 ist auf Seite 42 einzufügen:

III. Gruppe: Druckbestimmung bei gegebenem Gasgewicht und gegebenem Volum.

Dieses Prinzip wird bei dem Verfahren von A. W. C. MENZIES [Ztschr. f. physik. Chem. *76*, 355 (1911)] angewandt, das sich auch für sehr kleine Substanzmengen eignet.

Die Methode von R. Bunsen erhält statt der Nr. 7 die Gruppenbezeichnung IV.

Zu Seite 44 (Kapitel 26): Die spezifische Wärme der Gase besitzt so große Bedeutung (einerseits wegen ihres engen Zusammenhanges mit der Molekulargröße, andrerseits wegen ihres Eingehens in die thermischen Formeln für Energiegrößen von Gasreaktionen), daß eine eingehendere Würdigung dieses Gegenstandes angezeigt erscheint.

Die Differenz der beiden spezifischen Wärmen, c_p (bei konstantem Druck) und c_v (bei konstantem Volum), rührt, wie bereits erwähnt, von der Volumarbeit her, die in c_p steckt. Diese Volumarbeit (A) ist leicht zu berechnen, und zwar am einfachsten für ein Mol der Gase. Ist M das Molargewicht, so heißen $C_p = M \cdot c_p$ und $C_v = M \cdot c_v$, also die nicht für ein Gramm, sondern für ein Mol gültigen Wärmekapazitäten, die beiden Molarwärmen des Gases. Es gilt also

$$C_p - C_v = A = p \cdot \Delta v,$$

wenn Δv die unter dem konstanten Drucke p bei der Erwärmung um 1^0 eintretende Volumvergrößerung ist. Nun ist aber

$$\Delta v = \alpha \cdot v_0 = \frac{\alpha \cdot v \cdot T_0}{T},$$

wenn T die Versuchstemperatur, T_0 die Temperatur des Eispunktes in absoluter Zählung, v und v_0 das Gasvolum bei T bzw. T_0 und α den Ausdehnungskoeffizienten des Gases in der Gay-Lussacschen Gleichung

$$v = v_0 (1 + \alpha t) = v_0 \cdot \frac{\frac{1}{\alpha} + t}{\frac{1}{\alpha}} = v_0 \cdot \frac{T_0 + t}{T_0} = v_0 \cdot \frac{T}{T_0}$$

bedeuten.

Wir erhalten mithin

$$C_p - C_v = A = p \cdot \Delta v = \frac{p \cdot v}{T} \cdot \alpha \cdot T_0 = \frac{p \cdot v}{T} \cdot \alpha \cdot \frac{1}{\alpha} = \frac{p \cdot v}{T} = R,$$

d. h. die Differenz der beiden Molarwärmen beliebiger Gase ist gleich der Gaskonstante = 1,987 cal/C^0.

Die Differenz der beiden spezifischen Wärmen, $c_p - c_v$, ist demnach $= \frac{R}{M}$, d. h. von Gas zu Gas verschieden.

Zur Entscheidung der Frage, ob Gasmolekeln einatomig oder mehratomig sind, und mithin zur Feststellung der Atomgewichte von Elementen, die keine Verbindungen mit anderen Elementen geben (Edelgase), ist die Messung von C_v von wesentlicher Bedeutung. Dieser Wert entspricht nämlich dem Zuwachs der kinetischen Energie der Gasmolekeln und muß verschieden groß sein, wenn die Molekeln einmal nur fortschreitende (translatorische) Bewegungen vollführen und zum andern auch intramolekulare Bewegungen, die in Rotation um eine oder mehrere Achsen und in Schwingungen der Atome um gewisse Mittellagen bestehen können.

Praktisch ausschließlich translatorische Energie enthalten einatomige Molekeln, weil die Rotation von Massenpunkten im Hinblick auf deren äußerst kleines Trägheitsmoment keine irgendwie in Betracht kommenden Energiewerte darstellen kann.

Die kinetische Energie der in einem Mol eines Gases enthaltenen N ($= 6{,}06 \cdot 10^{23}$) Molekeln beträgt, wenn m die Molekelmasse und u die mittlere Molekelgeschwindigkeit ist, $N \cdot \frac{m}{2} \cdot u^2$.

Andrerseits ist der Gasdruck nach der kinetischen Gastheorie

$$p = \frac{n \cdot m \cdot u^2}{3} = \frac{N}{v} \cdot \frac{m \cdot u^2}{3},$$

wenn n die Zahl der Molekeln in 1 cm³ des Gases und v des Molvolum in cm³ ist.

Folglich ist

$$p \cdot v = RT = \frac{N m u^2}{3} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N m u^2}{2},$$

oder es ergibt sich die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung in einem Mol Gas zu

$$E_t = \frac{N m u^2}{2} = \frac{3}{2} RT.$$

Ihr Zuwachs für je 1° Temperatursteigerung wird demnach sein

$$\Delta E_t = \frac{3}{2} RT \cdot \frac{1}{T} = \frac{3}{2} R.$$

Da sich die translatorische Bewegung in drei Raumkoordinaten darstellen läßt, d. h. drei räumliche Freiheitsgrade besitzt, entfällt auf jeden von diesen der Betrag

$$\frac{E_f}{3} = \frac{RT}{2}$$

an Energieinhalt und von

$$\frac{\Delta E_f}{3} = \frac{R}{2}$$

an Energiezuwachs für jeden Grad Temperaturerhöhung.

Zweiatomige Molekeln können außer der fortschreitenden Bewegung Rotationen in zwei aufeinander senkrechten Drehachsen ausführen, besitzen also noch zwei kinetische Freiheitsgrade mehr als isolierte Atome. Ihr C_v wird daher betragen

$$C_{v(2)} = C_{v(1)} + 2\frac{R}{2} = \frac{5}{2} R.$$

Analog findet man für dreiatomige Gasmolekeln, sofern nicht etwa die drei Atome in einer Geraden liegen und somit nur zwei rotatorische Freiheitsgrade bedingen, den Wert

$$C_{v(3)} = \frac{6}{2} R$$

usw. Dabei ist angenommen, daß alle diese Molekeln „starr" sind, d. h. relativ zueinander ruhende Atome enthalten, mithin keine intramolekulare Schwingungsenergie in sich aufspeichern können. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so tritt als weiterer Summand in dem Ausdrucke für den Inhalt an kinetischer Energie und seinen Zuwachs bei Erwärmung ein darauf bezügliches Glied auf, über dessen Größe sich nichts Allgemeines aussagen läßt, außer daß diese Schwingungsenergie und ihr Zuwachs um so ausgeprägter sein wird, je mehr das Gas zur thermischen Dissoziation neigt, und je größer die Anzahl schwingungsfähiger Atome in der Molekel ist.

Die Messung von C_v ist recht schwierig und unterliegt beträchtlichen Versuchsfehlern, weil die Wärmekapazität eines abgegrenzten Gas-

volums von nicht allzugroßen Dimensionen nur einen kleinen Bruchteil der Wärmekapazität der ganzen Versuchsapparatur darzustellen pflegt.

Wesentlich leichter ist C_p zu bestimmen (mit Hilfe von Durchströmungsmethoden); aus ihm läßt sich dann C_v als Differenz $C_p - R$ ermitteln.

Außerdem gibt es eine Reihe von Verfahren zur Messung des Verhältnisses der beiden spezifischen (oder Molar-)Wärmen

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v}.$$

Diese Verhältniszahl gestattet Schlüsse auf den Zustand der Gasmolekel, wie folgende Betrachtung zeigt. Nennen wir E_o die Energie der oszillatorischen (intramolekularen Schwingungs-)Bewegungen und ΔE_o ihren Zuwachs für jeden Grad Temperatursteigerung, so erhalten wir die nachstehenden Werte:

	C_v	C_p	$\kappa = \frac{C_p}{C_v}$
einatomig	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3} = 1{,}6666\ldots$
zweiatomig starr	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5} = 1{,}40$
unstarr	$\frac{5}{2}R + \Delta E_{o(2)}$	$\frac{7}{2}R + \Delta E_{o(2)}$	$\frac{7R + 2\Delta E_{o(2)}}{5R + 2\Delta E_{o(2)}} < 1{,}40$
dreiatomig starr	$\frac{6}{2}R$	$\frac{8}{2}R$	$\frac{4}{3} = 1{,}3333\ldots$
unstarr	$\frac{6}{2}R + \Delta E_{o(3)}$	$\frac{8}{2}R + \Delta E_{o(3)}$	$\frac{8R + 2\Delta E_{o(3)}}{6R + 2\Delta E_{o(3)}} < 1{,}3333\ldots$
vielatomig starr	$\frac{n}{2}R$	$\frac{n+2}{2}R$	$\frac{n+2}{n} \approx 1$ (wenn n eine große Zahl ist)
unstarr	$\frac{n}{2}R + \Delta E_{o(n)}$	$\frac{n+2}{2}R + \Delta E_{o(n)}$	$\frac{(n+2)R + 2\Delta E_{o(n)}}{nR + 2\Delta E_{o(n)}} \approx 1$ (wenn n eine große Zahl ist).

Bei einatomigen Gasen muß C_v und damit auch κ (R ist ja an sich schon keine Temperaturfunktion) von der Temperatur unabhängig sein. Das ist in der Tat beim Argon in dem Temperaturintervall zwischen 0° und etwa 2000° festgestellt worden.

Mehratomige Gase werden bei steigender Temperatur um so mehr über dem theoretischen Werte für starre Molekeln liegende C_v-Werte und daher um so kleinere κ-Werte geben, je stärker sich die Zunahme der Atomschwingungen in der Molekel bemerkbar macht. So zeigen Sauerstoff und Stickstoff bei 1200° einen um 16% zu hohen Wert von C_v, während die Abweichung bei derselben Temperatur für Wasserstoff nur 13%, für Chlor aber bereits 39% beträgt.

Daß bei sehr tiefen Temperaturen die mehratomigen Gase in ihrem thermischen Verhalten den einatomigen ähnlich werden, ist schon an anderer Stelle erwähnt worden (siehe Seite 1434). Bei allertiefsten Temperaturen zeigen auch die einatomigen (und die in ihrem Verhalten diesen ähnlich gewordenen mehratomigen) Gase einen weiteren Abfall der Wärmekapazität, dessen Ursache noch nicht völlig ergründet ist („Entartung" der Gase).

Zur Messung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen, κ, stehen mehrere Methoden zur Verfügung, von denen hier die zwei bekanntesten besprochen werden sollen.

a) Methode von J. M. Clément und Ch. B. Desormes (1819).[1520]

Eine abgeschlossene Gasmenge von konstantem Volum V steht unter einem gewissen Überdruck (p_1) über den der Umgebung (P). Durch kurzes Öffnen eines Ventils wird der Überdruck abgelassen. Hierbei kühlt sich der im Behälter verbleibende Rest des Gases um ΔT Grade ab (infolge der Expansionsarbeit gegen die Atmosphäre). Man kann nun entweder $-\Delta T$ unmittelbar messen oder aus dem sich bei ruhigem Stehen schließlich wieder ausbildenden geringeren Überdrucke p_2 ($p_2 < p_1$) berechnen. Der Gedankengang ist dabei der folgende.

Die ursprünglich vorhanden gewesene Gasmenge ist durch das Produkt $(P + p_1) \cdot V$ bestimmt, die am Ende des Versuches noch vorhandene durch das Produkt $(P + p_2) \cdot V$.

Unter dem Drucke P würden diese beiden Gasmengen die Volumina $V \cdot \frac{P + p_1}{P}$ bzw. $V \cdot \frac{P + p_2}{P}$ einnehmen. Die beim Öffnen des Ventils entwichene Menge besitzt also beim Drucke P das Volum $\frac{V(p_1 - p_2)}{P}$. Folglich ist die von dem Gase geleistete Expansionsarbeit gleich $P \cdot \frac{V(p_1 - p_2)}{P} = V \cdot (p_1 - p_2)$. Ihr entspricht die vom Gasreste im Gefäß abgegebene Wärmeenergie, weil das Gas die Arbeitsleistung aus sich heraus, ohne Zufluß von Wärme aus der Umgebung, also adiabatisch, vollbracht hat.

Wir setzen daher:

$$V \cdot (p_1 - p_2) = n\, C_v \cdot \Delta T,$$

wenn n die Anzahl von Molen Gas bedeutet, die schließlich noch im Behälter sind. Das sind aber $\frac{(P + p_2) \cdot V}{RT}$ Mole, so daß wir finden:

$$C_v = \frac{(p_1 - p_2) \cdot RT}{(P + p_2) \cdot \Delta T}$$

$$\text{und } C_p = C_v + R = \frac{(p_1 - p_2)\, T + (P + p_2)\, \Delta T}{(P + p_2)\, \Delta T} \cdot R \quad ,$$

$$\text{ferner } \kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{(p_1 - p_2)\, T + (P + p_2)\, \Delta T}{(p_1 - p_2) \cdot T}.$$

Mißt man die Abkühlung ($-\Delta T$) nicht direkt[1520a], sondern bestimmt sie aus dem Druckanstiege nach der Expansion, so benutzt man folgende Beziehung:

$$\frac{T - \Delta T}{T} = \frac{P}{P + p_2},$$

$$\text{also } \frac{\Delta T}{T} = \frac{p_2}{P + p_2} \text{ oder } \Delta T = \frac{T \cdot p_2}{P + p_2}.$$

Demnach wird

$$C_v = \frac{(p_1 - p_2) \cdot RT \cdot (P + p_2)}{(P + p_2) \cdot T \cdot p_2} = \frac{p_1 - p_2}{p_2} \cdot R \; ;$$

$$C_p = \frac{p_1}{p_2} \cdot R \; ;$$

$$\kappa = \frac{p_1}{p_1 - p_2}.$$

[1520] Journ. de phys. *89*, 321 (1819).

[1520a] Die direkte Messung liefert die zuverlässigsten Ergebnisse, erfordert aber eine sehr diffizile Versuchsanordnung. Vgl. O. Lummer und E. Pringsheim, Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. *6*, 136 (1887); Wied. Ann. *64*, 555 (1898).

b) Methode von P. L. Dulong (1829)[1521] und A. Kundt (1866).[1522]

Die Schallgeschwindigkeit (u) in Gasen hängt mit dem Druck und der Dichte (d) des Gases sowie mit κ durch die Gleichung zusammen

$$u = \sqrt{\frac{p}{d} \cdot \kappa} \quad .$$

Die Schallgeschwindigkeit wird durch die Messung der Wellenlänge (λ) eines Tones von bestimmter Frequenz (ν) ermittelt auf Grund der Beziehung

$$u = \nu \cdot \lambda.$$

Zur Messung der Wellenlänge dienen die Staubfiguren, die sich in einem mit feinem Pulver gemischten Gase bilden, wenn dieses in einer Röhre in stehende Schwingungen versetzt wird. Der Staub sammelt sich in scharfen, rippenartigen Streifen an den Stellen, an denen die Knoten (Ruhepunkte) der Schallwellen zu liegen kommen.

Bei vergleichenden Messungen mit zwei verschiedenen Gasen bei demselben Druck und mit demselben Ton (p und ν konstant) benutzt man die Beziehung

$$\frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \cdot \frac{d_1}{d_2},$$

so daß man bei bekanntem κ-Werte (κ_1) des einen Gases den des andern zu

$$\kappa_2 = \kappa_1 \cdot \frac{d_2 \cdot \lambda_2^2}{d_1 \cdot \lambda_1^2}$$

findet.

Zu Seite 55 (Kapitel 34): Neuerdings benutzt F. Eisenlohr [Berichte *53*, 1746, 2053 (1920); *54*, 299 (1921)] den „molekularen Brechungskoeffizienten" $M \cdot n_D^{20}$ (Brechung der D-Linie bei 20^0) als Kriterium zur Konstitutionsbestimmung.

Zu Seite 67 (Kapitel 42): Die innere Reibung oder Viskosität von Flüssigkeiten hat eine große technische Bedeutung dadurch gewonnen, daß sie für die Wirkung von Schmiermitteln maßgebend ist. Ihre Bestimmung besitzt daher erhebliches praktisches Interesse.

Auch bei kolloidchemischen Untersuchungen bedient man sich häufig der Messung dieser Größe.

Zu Seite 89 (Kapitel 59) unten: Die Erklärung ist jetzt gefunden; siehe den Nachtrag zu Seite 44 und das 12. Buch (Kapitel 587).

Zu Seite 91 (Kapitel 60): Bei den Übergangserscheinungen von dem Gebiete der Flüssigkeiten zu dem der Krystalle ist zu unterscheiden zwischen den „fließenden Krystallen" und dem eigentlichen Gegenstande der Kapitel 60 und 100, den „flüssigen Krystallen". Letztere werden neuerdings richtiger mit dem Namen „krystallinische Flüssigkeiten" belegt.

Die fließenden Krystalle sind Gebilde, in denen Gleichgewichtserscheinungen zwischen den Richtkräften der Krystallstruktur und der Kraft der Oberflächenspannung zum Ausdrucke kommen. Die Begrenzungselemente, nämlich Kanten und Ecken, erweisen sich als mehr oder weniger stark abgerundet infolge der auf eine Verkleinerung der Gesamtoberfläche hinzielenden Wirkung der Oberflächenspannung. Dabei erweist sich die Krystall-Richtkraft in verschiedenen Richtungen verschieden stark und gestattet daher je nach der krystallographischen Richtung ein verschiedenes Maß der Abrundung. Derartige Krystalle, wie sie z. B. das Ammoniumoleat bildet,

[1521] Ann. chim. phys. [2] *41*, 113 (1829); Pogg. Ann. *16*, 438 (1829).
[1522] Pogg. Ann. *127*, 497 (1866); *135*, 337; 527 (1868).

äußern ihre beträchtliche Oberflächenspannung auch darin, daß zwei Individuen bei der gegenseitigen Berührung allmählich zu einem einzigen Individuum verschmelzen und damit ihre Gesamtoberfläche verkleinern.

Zwischen den fließenden Krystallen und den krystallinischen Flüssigkeiten kommen alle Arten von Übergängen vor. Das Wesen der krystallinen Flüssigkeiten prägt sich am deutlichsten bei solchen Stoffen aus, die äußerlich alle Merkmale der Flüssigkeiten darbieten, also z. B. in ungestörtem Zustande vollkommene Tropfenform zeigen, gleichwohl aber eine innere Orientierung besitzen, die sich durch das optische Verhalten dieser Flüssigkeiten verrät.

Die meisten dieser Flüssigkeiten sind nämlich optisch anisotrop (doppelbrechend) und zeigen daher zwischen gekreuzten Nikols Aufhellung. Bei einer bestimmten Temperatur werden sie plötzlich optisch isotrop (einfachbrechend) und gehen damit in den gewöhnlichen flüssigen Zustand über. Im anisotropen Zustande erweisen sich die krystallinen Flüssigkeiten als optisch trübe, der „Schmelzpunkt" ist zugleich „Klärungspunkt". Die Trübung läßt sich durch Einwirkung starker Magnetfelder vorübergehend beseitigen, beruht also augenscheinlich auf einer inneren Unordnung der Aufbauelemente. Dabei bleibt die Anisotropie erhalten.

Die Molekeln vieler krystallinisch-flüssiger Substanzen zeichnen sich durch einen kettenartigen Bau aus. Vermutlich befördert dieser die Ausbildung der inneren Orientierung.

Die Trübung soll nach einer Theorie von E. Bose [Physik. Ztschr. *8*, 513 (1907); *9*, 708 (1908); *10*, 32; 230 (1909); *12*, 60 (1911)] durch das Vorhandensein von „Molekelschwärmen" zustandekommen.

Von besonderem Interesse ist das Vorkommen von Polymorphie bei krystallinisch-flüssigen Stoffen (mit Umwandlungspunkten).

Trotz aller auf die Erforschung dieses Gegenstandes verwandten Mühe kann man von einer voll befriedigenden, abschließenden Theorie der krystallinen Flüssigkeiten bis jetzt noch nicht sprechen.[1523]

Zu Seite 117 (Kapitel 79) ist nachzutragen, daß die Helmholtzsche Theorie der atomaren Struktur der Elektrizität aus dem Jahre 1881 stammt und in seinen „Vorträgen und Reden", Band II, S. 272 (5. Aufl., Vieweg, Braunschweig, 1903) abgedruckt ist.

Zu Seite 118 (Kapitel 80): Hier ist auf das 11. Buch (III. Abteilung, Radiochemie) zu verweisen.

Zu Seite 132/134 (Kapitel 87): Die angegebenen Werte der Ionenbeweglichkeiten sind veraltet. Neuere Untersuchungen haben für 18° folgende Zahlen ergeben:

[K. = F. Kohlrausch (1907/08); D. = C. Drucker (1907/08)].

	K.	D.		K.	D.
$H^{\cdot}$	315	313	$^1/_2\,Mg^{\cdot\cdot}$	45	—
$Li^{\cdot}$	33,4	32,4	$^1/_2\,Ca^{\cdot\cdot}$	51	50,5
$Na^{\cdot}$	43,5	42,7	$^1/_2\,Sr^{\cdot\cdot}$	51	—
$K^{\cdot}$	64,6	64,6	$^1/_2\,Ba^{\cdot\cdot}$	55	52,5
$NH^{\cdot}_4$	64	—	$^1/_2\,Ra^{\cdot\cdot}$	58	—
$Rb^{\cdot}$	67,5	—	$^1/_2\,Zn^{\cdot\cdot}$	46	41,8
$Cs^{\cdot}$	68	—	$^1/_2\,Cd^{\cdot\cdot}$	46	42,3
$Ag^{\cdot}$	54,3	54,0	$^1/_2\,Cu^{\cdot\cdot}$	46	—
$Tl^{\cdot}$	66,0	—	$^1/_2\,Pb^{\cdot\cdot}$	61	—

[1523] Vgl. hierzu D. Vorländer, Ztschr. f. physik. Chem. *93*, 516 (1919).

	K.	D.		K.	D.
OH'	174	—	ClO_4'	64	—
F'	46,6	—	JO_4'	48	—
Cl'	65,5	65,2	CNS'	56,6	—
Br'	67,0	66,3	CHO_2'	47	—
J'	66,5	—	$C_2H_3O_2'$	35	—
NO_3'	61,7	62,3	$^1/_2\,SO_4''$	68	66,7
ClO_3'	55,0	—	$^1/_2\,CO_3''$	ca. 74	—
BrO_3'	46	—	$^1/_2\,C_2O_4''$	63	—
JO_3'	33,9	—	$^1/_2\,CrO_4''$	72	—

Die Temperaturabhängigkeit ist bei den einzelnen Ionen etwas verschieden. Sie wird beim Natriumion z. B. durch die Formel

$$l_{\infty\,Na'}(=u) = 43{,}5\,[1 + 0{,}0244\,(t-18)]\ ,$$

beim Wasserstoffion durch die Formel

$$l_{\infty\,H'}(=u) = 315\,[1 + 0{,}0154\,(t-18)]$$

ausgedrückt [nach F. Kohlrausch, Ztschr. f. Elektrochem. *14*, 129 (1908)]. Bezüglich Seite 133, Fußnote 135 sei auf Seite 1163 und 1326 verwiesen.

Zu Seite 134 (Kapitel 87): Die Ionenbeweglichkeiten in Leitfähigkeitsmaß (u und v bzw. l_A und l_K) hängen in sehr einfacher Weise mit den linearen Ionengeschwindigkeiten (U und V) in cm/sec für ein Spannungsgefälle von 1 Volt/1 cm zusammen.

Wir denken uns einen prismatischen Trog, in dem zwei in 1 cm Abstand befindliche gegenüberstehende Wandflächen als Elektroden ausgebildet sind; die Breite des Troges sei beliebig, die Höhe unbegrenzt, so daß wir ein Mol Elektrolyt in beliebiger Verdünnung bis $v = \infty$ darin unterbringen können.

Wir denken uns nun ein Mol Elektrolyt in der Verdünnung v ccm eingefüllt. Das molare Leitvermögen sei Λ_v. Es gehen mithin bei 1 Volt wirksamer Badspannung $1 \cdot \Lambda_v$ Ampere oder in der Sekunde Λ_v Coulombs durch den Trog.

Wäre die lineare Ionengeschwindigkeit so groß, daß $U + V = 1$ cm/sec betrüge, dann kämen sämtliche in der Lösung befindlichen Ionen in 1 Sekunde einmal zum Ladungsaustausch mit einer der beiden 1 cm von einander entfernten Elektrodenflächen. Es würden dann also $\gamma \cdot 96500$ Coulombs in 1 Sekunde übertragen, wenn γ den Spaltungsgrad des Elektrolyten bedeutet. Sind die linearen Geschwindigkeiten kleiner, dann ist der zum Ladungsaustausch kommende Bruchteil der vorhandenen Ionen ebenfalls entsprechend kleiner, und die Stromstärke wird allgemein $(U + V) \cdot \gamma \cdot 96500$ betragen.

Es ergibt sich mithin die Beziehung

$$(U + V) \cdot \gamma \cdot 96500 = \Lambda_v = \gamma \cdot \Lambda_\infty = \gamma\,(u + v)_{\text{bei } v = \infty}$$

oder

$$U + V = \frac{u + v}{96500}\ ,$$

d. h.

$$U = \frac{u}{96500}\ ;\ V = \frac{v}{96500}\ ,$$

wenn u und v die Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung bedeuten (für die auch die Bezeichnungen $l_{\infty K}$ und $l_{\infty A}$ gebräuchlich sind).

Die absoluten (linearen) Ionengeschwindigkeiten lassen sich namentlich bei farbigen Ionen recht gut beobachten und messen.[1524]

[1524] O. Lodge (1886); W. C. D. Whetham, Ztschr. f. physik. Chem. *11*, 220 (1893); W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. *3*, 308 (1897); O. Masson, Ztschr. f. phys. Chem. *29*, 501 (1899);

Zu Seite 176 (Kapitel 117): Die nach Potenzen von v geordnete Gleichung von VAN DER WAALS (S. 175 unten) gestattet eine Verknüpfung der darin vorkommenden Konstanten a, b und R mit den kritischen Daten (π_0, φ_0 und ϑ_0 = kritischem Druck, kritischem Volum und kritischer Temperatur).

Wenn nämlich, wie das im kritischen Punkte der Fall ist, die drei reellen Wurzeln (v) dieser Gleichung

$$v^3 - Av^2 + Bv - C = 0$$

identisch werden, gilt die allgemeine Beziehung

$$A = 3v;\ B = 3v^2;\ C = v^3\ ,$$

in unserem Falle, in dem $v_1 = v_2 = v_3 = \varphi_0$, $p = \pi_0$ und $T = \vartheta_0$ ist, also

$$b + \frac{R\vartheta_0}{\pi_0} = 3\varphi_0;\ \frac{a}{\pi_0} = 3\varphi_0^2;\ \frac{ab}{\pi_0} = \varphi_0^3\ .$$

Wir erhalten dann

$$a = 3\pi_0 \cdot \varphi_0^2;\ b = \frac{\varphi_0^3}{3\varphi_0^2} = \frac{\varphi_0}{3};\ R = \frac{(3\varphi_0 - b)\cdot\pi_0}{\vartheta_0} = \frac{8\varphi_0\cdot\pi_0}{3\vartheta_0}\ .$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung von VAN DER WAALS ein, so ergibt sich

$$\left(p + \frac{3\pi_0\varphi_0^2}{v^2}\right)\cdot\left(v - \frac{\varphi_0}{3}\right) = \frac{8\varphi_0\cdot\pi_0}{3\vartheta_0}\cdot T$$

oder nach Division beider Seiten durch $\frac{\varphi_0\cdot\pi_0}{3}$

$$\left(\frac{3p}{\varphi_0\cdot\pi_0} + \frac{9\varphi_0}{v^2}\right)\cdot\frac{3v-\varphi_0}{3} = \frac{8T}{\vartheta_0}\ ;$$

$$\left(\frac{p}{\pi_0} + \frac{3\varphi_0^2}{v^2}\right)\cdot\frac{3}{\varphi_0}\cdot\frac{3v-\varphi_0}{3} = \frac{8T}{\vartheta_0}\ ;$$

$$\left(\frac{p}{\pi_0} + \frac{3\varphi_0^2}{v^2}\right)\cdot\left(\frac{3v}{\varphi_0} - 1\right) = \frac{8T}{\vartheta_0}\ .$$

Führt man jetzt für die Quotienten $\frac{p}{\pi_0}$, $\frac{v}{\varphi_0}$ und $\frac{T}{\vartheta_0}$, d. h. für die Verhältnisse der Versuchsdaten zu den kritischen Daten, die Bezeichnungen π, φ und ϑ ein, so resultiert die Gleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\cdot(3\varphi - 1) = 8\vartheta\ ,$$

in der keinerlei individuelle Konstanten mehr vorkommen.

Diese Gleichung, die „reduzierte Zustandsgleichung", gibt das Verhalten aller Stoffe im gasförmigen wie im flüssigen Zustande wieder. π, φ und ϑ heißen die reduzierten Zustandsgrößen.

Wenn sich verschiedene Stoffe unter Versuchsbedingungen befinden, bei denen π, φ und ϑ die gleichen Werte haben, spricht man von übereinstimmenden Zuständen dieser Stoffe.

Ein Beispiel möge die praktische Verwendbarkeit der Theorie der übereinstimmenden Zustände erläutern.

Es soll der Siedepunkt des Äthers unter Atmosphärendruck aus dem Verhalten des Schwefeldioxyds berechnet werden.

R. ABEGG und B. D. STEELE, Ztschr. f. Elektrochem. 7, 618 (1901); B. D. STEELE, Ztschr. f. physik. Chem. *40*, 689 (1902); R. ABEGG und W. GAUS, ebenda S. 737; R. B. DENISON, ebenda *44*, 575 (1903); R. B. DENISON und B. D. STEELE, ebenda *57*, 110 (1907); G. N. LEWIS, Journ. Amer. Chem. Soc. *32*, 862 (1910).

Der kritische Druck des Äthers beträgt 36 Atmosphären, seine kritische Temperatur (in absoluter Zählung) $194 + 273 = 467^0$. Mithin ist beim Siedepunkte $\pi = \frac{1}{36}$; $\vartheta = \frac{T}{467}$.

Schwefeldioxyd hat einen kritischen Druck von 78 Atmosphären und eine kritische Temperatur von $157 + 273 = 430^0$.

Unter einem Drucke, der $\pi = \frac{1}{36}$ entspricht, also unter $\frac{78}{36} = 2{,}17$ Atmosphären, siedet SO_2 bei 8^0; es ist dann also $\vartheta = \frac{8 + 273}{430} = \frac{281}{430} = 0{,}653$. Wir finden also für Äther

$$\vartheta = \frac{T}{467} = 0{,}653 \text{ und } T = 467 \cdot 0{,}653 = 305{,}2^0 \text{ abs.} = 32{,}2^0\,C\ ,$$

während der Versuch $34{,}6^0$ C ergibt. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der nicht allzugroßen Genauigkeit, mit der die kritischen Daten bekannt sind, befriedigend.

In ähnlicher Weise kann man spezifische Volumina berechnen. Die Ergebnisse solcher Rechnungen und die Betrachtung sonstiger Folgerungen aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände lehren aber, daß die Gleichung von VAN DER WAALS das Verhalten der Gase und Flüssigkeiten doch nur mit einer gewissen Annäherung, nicht völlig genau, wiedergibt. Insbesondere ist die Größe a dieser Gleichung nicht konstant, sondern eine Temperaturfunktion (sie nimmt bei steigender Temperatur ab). Es sind daher andere Gleichungen aufgestellt worden, die sich dem tatsächlichen Verhalten der Stoffe besser anpassen. Da es sich aber nur um empirische, einer exakten theoretischen Begründung entbehrende Beziehungen handelt, so mögen hier nur die Endergebnisse mitgeteilt werden.

Nach D. BERTHELOT[1525] gilt, wenn n die Anzahl der Mole $\left(= \frac{p \cdot v}{RT\,[\cdots]}\right)$ ist,

$$p \cdot v = n\,RT \cdot \left[1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{p}{\pi_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{T}\left(1 - 6\,\frac{\vartheta_0^2}{T^2}\right)\right]$$

$$= n\,RT \cdot \left[1 + \frac{9\,\pi}{128\,\vartheta}\left(1 - \frac{6}{\vartheta^2}\right)\right]\ ,$$

wenn mit $\pi = \frac{p}{\pi_0}$ usw. wieder die reduzierten Zustandsgrößen bezeichnet werden. Andrerseits gelangt A. WOHL[1526] zu der Beziehung

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T\,(v-b)\,v} + \frac{c}{T^2\,v^3}\ ,$$

in der a, b und c Stoffkonstanten sind, die in der reduzierten Form der Gleichung

$$\pi = \frac{15\,\vartheta}{4\left(\varphi - \frac{1}{4 + \epsilon\pi}\right)} - \frac{6}{\vartheta \cdot \varphi \cdot \left(\varphi - \frac{1}{4 + \epsilon\pi}\right)} + \frac{4}{\vartheta^2 \cdot \varphi^3}$$

nicht mehr vorkommen. Statt dessen tritt nunmehr eine Größe ϵ auf, welche die Druckabhängigkeit von b berücksichtigt. Sie besitzt aber nur kleine Zahlenwerte, z. B. beim Kohlendioxyd den Wert 0,19, beim Wasserstoff den Wert 0,5, und kommt daher erst bei sehr hohen Drucken in Betracht.

Zu Seite 182 (Kapitel 121, letzter Absatz): Es ist hier auf die Tafel II und den dazu gehörigen Text (Seite 746) zu verweisen.

[1525] Sur les thermomètres à gaz (Gauthier-Villars, Paris, 1903).
[1526] Ztschr. f. physik. Chem. *84*, 1 (1914).

Zu Seite 185 (Kapitel 123, Schluß): Die gleichen Verhältnisse bedingen die Entstehung von „Kohlensäureschnee" beim Austritt von flüssigem Kohlendioxyd aus den bekannten „Kohlensäureflaschen".

Zu Seite 201 (Kapitel 139, Fußnote 197): Die hier erwähnte Photographie ist verloren gegangen. Es wird auf Seite 745 verwiesen.

Zu Seite 207 (Kapitel 143): Um unterkühlte Schmelzen zum Krystallisieren zu bringen, bedient man sich zweckmäßig des Tammannschen Kunstgriffes.[1527] Dieser besteht in der Erzeugung eines Temperaturgefälles innerhalb der Schmelze, worauf an der Stelle, die dem Maximum der Krystallisationsgeschwindigkeit entspricht, die Krystallisation beginnt.

Zu Seite 244 (Kapitel 172): Seinen quantitativen Ausdruck findet das Diffusionsvermögen gelöster Stoffe in dem Diffusionskoeffizienten D. Dieser ist folgendermaßen definiert. Die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt von 1 cm^2 längs der Achse eines Diffusionszylinders hindurchtretende Menge gelösten Stoffes ist proportional dem Konzentrationsgefälle $\left(\frac{\text{Konzentrationsdifferenz}}{\text{Länge}}\right)$, d. h. der Konzentrationsabnahme auf 1 cm Länge des Zylinders. Streng genommen muß man dafür den für die unendlich dünne Schicht dx der Durchtrittsfläche geltenden Quotienten $\frac{dc}{dx}$ (c = Konzentration) verwenden. Der Proportionalitätsfaktor ist eben der Diffusionskoeffizient.

Es gilt demnach die Beziehung

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot \frac{dc}{dx} \quad ,$$

wobei wir m wie c in den gleichen Einheiten, also entweder in Gramm oder in Molen bzw. in Gramm/cm^3 oder in Mol/cm^3, auszudrücken haben. Als Zeiteinheit wird gewöhnlich der Tag (= 86400 Sekunden) benutzt. (Vgl. auch Seite 1192.)

Die Größe D hängt mit dem Teilchenradius (ρ) und der inneren Reibung des Lösungsmittels (η) nach der Gleichung

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta\rho}$$

zusammen [vgl. A. Einstein, Ztschr. f. Elektrochem. *14*, 235 (1908)]. Hierbei gilt als Zeiteinheit die Sekunde.

Zu Seite 252 (Kapitel 177): Die im Kapitel 173 (Seite 244) dargelegte Wesensgleichheit von osmotischem Druck und Gasdruck führt bei flüssigen Lösungen zu einer begrifflichen Schwierigkeit. Die Osmose besteht bekanntlich darin, daß von der Seite des reinen Lösungsmittels oder der verdünnteren Lösung (von außen) durch die halbdurchlässige Wand hindurch Lösungsmittel in die Lösung bzw. die konzentriertere Lösung (nach innen) eindringt. Es ist schwer vorstellbar, wie dieses Phänomen durch von innen nach außen gerichteten Druckkräfte hervorgerufen werden soll. Erklärungsversuche in diesem Sinne sind gemacht worden, ohne jedoch voll befriedigen zu können.

Wesentlich einfacher erscheint die Sachlage, wenn man die Flüssigkeitsbewegung als Folge eines nach innen gerichteten osmotischen Zuges auffaßt. Die treibende Kraft ist dabei die Dampfdruckdifferenz zwischen innen und außen, und das osmotische Gleichgewicht, wie es bei der end-

[1527] G. Tammann, Ztschr. f. anorg. Chem. *87*, 248 (1914).

gültigen Einstellung des im Inneren der Zelle entstehenden Überdrucks (des osmotischen Druckes) erzielt wird, entspricht einem allseitigen Dampfdruckgleichgewichte. An der Membran herrscht Gleichgewicht, wenn der ursprünglich kleinere Dampfdruck der innen befindlichen Lösung durch osmotische Pressung (siehe Seite 261) bis auf den Wert des Dampfdruckes, wie er auf die Außenseite der Membran herrscht, erhöht worden ist.

Andrerseits herrscht Dampfdruckgleichgewicht, wenn die Säule der Lösung im Sinne der Ausführungen des Kapitels 177 so hoch gestiegen ist, daß an ihrem oberen Ende der Dampfdruck der Lösung gleich ist dem Dampfdrucke des Lösungsmittels (oder der verdünnteren Lösung), vermindert um den Druck der Dampfsäule von der Höhe h. An beiden Stellen ist also der Dampfdruck das Entscheidende, und so kann man die Osmose durch die Membran zweckmäßig als eine Sonderform der „isothermen Destillation" auffassen.

Es läßt sich leicht beweisen, daß der im Innern entstehende Überdruck (also der osmotische Druck) dann gerade so groß sein muß, wie der Druck, den der gelöste Stoff als Dampf ausüben würde, wenn er bei der gleichen Temperatur für sich allein dasselbe Volum ausfüllte.

Wir denken uns zu diesem Zwecke eine Versuchsanordnung nach Art der in Figur 58 dargestellten, nur daß die Röhre (wir brauchen nur eine Röhre) sich in umgekehrter Stellung befindet, also mit der Membran nach unten, und daß sie mit der Lösung gefüllt ist, während das reine Lösungsmittel wieder, wie in Figur 58, außen ist. Dann tritt bei der Osmose Lösungsmittel nach innen durch und bringt die Flüssigkeitssäule in der Röhre zum Steigen[1527a], bis ihre Höhe dem osmotischen Drucke der Lösung entspricht. Bedeutet P den osmotischen Druck, h die Säulenhöhe und d die Dichte der Lösung, so ist, wenn das Steigen beendet, also Gleichgewicht eingetreten ist,

$$P = \frac{h \cdot d}{1033} \text{ Atmosphären.}$$

Ferner gilt, wenn p der Dampfdruck der Lösung, p_0 derjenige des Lösungsmittels und p_h der Druck der Dampfsäule von der Höhe h ist,

$$p = p_0 - p_h \ .$$

Nennen wir die Dichte des Lösungsmitteldampfes in der Glocke δ, so ist

$$p_h = \frac{h \cdot \delta}{1033} \text{ Atmosphären.}$$

Die Dampfdichte ist aber, wenn M das Molekulargewicht des Lösungsmittels und v das Molvolum des Dampfes bei der Versuchstemperatur (in Litern) ist

$$\delta = \frac{M}{1000\,v} = \frac{M \cdot p_0}{1000\,RT} \left(\text{denn } v = \frac{RT}{p_0}\right) \ .$$

Setzen wir nun noch $h = \frac{1033\,P}{d}$, so ergibt sich

$$p_h = \frac{P}{d} \cdot \frac{M \cdot p_0}{1000\,RT}$$

und

$$p = p_0 - p_h = p_0 \left(1 - \frac{M \cdot P}{1000\,d \cdot RT}\right) \ .$$

[1527a] Um dabei eine merkliche Verdünnung der Lösung zu vermeiden, denken wir uns ein sehr dünnes Steigrohr aufgesetzt.

Nun ist aber nach RAOULT (Seite 249)

$$p = p_0 \cdot \frac{N}{N+n} \quad ;$$

daher muß sein

$$1 - \frac{MP}{1000\,d \cdot RT} = \frac{N}{N+n}$$

und weiterhin

$$\frac{MP}{1000\,d \cdot RT} = 1 - \frac{N}{N+n} = \frac{n}{N+n} \quad ;$$

$$\frac{P \cdot (N+n) \cdot M}{1000 \cdot d} = nRT \quad .$$

Bei genügend verdünnten Lösungen kann man n neben N ohne merklichen Fehler vernachlässigen und ebenso d gleich der Dichte des reinen Lösungsmittels (d_0) setzen, auch von der andernfalls notwendigen Rücksicht auf die Abnahme der Dampfdichte mit zunehmender Höhe (hypsometrische Beziehung) absehen.

Daraus ergibt sich die vereinfachte Gleichung

$$\frac{P \cdot N \cdot M}{1000\,d_0} = nRT \quad ,$$

in der $\frac{N \cdot M}{1000\,d_0}$ das Volum der verdünnten Lösung (V) darstellt, somit endlich

$$P \cdot V = nRT$$

als Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und dem Volum, in dem n Mole Gelöstes enthalten sind, also genau die von VAN'T HOFF aufgestellte Gesetzmäßigkeit.

Zu Seite 253 (Kapitel 178): Eine zweckmäßige Ausführungsform des Verfahrens der Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung gibt A. W. C. MENZIES an [Journ. Amer. Chem. Soc. *32*, 1615 (1910)]. Eine für die Mikroanalyse geeignete Methode rührt von G. BARGER her [Berichte *37*, 1754 (1904)]. Vgl. auch K. RAST [Berichte *54*, 1979 (1921)].

Zu Seite 261 (Kapitel 181): Ein Verfahren zur ebullioskopischen Präzisionsbestimmung mit einfachen Mitteln stammt von A. W. C. MENZIES und S. L. WRIGHT [Journ. Amer. Chem. Soc. *43*, 2309; 2314 (1921)]. Eine Ausführungsform für die Mikroanalyse siehe bei F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse (Springer, Berlin, 1917).

Zu Seite 276 (Kapitel 189): Ein Lösungsmittel mit außergewöhnlich hoher Konstante, nämlich K = 40000, ist Campher. Dieser eignet sich daher zur Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen in der Ausführungsform einer einfachen Schmelzpunktsbestimmung [K. RAST, Berichte *55*, 1051 (1922)]. Dieses Verfahren ist auch für mikroanalytische Zwecke brauchbar und kann in manchen Fällen die Mikromethode von C. DRUCKER und E. SCHREINER [Biolog. Centr. *33*, 99 (1913)] ersetzen.

Zu den Seiten 286 bis 299 (Kapitel 194 bis 199):

Die „Kolloidchemie", wie man die Lehre von den Kolloiden in chemischer, physikochemischer und physikalischer Hinsicht nennt, hat im Laufe der letzten Jahrzehnte gewaltige Fortschritte gemacht. Schon äußerlich ist das zu erkennen an der Entstehung einer sehr ausgedehnten Sonderliteratur über dieses Gebiet[1528]; aber auch nach innen hat die Wissenschaft

[1528] Von Einzelwerken, die dieses Gebiet behandeln, sind in erster Linie zu nennen: H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 2. Aufl. (Akad. Verlagsges., Leipzig, 1922); R. ZSIGMONDY,

von den Kolloiden eine wesentliche Abrundung, Festigung und Vertiefung ihrer Erkenntnisse erfahren. Ihre Bedeutung ist nicht auf die zunächst beteiligten Wissenschaften, Chemie und Physik, beschränkt geblieben, sondern erstreckt sich auch auf verschiedene Nachbargebiete, von denen die Mineralogie und Geologie, die biologischen Wissenschaften, ferner besonders auch die Medizin zu nennen sind. Hierzu kommen zahlreiche technische Anwendungen kolloidchemischer Erkenntnisse und Erfahrungen. Man darf also behaupten, daß die Kolloidchemie zu einem der wichtigsten Sondergebiete der physikalischen Chemie herangewachsen ist.

Im Hinblick auf die reichhaltige, für tieferes Eindringen in den Gegenstand unentbehrliche Sonderliteratur erscheint es geboten, sich an dieser Stelle auf eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Grundlagen zu beschränken.

1. Begriff und Abgrenzung.

Die „Kolloide" wurden ursprünglich als gegensätzlich zu den „Krystalloiden" aufgefaßt. Einen solchen Gegensatz kennt man heute nicht mehr, sieht das Wesen der Kolloide im allgemeinen überhaupt nicht in stofflichen Besonderheiten, sondern in solchen des Zustandes. Irgendein Stoff entfaltet immer dann typische Kolloideigenschaften, wenn er in irgendeinem zusammenhängenden Medium in Teilchen einer bestimmten Größenklasse zerlegt (dispergiert) enthalten ist. Er bildet dann die „disperse", das Medium (Dispersionsmittel) die „geschlossene" Phase. Die Teilchengröße oder, was auf dasselbe hinausläuft, die Teilchenzahl auf eine bestimmte Mengeneinheit der dispersen Phase, der „Dispersitätsgrad", ist dafür entscheidend, ob ein System als Kolloid zu gelten hat. Nach der Seite steigender Teilchengröße (fallenden Dispersitätsgrades) schließt sich an das Gebiet der Kolloide dasjenige der gröberen Zerteilungen (Suspension, Emulsion, Rauch, Nebel, Schaum usw., je nach der Formart der dispersen und der geschlossenen Phase) an, auf der anderen Seite das Gebiet der „molekulardispersen" Systeme oder echten Lösungen. Auf beiden Seiten sind keine scharfen Grenzen, sondern stetige Übergänge vorhanden, so daß jede Abgrenzung mit einer gewissen Willkür verbunden ist. Es entspricht der Übereinkunft, als Kolloide solche Systeme anzusprechen, bei denen der Teilchendurchmesser der dispersen Komponente zwischen 1 und 100 μμ liegt. Die obere Grenze des so abgeteilten Gebietes fällt dann ungefähr mit der unteren Grenze der mikroskopischen Auflösbarkeit zusammen, während die untere Grenze von der Molekelgröße hochmolekularer Stoffe noch überschritten wird. Es kann somit in derartigen Fällen die disperse Phase tatsächlich molekulardispers sein und doch ihrem physikalischen Verhalten nach in das Kolloidgebiet fallen.

Kolloidchemie, 3. Aufl. (Spamer, Leipzig, 1920); Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Hälfte, 7. Aufl. (Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1922); The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, 3. Aufl. (Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1922); V. Kohlschütter, Die Erscheinungsformen der Materie (Teubner, Leipzig u. Berlin, 1917); V. Pöschl, Einführung in die Kolloidchemie, 5. Aufl. (1919); Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 7./8. Aufl. (1922); Wo. Ostwald, Kleines kolloidchemisches Praktikum, 3. Aufl. (1922), sämtlich bei Steinkopff, Dresden u. Leipzig. In demselben Verlage erscheint auch seit 1906 eine besondere Zeitschrift, die „Kolloidzeitschrift", nebst einer Ergänzung: „Kolloidchemische Beihefte" (seit 1909).

2. Zustandseigenschaften der Kolloide.

a) Mechanische Eigenschaften.

α) Eigenschaften, die auf der Teilchengröße beruhen.

Die Porenweite gewöhnlicher Filtermaterialien schwankt zwischen etwa 5 μ (sehr durchlässiges Filtrierpapier; Schleicher und Schüll Nr. 597 hat etwa 2,9 μ, Nr. 602 hart etwa 2,2 μ, Nr. 2 extra hart etwa 1,5 μ Porenweite) und etwa 0,15 μ (beste Filterkerzen, Bakterienfilter). Mithin gehen Kolloide durch alle solchen Filtermassen noch durch, während gröbere Dispersionen davon zurückgehalten werden können.

Wesentlich feinporigere Filtermassen erhält man durch Erzeugung von Häutchen aus geeignetem Material (z. B. Kollodium). Diese besitzen je nach der Art der Herstellung größere oder geringe Durchlässigkeit, die sich so abstufen läßt, daß Kolloide einer bestimmten Minimal-Teilchengröße noch zurückgehalten werden, solche mit niederer Teilchengröße dagegen durchgehen (Ultrafilter, besonders vollkommen in Gestalt der Membranfilter von de Haën-Seelze bei Hannover). Auf diesem Wege läßt sich eine fraktionierte Kolloidfiltration (Kolloidtrennung) durchführen.

Auf demselben Prinzip beruht die Trennung der Kolloide von „Krystalloiden", d. h. molekulardispersen Stoffen, durch Dialyse.

β) Eigenschaften, die auf der Eigenbewegung beruhen.

Alle Körper, deren Durchmesser unterhalb von etwa 200 μμ liegt, zeigen erkennbar dauernde, unregelmäßig hin- und herfahrende Eigenbewegung (Brownsche Bewegung[1529]). Die mittlere Geschwindigkeit nimmt mit sinkender Teilchengröße zu und ist daher bei den Kolloiden wesentlich größer als bei den gröberen Dispersionen. Als Ursache dieser Erscheinung ist die allgemeine Wärmebewegung erkannt worden, und es bildet demnach die Brownsche Bewegung ein sinnfälliges Beispiel der Molekularbewegung, wie sie die kinetische Gastheorie annimmt, und zwar verlangsamt und darum der Beobachtung zugänglich gemacht durch die außerordentliche Größe der Teilchenmasse. Die in Brownscher Bewegung befindlichen Teilchen verhalten sich also kinetisch wie Riesenmolekeln; ihre Geschwindigkeit entspricht der durch die Reibung im Dispersionsmittel beeinflußten Molekularbewegung (A. Einstein[1530]). Die Brownsche Bewegung wird daher mit Recht als Beweis für die reelle Existenz der Molekeln und der thermischen Molekularbewegung gewertet.

Mit der Molekularbewegung und der Reibung bewegter Körper im Medium, in dem sich die Bewegung vollzieht, hängt der Diffusionskoeffizient gesetzmäßig zusammen. Dieser ist daher bei den Kolloiden entsprechend klein. Die Unfähigkeit zur Diffusion gilt geradezu als Kennzeichen des Kolloidzustandes.

Die Molekularbewegung hindert ferner die Entmischung von Systemen, die aus einem Dispersionsmittel und einem dispergierten Stoff von abweichender Dichte bestehen. Daher bewirkt die Schwere keine nachweisbaren Konzentrationsunterschiede der Höhe nach in echten Lösungen[1531],

---

[1529] R. Brown, Phil. Mag. [1] *4*, 101 (1828); *6*, 161 (1829); *8*, 41 (1830); Pogg. Ann. *14*, 29 (1828).

[1530] Ann. d. Phys. [4] *17*, 549 (1905); Ztschr. f. Elektrochem. *14*, 235 (1908).

[1531] Dies gilt nur für geringe Höhen. Bei genügend hohen Säulen erfolgt stets, auch bei Gasen, einerseits eine Konzentrationszunahme von oben nach unten und andrerseits eine partielle Scheidung der Bestandteile einer ursprünglich homogenen Mischung nach ihrer Dichte. Ein anschauliches Beispiel für diese Erscheinung bildet die Atmosphäre der Erde.

während gröbere Dispersionen sich allmählich entmischen (z. B. Sedimentation von Suspensionen). Die untere Teilchengröße für absetzende Dispersionen fällt ungefähr mit der oberen Teilchengröße der Brownschen Bewegung zusammen. Kolloide sedimentieren daher unter der einfachen Wirkung der Schwere praktisch nicht. Dagegen läßt sich durch Anwendung stärkerer Kräfte, wie sie etwa beim Zentrifugieren auftreten, auch bei manchen Kolloiden eine wenigstens partielle Scheidung des Dispersoids vom Dispersionsmittel bewirken.

b) Osmotische Eigenschaften.

Der osmotische Druck einer Lösung hängt, wie der Druck der Gase bei gegebener Temperatur, nur von der Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit, oder von der molaren Konzentration, ab. Die Masse der einzelnen Teilchen und die mittlere Teilchengeschwindigkeit hängen miteinander durch die Beziehung $\frac{m}{2} v^2 = \text{const.}$ bei $T = \text{const.}$ zusammen; weiterhin ist $\frac{m}{2} v^2$ proportional der absoluten Temperatur und daher ebenfalls der osmotische Druck (oder der Gasdruck), der sich nach der kinetischen Gastheorie zu $p = \frac{N \cdot m}{3} v^2$ ergibt, wenn N die Avogadrosche Zahl ist. Bei gegebener Temperatur ist also der Druck unabhängig von der Teilchengröße, dagegen abhängig von der Teilchenzahl in der Volumeinheit und dieser Zahl proportional. Wenn n Teilchen im Liter enthalten sind, ist der Druck $p = \frac{22{,}42 \cdot n \cdot T}{N \cdot 273}$ Atmosphären. Kennt man also die Teilchenzahl n und kann man p messen, so ergibt sich damit auch die Konstante N. In der Tat sind bei Dispersionen von geeigneter Feinheit auf diesem Wege Bestimmungen von N ausgeführt worden, deren Ergebnisse gut mit den nach anderen Verfahren gewonnenen übereinstimmen. An Stelle der direkten Messung von v kann man die mit v gesetzmäßig zusammenhängende Konzentrationsabstufung der Höhe nach unter der Wirkung der Schwere benutzen.[1532]

Entsprechend der bedeutenden Teilchengröße und dem damit auch gegebenen Teilchengewicht ist die Teilchenzahl auch in Kolloidlösungen von recht hoher Gewichtskonzentration relativ sehr klein, d. h. die Molarität sehr niedrig und darum auch der osmotische Druck solcher Lösungen nur gering. Durch Verwendung osmotischer Zellen, deren Wände für das Kolloid undurchlässig, dagegen für das Lösungsmittel und etwa aufgelöste molekulardisperse Stoffe durchlässig sind, gelingt die Messung des osmotischen Druckes von Kolloiden. Die Ergebnisse bestätigen im allgemeinen die Anschauungen über das Wesen der Kolloide, entbehren aber noch der wünschenswerten Einheitlichkeit.

Die weit weniger empfindlichen Methoden zur Messung der molaren Konzentrationen, die sich auf die Dampfdruckerniedrigung gründen, geben begreiflicherweise noch weniger eindeutige Resultate, lassen aber jedenfalls den Schluß zu, daß die Molarität auch hochkonzentrierter kolloider Lösungen sehr klein ist.

c) Kapillarchemische und hydrodynamische Eigenschaften.

α) Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannung des Lösungsmittels wird durch ein Kolloid im allgemeinen nur unwesentlich verändert; es kommen Erhöhungen und

[1532] Über Einzelheiten gibt Auskunft das Buch von J. Perrin (deutsch von A. Lottermoser), Die Atome (Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1914).

Erniedrigungen vor. Eine hervorstechende Ausnahme bilden wässerige Lösungen von Seifen, in denen man teils die Salze höherer Fettsäuren, teils diese selbst (infolge von Hydrolyse) als Kolloide anzunehmen hat. Diese Lösungen zeigen eine beträchtliche Abnahme der Oberflächenspannung gegenüber reinem Wasser.

β) Adsorption.

Die aktive Adsorption von Kolloiden, d. h. die Aufnahme von molekulardispersen Lösungsgenossen durch die Kolloidteilchen, ist sehr beträchtlich. Sie ist die Vorstufe der Koagulation (Flockung) von Kolloiden durch Elektrolyte, von der weiter unten noch die Rede sein wird.

Auch die passive Adsorption von Kolloiden ist sehr auffällig. Sie findet an verschiedenen Grenzflächen (fest-flüssig, flüssig-flüssig, flüssig-gasförmig) statt und spielt z. B. eine hervorragende Rolle bei der Färbung durch kolloide Farbstoffe.

γ) Viskosität.

Manche kolloiden Lösungen zeigen eine von der des reinen Lösungsmittels stark verschiedene innere Reibung oder Viskosität. Sie ist dann von ungewöhnlich hoher Temperaturempfindlichkeit und kann zur Erkennung von Zustandsänderungen der Kolloide benutzt werden. Beim Gelatinierungsvorgange schnellt die Viskosität gewaltig empor.

d) Optische Eigenschaften.

α) Tyndall-Phänomen und Ultramikroskopie.

Kolloide Lösungen erscheinen, auch wenn sie sich in der Durchsicht als völlig klar erweisen, in der Aufsicht mehr oder weniger trübe. Läßt man ein Bündel intensiven Lichtes durch eine kolloide Lösung fallen, so bemerkt man bei seitlicher Betrachtung (senkrecht zur Bündelachse), wie in trüben Medien von geringerer Dispersität, einen Lichtzylinder oder Lichtkegel, der seine Entstehung der Abbeugung des Lichtes an den Teilchen des Dispersoids verdankt (Tyndall-Phänomen). Das von diesem Lichtkegel seitlich ausgehende Licht ist polarisiert und unterscheidet sich dadurch von dem unter gleichen Umständen in anderen Fällen auftretenden reinen Fluoreszenzlicht. Bei genügend intensiver Beleuchtung (Sonnenlicht, elektrischer Lichtbogen, mit Konvergenz der Strahlen) läßt sich der Tyndall-Kegel unter dem Mikroskop in hell leuchtende Pünktchen auflösen, die in lebhafter Brownscher Bewegung begriffen sind. Es handelt sich dabei nicht um eine eigentliche mikroskopische Abbildung, sondern um die mikroskopische Erkennung von Beugungserscheinungen. Aus der vom Auge wahrgenommenen Gestalt der „Beugungsscheibchen" darf man darum keinen Schluß ziehen auf die wahre Gestalt der abbeugenden Körperchen. Die Beobachtung des Tyndall-Phänomens im Mikroskop (Dunkelfeldbeobachtung) heißt Ultramikroskopie. Das Ultramikroskop ist ein überaus wertvolles Hilfsmittel für die Kolloidforschung geworden. Körperchen, die mikroskopisch nicht mehr abbildbar sind, jedoch im Ultramikroskop noch wahrgenommen werden, heißen Submikronen, solche, die sich wegen ihrer Kleinheit und der damit zusammenhängenden Schwäche des von ihnen abgebeugten Lichtes auch im Ultramikroskop der Feststellung entziehen, heißen Amikronen. Bei fortschreitender Dispersität läßt sich der Tyndall-Kegel schließlich nicht mehr auflösen und verschwindet, freilich ohne scharfe Grenzerscheinung, zuletzt auch dem unbewaffneten Auge: stetiger Übergang des Gebietes der Kolloide in das der molekulardispersen Systeme. Echte

Lösungen höhermolekularer Stoffe zeigen vielfach bereits ein schwaches Tyndall-Phänomen (z. B. Zuckerlösungen). Für die Ultramikroskopie ist der Unterschied des Brechungsvermögens von Dispersionsmittel und Dispersoid von wesentlicher Bedeutung.

β) Farberscheinungen.

Die Submikronen zeigen im Ultramikroskop häufig auffallende und charakteristische Farben. Diese hängen von der selektiven Absorption des betreffenden Stoffes ab und sind der Farbe des durchgehenden Lichtes ungefähr komplementär. In manchen Fällen, insbesondere bei den kolloiden Metallen, wird diese Erscheinung noch überlagert von einem optischen Einflusse der Teilchengröße, der einer Verschiebung der Farbe des durchgehenden Lichtes nach längeren Wellen hin entspricht, wenn eine nachträgliche Vergrößerung der Teilchen durch „Aggregation" der ursprünglich vorhandenen kleineren Teilchen eintritt.

e) Elektrische Eigenschaften.

Im elektrischen Kraftfelde zeigen die Submikronen eine Wanderung, und zwar entweder in der Richtung nach der Kathode oder nach der Anode hin. Sie beruht auf dem Vorhandensein eines Ladungsunterschiedes zwischen den Teilchen und dem Dispersionsmittel und gehört mithin zu den elektrophoretischen Erscheinungen (siehe Seite 1244), die an gröberen Dispersionen schon länger bekannt sind. Der elektrischen Wanderung der Kolloide entspricht ein wenn auch sehr geringes elektrolytisches Leitvermögen. Wegen ihrer elektrischen Ladung kann man die Kolloidteilchen als Ionen von ungewöhnlicher Größe ansehen und ihre Bewegung im elektrischen Felde als Analogon der Ionenwanderung bezeichnen. Als Ursache des Ladungszustandes der Kolloide kommen zunächst die bei der Besprechung der Elektrophorese erörterten Erscheinungen in Betracht, sodann aber auch eine bei den Kolloiden deutlich ausgeprägte Neigung zu Adsorption gewisser Ionenarten, d. h. also die Bildung von Komplexionen mit ungeheuer großem Neutralteil, endlich Ionisationserscheinungen an den Kolloidteilchen selbst, sofern diese Riesenmolekeln von Stoffen darstellen, die Säure- oder Basencharakter haben (wie z. B. Eiweißstoffe). Stoffe mit amphoterem Charakter zeigen dann in saurer Lösung positive, in alkalischer Lösung negative Ladung, bilden also im ersteren Falle Kationen, im letzteren Anionen.

Diese Erscheinungen lassen deutlich die grundsätzliche Unmöglichkeit einer scharfen Abgrenzung zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen erkennen.

An den Elektroden kommt es zur Abscheidung entladener Kolloidsubstanz, was z. B. sehr schön beim Arsensulfür (negativ geladen) und beim Eisenhydroxyd (positiv geladen) zu beobachten ist. In der Lösung selbst kann man in diesen und andern geeigneten Fällen das Wegwandern von der Kathode bei den negativen und das Wegwandern von der Anode bei den positiven Kolloiden an der Aufhellung der Färbung und der schließlichen Ausbildung farbloser Zonen erkennen.

f) Beziehungen zum Dispersionsmittel (Solvatation).

Nach ihrem Verhalten gegenüber Einflüssen, die auf eine Trennung der Komponenten kolloider Lösungen hinzielen, kann man zwei Gruppen von Kolloidsystemen unterscheiden, die lyophoben Kolloide (oder Suspensoide) und die lyophilen Kolloide (oder Emulsoide). Erstere geben relativ wenig stabile Sole (= kolloide Lösungen) und unterliegen mannig-

fachen Störungen ihres Dispersitätszustandes durch gewisse Zusätze (wie Elektrolyte und auch andere Kolloide) schon in geringen Konzentrationen, letztere erweisen sich dagegen als wenig oder gar nicht empfindlich gegenüber derartigen Einwirkungen. Als Ursache der Beständigkeitsunterschiede kann man die geringere oder stärkere Anlagerung von Lösungsmittel (vor allem kommt hier Wasser in Betracht) an die Einzelteilchen betrachten, welche der Solvatation der Ionen entspricht. Demnach würden sich die lyophilen Kolloide durch besonders stark ausgeprägte Solvatation auszeichnen.

Ob diese so weit geht, daß die disperse Phase lyophiler Kolloide geradezu als aus submikroskopischen Flüssigkeitströpfchen bestehend angenommen werden muß, während die Einzelteilchen der lyophoben Kolloide als fest (krystallinisch) zu gelten haben, ist eine Frage, die noch nicht endgültig entschieden ist. Vieles spricht dafür, daß der Kern der lyophilen Kolloidteilchen ebenfalls fest ist.

3. Zustandsänderungen.

a) Allgemeines.

Die Dispersität eines Kolloids in kolloiden Lösungen oder „Solen" ist im allgemeinen nicht einheitlich; es kommen vielmehr Teilchen verschiedener Größe nebeneinander vor. Doch gibt es für gewisse Stoffe Verfahren zur Erzeugung von Teilchengrößen, die nur in ziemlich engen Grenzen schwanken.

Sich selbst überlassen, zeigen viele Sole nach kürzerer oder längerer Zeit eine merkliche Abnahme des Dispersitätsgrades, also eine Vergrößerung der einzelnen Teilchen und eine Hand in Hand damit gehende Abnahme der Teilchenzahl. Wenn dieser Prozeß, den man als Alterung bezeichnet, ungehindert weitergeht, bilden sich schließlich so grobe Zerteilungen, daß Sedimentation (Absetzen) stattfindet. Man kann diese Erscheinung mit der Kornvergröberung feiner Pulver unter der Mutterlauge bzw. dem allgemeinen Vorgange der Oberflächenverkleinerung flüssiger und fester Stoffe in Parallele stellen.

Gehindert oder verlangsamt wird diese Zustandsänderung durch die elektrische Beladung der Submikronen, vermöge deren sie sich gegenseitig abstoßen und der unmittelbaren Vereinigung widerstreben. Bei ungestörter elektrischer Beladung wird die Teilchenvergrößerung also im wesentlichen nur auf dem Wege über einen echten Lösungsvorgang erfolgen, mithin nur bei nicht allzu schwer löslichen Stoffen mit merklicher Geschwindigkeit verlaufen können.

Anders, wenn die Ladung der Teilchen teilweise oder ganz vernichtet wird. Es kommt dann zur „Aggregation" der unmittelbaren Vereinigung der Primärteilchen zu größeren Komplexen, den Sekundärteilchen, einem Vorgange, der relativ rasch verläuft und zu vollkommener Ausscheidung des Kolloids in Form eines Niederschlages führt: Koagulation (Flockung) oder Gelbildung.

In manchen Fällen ist das auf diese Weise oder auch durch Entfernung des Dispersionsmittels (vermittels Verdampfens oder Ausfrierens) abgeschiedene Kolloid unlöslich geworden, liefert also beim Zusammenbringen mit reinem Dispersionsmittel kein Sol mehr: irreversible Kolloide. In anderen Fällen läßt sich eine erneute Zerteilung zwar nicht lediglich durch Zufügung von reinem Dispersionsmittel, wohl aber durch gleichzeitige Wiederaufladung der Teilchen bewirken. Voraussetzung ist dabei aber, daß

die Primärteilchen bei der Koagulation nur lose aneinander gelagert, nicht etwa zu einheitlichen größeren Komplexen verwachsen sind, wie das bei fortgeschrittener Alterung des Gels vorkommen kann. Die Wiederaufladung erfolgt durch Behandlung mit geeigneten Elektrolytlösungen, aus denen die Kolloidstoffe bestimmte Ionen adsorbieren und sich so deren Ladungen einverleiben. Dieser Vorgang heißt Peptisation der Gele irreversibler Kolloide. Die dritte Gruppe bilden die reversiblen Kolloide, die durch Zugabe des Dispersionsmittels nach Belieben in das Sol und umgekehrt durch Entziehung des Dispersionsmittels in das Gel verwandelt werden können. In manchen Fällen erfordert die Solbildung noch Erwärmung (Leim).

b) Elektrolytflockung.

Die Flockung durch Elektrolyte ist am ausgesprochensten bei den lyophoben, weniger charakteristisch bei den lyophilen Kolloiden.

Sie wird bewirkt durch Wegnahme der Teilchenladung. Diese erfolgt beim Zusammenstoß der Teilchen mit Ionen entgegengesetzter Ladung, und zwar wirken im allgemeinen höherwertige Ionen beträchtlich stärker als niederwertige, so daß von ersteren schon weit kleinere Konzentrationen für einen bestimmten Effekt genügen. Die Verminderung und Neutralisation der Teilchenladung erfolgt dabei in der Weise, daß die ungleichnamig geladenen Ionen adsorbiert werden. Daher spielt außer der Ionenwertigkeit auch die Adsorbierbarkeit eine entscheidende Rolle. Je höher die Ladung des einzelnen Ions ist und je stärker es vom Kolloid adsorbiert wird, eine desto kleinere Konzentration des Elektrolyten ist zur Hervorbringung der Flockungserscheinung erforderlich.

Die Elektrolytflockung ist eine ausgesprochene Zeitreaktion.

c) Gegenseitige Kolloidflockung.

Kolloide mit entgegengesetzten Ladungen können beim Zusammentreffen die Teilchenladungen gegenseitig neutralisieren, wobei, wie bei den Ionen, Adsorption stattfindet. Das Maximum der flockenden Wirkung liegt bei bestimmten Mengenverhältnissen; es ist dann erreicht, wenn gerade der Ladung nach äquivalente Mengen der ungleichnamig geladenen Kolloide zusammengegeben werden. Man kann auf diese Eigentümlichkeit ein Titrationsverfahren (Fällungsmethode) für farbige Kolloide gründen, bei dem das eine Kolloid das Titrationsmittel darstellt, mit dem man das andere Kolloid titriert. Mit der Kolloidflockung verwandt ist die Erscheinung der Adsorption von Kolloiden an anderen Kolloidstoffen, die z. B. auch bei Färbungsprozessen eine wesentliche Rolle spielt. Auch hier ist der Ladungssinn von hervorragender Bedeutung; daher werden basische (elektropositive) kolloide Farbstoffe von sauren (elektronegativen) Kolloidstoffen besonders stark adsorbiert und festgehalten. Auch die Adsorption molekulardisperser Farbstoffionen (und anderer Ionen) an Kolloiden unterliegt einer Abstufung in dem gleichen Sinne.

d) Schutzwirkung.

Die Beimischung hydrophiler Kolloide zu hydrophoben Kolloiden verringert in z. T. äußerst auffallendem Maße deren Empfindlichkeit gegen die Flockungswirkung von Elektrolyten. Man mißt die Wirkung von „Schutzkolloiden“ auf ein bestimmtes labiles Kolloid durch die Minimalkonzentration eines bestimmten Elektrolyten, die zur Hervorbringung merklicher Flockung unter gegebenen Bedingungen erforderlich ist. Durch ihre Schutzwirkung kann man Schutzkolloide geradezu identifizieren; dazu benutzt man gewöhnlich die Schutzwirkung auf kolloides Gold gegenüber

Elektrolyten (Bestimmung der „Goldzahl" des Schutzkolloids, d. h. der Anzahl von mg Kolloid, die 10 cm^3 hochrote kolloide Goldlösung gerade noch gegen die Wirkung von 1 cm^3 zehnprozentiger Kochsalzlösung schützen).

Die Schutzwirkung beruht auf der Bildung von Komplexteilchen des lyophoben und des lyophilen Kolloids.

An sich irreversible, aber geschützte Kolloide sind reversibel geworden, lassen sich also aus Lösungen durch Eindampfen in Substanz gewinnen und glatt wieder in Lösung bringen. Sie spielen in der medizinischen Praxis eine bedeutende Rolle (kolloide Präparate von Silber — Collargol, Protargol — von Quecksilberverbindungen usw.).

e) Gelatinierung.

Manche Sole von lyophilen Kolloiden geben bei ausreichender Entziehung des Dispersionsmittels oder auch bei Abkühlung zusammenhängende, äußerlich homogen erscheinende, eine gewisse Elastizität besitzende Massen, die elastischen Gele; durch Zusatz von Dispersionsmittel, manchmal erst beim Erwärmen, bildet sich daraus das Sol zurück.

Diese Gele bestehen aus einem zusammenhängenden Gerüst von vergrößerten, aneinanderhaftenden Kolloidteilchen mit dazwischen befindlichen Einschlüssen tropfbar beweglicher, verdünnterer Kolloidlösung, sind also deutlich zweiphasige Gebilde.

Beim Stehen scheidet sich unter Schrumpfung des Gels vielfach ein Teil der leichtbeweglichen Phase allmählich aus: Synärese.

Der Übergang vom Gel zum Sol beim Erwärmen und umgekehrt erfolgt stetig und allmählich; er ist von außerordentlich starken Änderungen der Viskosität begleitet.

f) Quellung und Entquellung.

Die Vorstufe der Auflösung lyophiler Kolloide ist die Quellung. Sie besteht in der Aufnahme des Dispersionsmittels durch das Kolloid unter starker Volumzunahme. Hierbei wird entweder ein Endzustand erreicht, der von der Temperatur und von der Gegenwart von Fremdstoffen, namentlich Elektrolyten (die spezifisch wirken) abhängt, oder es erfolgt allmählicher Übergang in den Solzustand. Durch bestimmte Elektrolyte kann das Auftreten eines Quellungsmaximums verhindert, dasselbe Kolloid also bei unveränderter Temperatur aus der ersten Gruppe in die zweite überführt werden.

In einer Umgebung von geringerem Dispersionsmittel-Dampfdrucke, als er im Quellungsmaximum herrscht, verliert ein maximal gequollenes Kolloid Dispersionsmittel und entquillt in einem Umfange, der durch den Dampfdruck des Dispersionsmittels in der Umgebung sowie durch die Temperatur bestimmt ist und im übrigen noch von der Gegenwart von Fremdstoffen abhängt.

In beiden Fällen handelt es sich, wenn sich ein bestimmter Endzustand einstellt, um Gleichgewichtserscheinungen.

4. Entstehung kolloider Lösungen.

Bei der Herstellung kolloider Lösungen von Stoffen, die normalerweise krystallisch sind, kommt es auf die Erzeugung der richtigen Teilchengröße an. Man kann diese entweder von unten her erreichen, indem man vom Zustande der Molekulardispersität ausgeht, d. h. das Kolloid aus Reagenzien entstehen läßt, die sich im Zustande echter Lösung befinden,

oder von oben her, indem man gröbere Teilchen bis zur gewünschten Feinheit zerkleinert. Dies kann entweder auf mechanischem Wege geschehen oder durch Mitwirkung elektrischer Abstoßungskräfte. Hiernach ergeben sich folgende Wege:

a) Kondensationsmethoden.

Diese Verfahren beruhen auf der Erzeugung von Stoffen, die im Dispersionsmittel schwer löslich sind, durch gegenseitige Einwirkung von Reagentien, die im Dispersionsmittel molekulardispers gelöst sind. Hierher gehört die Bildung schwerlöslicher Hydroxyde, Sulfide usw., die in der analytischen Praxis häufig durch Zufall in kolloider oder jedenfalls hochdisperser Form entstehen und dann zum großen Leidwesen des Analytikers hartnäckig durchs Filter gehen.

Will man absichtlich kolloide Lösungen erhalten, so muß man sich vor der flockenden Wirkung höherer Elektrolytkonzentration hüten, also in genügend verdünnter Lösung und bei Abwesenheit aller entbehrlichen Elektrolyte arbeiten. Je verdünnter die echten Lösungen sind, die aufeinander wirken, desto höher ist der erzielte Dispersitätsgrad. Durch Reduktion von Metallsalzen kann man auf diese Weise auch kolloide Metalle erhalten, durch Zusammenbringen geeigneter Reagenzien in organischen Lösungsmitteln „Organosole" von Salzen, wie Chlornatrium. Gegenwart von Schutzkolloiden erleichtert die Bildung haltbarer Sole. Zur Reinigung benutzt man zweckmäßig das Verfahren der Dialyse.

b) Dispersionsmethoden.

α) Mechanische Dispersion.

Durch äußerst feines Verreiben fester oder flüssiger Stoffe mit Flüssigkeiten lassen sich so hohe Dispersitätsgrade auf rein mechanischem Wege erzielen, daß das Produkt als kolloide Lösung anzusprechen ist (Kolloidmühle).[1533]

β) Elektrische Dispersion.

Dispersion mit Hilfe der elektrischen Ladungen von Ionen liegt der Gewinnung kolloider Lösungen durch Peptisation (Anätzung) von Gelen zugrunde.

Niederschläge, die bei Fällungsreaktionen in zu konzentrierten Lösungen oder in Gegenwart zu hoher Elektrolytkonzentrationen entstanden sind, lassen sich z. T. dadurch in Sole überführen, daß man sie durch Auswaschen mit reinem Dispersionsmittel soweit reinigt, bis eine für die Solbildung gerade günstige, sehr kleine Elektrolytkonzentration übrig bleibt. Ist dann ein Ion vorhanden, dessen Adsorption die erforderliche Submikronenladung liefern kann, dann bildet sich von selbst die kolloide Lösung. Auf diesem Vorgange beruht z. T. das Durchgehen schwerlöslicher Niederschläge durch das Filter beim Auswaschen mit reinem Lösungsmittel auf dem Filter.

Sicherer ist es, den Niederschlag so elektrolytfrei wie möglich zu waschen und dann mit einer Lösung, die ein zur Adsorption besonders befähigtes Ion in günstiger Konzentration enthält, zu peptisieren. Hierzu benutzt man z. B. bei Metallhydroxyden stark verdünnte Salzsäure oder Metallsalzlösungen, bei Hydroxyden von Säurecharakter stark verdünnte Basen, bei Sulfiden Schwefelwasserstoffwasser usw.

Gealterte Niederschläge können der Peptisation widerstehen.

[1533] H. Plauson, Ztschr. f. angew. Chem. *34*, 469; 473 (1921).

c) Gemischte Verfahren.

Hierher gehört die Erzeugung von Metallsolen durch elektrische Zerstäubung mittels eines zwischen Metallelektroden innerhalb des Dispersionsmittels gezündeten Lichtbogens. Hierbei wird das Metall zunächst in Dampf verwandelt (also dispergiert), um dann bei der Abkühlung durch die umgebende Flüssigkeit hochdispers in festen Zustand zu gelangen und so das gewünschte Sol zu liefern.

Sehr schwach alkalische Reaktion befördert die Bildung des Sols, was bei dem meist negativen Charakter der Teilchenladung in Metallsolen begreiflich ist.

Auch durch Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte lassen sich manche Metalle unter Wasser zerstäuben und geben dabei ebenfalls Metallsole.

5. Der Zustand der Kolloidteilchen.

Die Ergebnisse der Untersuchung von Solen und Gelen anorganischer Stoffe nach der Röntgenlicht-Interferenzmethode weisen hier wie bei vielen vermeintlich amorphen Stoffen auf das Vorhandensein einer krystallinen Struktur hin.

So wurden Teilchen von geschütztem kolloidem Gold, die nur etwa 10 μμ Durchmesser hatten, ja sogar solche von nur 1,5 bis 2,0 μμ Durchmesser, deutlich als Kryställchen erkannt, welche das gleiche Krystallgitter besitzen wie grobes Goldpulver. Die erwähnten kleinsten Goldteilchen waren ultramikroskopisch nicht mehr sichtbar und enthielten jedes nur etwa 400 Goldatome.

Auch im Gel der Kieselsäure und der Zinnsäure konnte krystalline Struktur der Aufbauelemente nachgewiesen werden.

Von organischen Kolloiden erwiesen sich Stärke und Cellulose als krystallinisch, Gelatine dagegen als amorph.

In demselben Sinne läßt sich die Erscheinung der optischen Doppelbrechung von Hydrosolen des Vanadiumpentoxyds deuten, die man beobachtet, wenn man die vermutlich stäbchenförmigen Ultramikronen dieses Stoffes zur Bildung von Schwärmen gleichgerichteter Teilchen veranlaßt. Auch einige andere Fälle ähnlicher Art sind bekannt.

Zu Seite 300 (Kapitel 201): Die Originalarbeit von W. Henry steht in Phil. Trans. *93*, 29; 274 (1803). Die Versuche von N. Khanikow und W. Luginin sind bei 15° ausgeführt worden.

Zu Seite 336 (Kapitel 223): Mit dem gesetzmäßigen Zusammenhange zwischen Partialdrucken und Molenbrüchen beschäftigt sich die in einer großen Zahl von Fällen experimentell geprüfte eingehende Theorie von F. Dolezalek [die einschlägige Literatur ist zu finden Ztschr. f. physik. Chem. *98*, 395 (1921)].

Zu Seite 479 (Kapitel 284): Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht nur in gasförmigen Systemen durch Diffusionsvorgänge beeinflußt. Auch in Lösungen spielen, sofern Reaktionen zwischen verschiedenen Phasen in Betracht kommen, Fragen der Auflösungsgeschwindigkeit eine wichtige Rolle. Diese hängt nach einer Theorie von W. Nernst [Ztschr. f. physik. Chem. *47*, 52 (1904)] gesetzmäßig mit den Diffusionskoeffizienten der beteiligten gelösten Stoffe und der Dicke der Phasengrenzschicht (siehe auch Seite 1192) zusammen. Vgl. auch E. Brunner [Ztschr. f. physik. Chem. *47*, 56 (1904)].

Zu Seite 485 (Kapitel 288): Einen zusammenfassenden Bericht über den Stand der Katalyse-Frage gibt E. Abel [Verhandl. Ges. Dtsch. Naturf. und Ärzte *1913* (Wien), II, 1, S. 324]. Dort ist auch die umfangreiche neuere Literatur zu finden.

Zu Seite 490 (Kapitel 291): In der Frage nach dem Wesen der negativen Katalyse siehe die Diskussion in Ztschr. f. angew. Chem. *19*, 1748; 1985; 2049; 2083 (1906).

Zu Seite 525 (Kapitel 305): Über „falsche Gleichgewichte" siehe M. Bodenstein [Ztschr. f. physik. Chem. *29*, 147; *30*, 567 (1899)]; E. H. Büchner [Ztschr. f. Elektrochem. *14*, 63 (1908)].

Sehr merkwürdige Erscheinungen bietet die in einigen Fällen beobachtete einseitige Einstellung ausgesprochener Gleichgewichtszustände dar; vgl. E. Baur und Mitarbeiter [Ztschr. f. physik. Chem. *91*, 75 (1916); *93*, 183; 240 (1918)].

Zu Seite 538 (Kapitel 314): Der Nachweis der beiden Tautomeren ist in gewissen Fällen inzwischen gelungen, ebenso die Feststellung der Gleichgewichtslage und schließlich auch die Trennung durch fraktionierte Destillation. Siehe K. H. Meyer, Berichte *44*, 2718 (1911); *53*, 1410 (1920); dort weitere Literatur.

Zu Seite 543 (Kapitel 318): Die heterogenen Gleichgewichte werden noch in vollständige und unvollständige eingeteilt, je nachdem, ob es sich um einheitliche oder aus mehreren Bestandteilen aufgebaute Phasen handelt. Im ersteren Falle führt eine Veränderung der Zustandsgrößen, wenn überhaupt, stets zu vollständigem Verschwinden mindestens einer Phase, im letzteren meistens nur zu einer Änderung der Zusammensetzung (s. S. 945).

Zu Seite 552 (Kapitel 323): Beim Wasserstoff ist inzwischen die thermische Dissoziation in Atome nachgewiesen und mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt worden; siehe I. Langmuir, Ztschr. f. Elektrochem. *20*, 498 (1914); *23*, 217 (1917); T. Isnardi, ebenda *21*, 405 (1915).

Zu Seite 560 (Kapitel 325): Die Dämpfe von weißem und von rotem Phosphor haben sich als identisch erwiesen [siehe A. Stock und Mitarbeiter, Berichte *45*, 3527 (1912); *46*, 3497 (1913)]. Dagegen sind sowohl die beiden festen Phosphorarten wie auch die aus diesen entstehenden Flüssigkeiten verschieden, d. h. erstere dürfen nicht als polymorphe Formen im Sinne eines nur krystallographischen Unterschiedes aufgefaßt werden (wogegen ja auch schon die auffallende Verschiedenheit der Eigenschaften spricht), sondern als chemisch verschiedene, d. h. isomere Formen. Merkwürdig ist dabei nur, daß die Umwandlung von weißem in roten Phosphor eine Reaktion erster Ordnung ist [R. Schenck, Berichte *36*, 4208 (1903)]; doch geht daraus nicht mit Notwendigkeit Gleichheit des Molekulargewichtes beider Formen hervor. Der rote Phosphor wird, gleichgültig, ob er ein Polymeres oder ein Metameres des weißen ist, bei der Verdampfung (fest oder flüssig) zunächst Dampf seiner eigenen chemischen Konstitution bilden, der aber augenscheinlich im Gleichgewichte mit sehr viel Dampf der weißen Form (P_4) steht. Die Schmelze des roten Phosphors scheint nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von zwei verschiedenen Formen zu sein. Siehe auch W. A. Wahl, Chem. Zentralbl. *1913*, I, 774.

Zu Seite 565 (Kapitel 328): Die thermische Dissoziation des Wassers läßt sich sehr einfach in folgender Weise demonstrieren. Man erzeugt unter destilliertem Wasser einen elektrischen Lichtbogen (etwa 5 Ampère) zwischen geeigneten Metallelektroden (am besten aus Platin. Kupfer genügt aber auch).

Wenn der Lichtbogen (unter knatterndem Geräusch) brennt, steigen in dem Wasser Blasen von Knallgas empor, das sich leicht auffangen und identifizieren läßt. Daß es sich dabei nicht um Elektrolyse handelt, wird dadurch erwiesen, daß die Gasentwicklung ausbleibt, wenn die Elektroden ohne Bildung eines Lichtbogens unter Spannung stehen.

Zu Seite 651 (Kapitel 347): Die Folgerung, daß der Dampf von Salmiak usw. praktisch völlig dissoziiert ist, hat sich als irrig erwiesen. In Wahrheit ist z. B. der gesättigte Dampf von „gewöhnlichem" Salmiak zwischen 280° und 330° nur zu etwa $^2/_3$ dissoziiert [s. A. Smith, Ztschr. f. Elektrochem. *22*, 33 (1916)]. Dieses Ergebnis verschiebt die Sachlage einigermaßen, gestattet aber wohl noch immer nicht, eine einfache, einleuchtende Erklärung für den Unterschied zwischen „gewöhnlichem und ganz trockenem" (ungespalten verdampfendem) Salmiak zu geben [vgl. R. Wegscheider, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. *103*, 207 (1918)].

Zu Seite 703 (Kapitel 361), Fußnote 775: Das Gleichgewicht mit den Komponenten Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff ist wahrscheinlich doch erheblich verwickelter, als die älteren Untersuchungen vermuten lassen. Siehe hierzu V. Falcke, Berichte *46*, 743 (1913); Ztschr. f. Elektrochem. *21*, 37 (1914); *22*, 121 (1915); A. Matsubara, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. *124*, 39 (1922).

Berichtigungen.

Zu Seite 107, 2. Absatz: Dem Ionenzustande selbst wird jetzt kein besonderer Einfluß auf die Farbe mehr zugeschrieben. Auffallende Farbverschiedenheiten beruhen immer auf chemischen Verschiedenheiten. Bei den Farbunterschieden zwischen wasserfreien Verbindungen und ihren wässerigen Lösungen ist die Hydratation der Ionen von wesentlicher Bedeutung. Vgl. auch A. Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage (Enke, Stuttgart, 1911).

Zu Seite 117, Kapitel 80: Nach der jetzigen Auffassung gibt es nur eine Art von Elektronen, nämlich negative. Positive Ladungen kommen jedenfalls niemals frei, sondern nur an wägbare Massen gebunden vor. Die positiven „Uratome" sind vermutlich die „Wasserstoffkerne", vielleicht daneben auch noch die „Heliumkerne". Näheres im 11. und 12. Buche.

Zu Seite 169: die ersten drei Absätze nebst der Figur 28 sind zu streichen. Die Dichte-Kurve der Flüssigkeit schneidet diejenige des gesättigten Dampfes nicht, sondern geht stetig in sie über. Die falsche Angabe ist durch die der Figur 28 zugrunde liegenden ungenauen Daten veranlaßt worden. An die Stelle der Tabelle auf Seite 168 ist die folgende Tabelle [nach Messungen von E. H. Amagat, Journ. de phys. [3] *1*, 288 (1892)] zu setzen.

Dampfdruckgleichgewicht des Kohlendioxyds.

Temperatur (C°)	Dampfdruck (Atm.)	Dichte der Flüssigkeit	Dichte des Dampfes	Temperatur (C°)	Dampfdruck (Atm.)	Dichte der Flüssigkeit	Dichte des Dampfes
0	34,3	0,914	0,096	18	53,8	0,786	0,176
1	35,2	0,910	0,099	19	55,0	0,776	0,183
2	36,1	0,906	0,103	20	56,3	0,766	0,190
3	37,0	0,900	0,106	21	57,6	0,755	0,199
4	38,0	0,894	0,110	22	59,0	0,743	0,208
5	39,0	0,888	0,114	23	60,4	0,731	0,217
6	40,0	0,882	0,117	24	61,8	0,717	0,228
7	41,0	0,876	0,121	25	63,3	0,703	0,240
8	42,0	0,869	0,125	26	64,7	0,688	0,252
9	43,1	0,863	0,129	27	66,2	0,671	0,266
10	44,2	0,856	0,133	28	67,7	0,653	0,282
11	45,3	0,848	0,137	29	69,2	0,630	0,303
12	46,4	0,841	0,142	30	70,7	0,598	0,334
13	47,5	0,831	0,147	30,50	71,5	0,574	0,356
14	48,7	0,822	0,152	31,00	72,3	0,536	0,392
15	50,0	0,814	0,158	31,25	72,8	0,497	0,422
16	51,2	0,804	0,164	31,35	72,9	0,464	0,464
17	52,4	0,796	0,170				

Die graphische Darstellung dieser Verhältnisse bringt Figur 185. Die Stelle des geschlossenen Kurvenzuges, in dem der auf die Flüssigkeit bezügliche und der auf

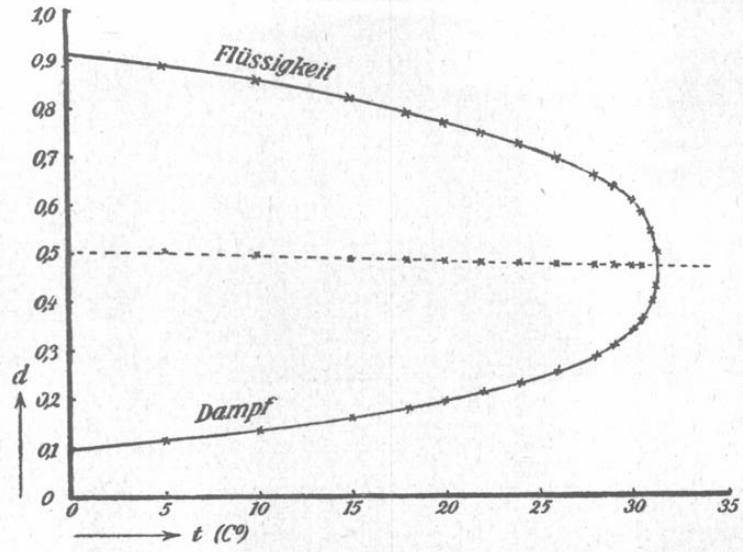


Fig. 185.

den Dampf bezügliche Kurvenast zusammenstoßen, läßt sich graphisch nach der Regel von L. Cailletet und E. Mathias [Journ. de phys. [2] *5*, 549 (1886); Compt. rend. *102*, 1202-(1886)] ermitteln. Nach der von diesen Forschern gefundenen allgemein gültigen Gesetzmäßigkeit, die auch als „Gesetz der geraden Mittellinie" bezeichnet wird, liegen die Mittel aus den Dichten der beiden Gleichgewichtsphasen auf einer geraden, zur Temperaturachse schwach geneigten Linie. Diese ist in der Figur gestrichelt eingezeichnet.

Die kritische Temperatur des Kohlendioxyds liegt also bei 31,35°. Der bei dieser Temperatur herrschende Druck von 72,9 Atmosphären ist der Maximalwert des Dampfdruckes von flüssigem Kohlendioxyd, entsprechend dem Endpunkte der Dampfdruckkurve.

Zu Seite 189 (Kapitel 127): Die Figur 36 und die aus ihr gezogenen Folgerungen bedürfen der Berichtigung. Feines Pulver besitzt allerdings einen höheren Dampfdruck als grobe Krystalle. Andrerseits haben aber auch die feinen Tröpfchen, die aus feinen Pulverteilchen entstehen, einen höheren Dampfdruck als die größeren Flüssigkeitsmengen, zu denen grobe Krystalle schmelzen. Man muß sich also oberhalb der Dampfdruckkurve der Schmelze und parallel zu ihr eine weitere Dampfdruckkurve denken, welche mit „Tröpfchen" zu bezeichnen wäre. Wie man leicht einsieht, kommt es auf den Schnittpunkt der „Pulverkurve" nicht mit der „Schmelzkurve", sondern mit der „Tröpfchenkurve" an. Je nach der Länge einerseits der letzteren im Vergleich mit der Schmelzkurve und andrerseits der Pulverkurve im Vergleich mit der „Krystallkurve" kann der genannte Schnittpunkt bei einer niederen oder höheren Temperatur liegen als der Schmelzpunkt (t°) oder auch mit diesem zufällig gerade zusammenfallen. Sorgfältige Untersuchungen haben in drei Fällen eine geringe Senkung des Schmelzpunktes durch starkes Zerkleinern ergeben [G. Tammann und F. Meissner, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. *110*, 166; 169 (1920)].

Der Umstand, daß beim Schmelzen von Krystallen wegen der Benetzung der Oberfläche mit der entstehenden Flüssigkeit sich Tropfen von derselben Größe bilden, nicht aber „Primitivtröpfchen" als Analogon der „Primitivkrystalle" (siehe Seite 338), kann als Grund für die Unmöglichkeit einer merklichen Überhitzung von Krystallen gelten (siehe Seite 195).

Zu Seite 261, Zeile 3 und 2 v. u.: es soll hier heißen:

....eine Pressung von 24,42 Atmosphären aus, wodurch der Dampfdruck der Lösung an der Berührungsstelle mit dem Lösungsmittel (in der Membran) identisch wird mit dem Dampfdruck des nicht gepreßten Lösungsmittels. Der Dampfdruck der ungepreßten Lösung müßte demnach . . . (vgl. auch Nachtrag zu Seite 252).

Zu Seite 299, Kapitel 200, Punkt 4 und 5: es soll heißen:

„4. wieviel Volume des Gases, reduziert auf 0° (bei 76 cm Druck), werden bei Versuchstemperatur von einem Volum der Flüssigkeit gelöst, wenn der Partialdruck des Gases 76 cm beträgt (Absorptionskoeffizient von R. Bunsen, 1885);

5. wieviel Volume des Gases (unkorrigiert, also bei Versuchstemperatur und Versuchspartialdruck) sind in einem Volum der Flüssigkeit gelöst („Löslichkeit" oder „Löslichkeitskoeffizient" nach W. Ostwald).

Demnach ist (sofern die einfachen Gasgesetze und das Absorptionsgesetz von W. Henry — Kapitel 201 — gelten)

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

Zu Seite 325, Zeile 8 v. o.: Derartiger Fälle sind jetzt mehrere bekannt, z. B. das Paar Wasser-Nikotin. Siehe H. W. B. Roozeboom — E. H. Büchner, Die heterogenen Gleichgewichte, II, 2 (Vieweg, Braunschweig, 1918).

Zu Seite 354, zweiter Absatz v. o.: dieser Absatz muß lauten:

„Destilliert man z. B. Salpetersäure von 80% HNO_3 bei 7,5 cm, so liefert sie einen Vorlauf von höherer Konzentration und einen konstant siedenden Hauptteil von 66,7%. Wird dieser dann unter Atmosphärendruck destilliert, so gibt er einen Vorlauf von verdünnterer Säure und einen konstant siedenden Hauptteil von 68%. Letzterer wieder bei 7,5 cm destilliert, gibt konzentriertere Säure und solche von 66,7% usw."

Zu Seite 575: die Überschrift von Kapitel 333 ist folgendermaßen zu ändern: „333. Fortsetzung der Gleichgewichte zweiter Ordnung, erster Unterordnung: zwei Bestandteile, eine flüssige Phase. Die Dissoziation von Estern tertiärer Alkohole."

Namenregister.

(Die Seitenzahlen des II. Bandes sind *kursiv* gedruckt.)

A.

Abbott, G. A. *1014*
Abegg, R. 219, 265, 266, 278, 306, 473, 541, 652, 711, 756, *983*, *984*, *1044*, *1046*, *1088*, *1117*, *1121*, *1125*, *1127*, *1149*, *1154*, *1231*, *1401*, *1452*
Abel, E. 517, 771, *1154*, *1157*, *1231*, *1467*
Adriani, J. H. 661
Alexandrow, N. 289
Alexejew, W. 321, 325, 358
Amagat, E. H. 29, 31, 773,
Amberger, C. 588 [*1482*
Anderson, J. A. 583
Andreae, J. L. 404
Andrews, Th. 168
Ans, J. d' 676
Appleyard, J. R. 418
Archibald, E. H. 385
Arctowski, H. 377
Aristoteles *1324*
Armstrong, E. F. 408
Arndt, K. *752*, *1246*
Aronberg, L. *1389*
Arrhenius, S. 97, 126, 282, 476, 483, 484, *968*, *975*, *977*, *1000*, *1002*, *1006*, *1031*
Arzruni, A. 79
Askenasy, P. 477, 688
Aston, E. 425, 560
Aston, F. W. *1317*
Aten, A. H. W. 601, *1239*
Atwater, W. O. *923*
Auerbach, Fr. *998*, *1013*, *1028*, *1125*, *1475*
Auwers, K. 264, *893*, *901*
Avenarius, M. 331
Avogadro, A. Graf 33.

B.

Babo, L. von 246
Baborovsky, G. *1220*
Baedeker, K. *1417*
Baeyer, A. (von) 94, 497, 540, *899*
Baker, H. B. 479, 651, 653
Bahnain, W. H. *62*
Balmer, J. J. *1288*
Baly, E. C. C. *1282*
Bancroft, W. D. *1121*, *1124*
Barger, G. 760, *1456*
Barkla, Ch. G. *1299*
Bartoli, A. *1190*
Bauer, M. 77
Baur, E. 583, 655, 678, 703, 771, *1360*, *1467*, *1480*
Beccarius, G. B. *1159*, *1324*
Beck, K. 584, 610
Becker, H. *1350*
Beckmann, E. 106, 256, 258, 270, 278, 282, 286, 420, 553, 583, *871*
Becquerel, A. *1053*
Becquerel, E. *1355*, *1360*
Becquerel, H. 118, *1365*
Beer, A. *1275*
Beetz, W. 383
Behrend, R. 492, 698, *1158*
Bein, W. 584
Bellati, M. 216
Bemmelen, J. M. van 420
Benedict, F. G. *923*
Bennett, C. W. *1195*, *1198*, *1238*
Bennewitz, K. *1210*
Benrath, A. 583, *1323*
Bergman, T. O. 445
Bergve, E. *1247*
Berthelot, D. 36, 757, *1453*
Berthelot, M. 376, 423, 476, 496, 572, 574, 689, *836*, *868*, *872*, *873*, *908*, *936*
Berthollet, C. L. 445, *1324*
Bertiaux, L. *1255*
Berzelius, J. J. 18, 446, 487, *1162*
Bessel, F. W. 8
Bestushew, A. P. Graf *1324*
Bigelow, S. L. 490
Biltz, H. 553
Biltz, W. 297, 676, *984*, *1395*, *1397*
Bindel, K. 383
Biot, J. B. 56
Bjerrum, N. *1149*, *1472*, *1475*
Blackman, Ph. 748, *1444*
Blagden, Ch. 262
Bloem, F. 497
Bodenstein, M. 461, 462, 476, 477, 479, 493, 560, 562, 676, 771, *1333*, *1334*, *1339*, *1342*, *1467*
Bodländer, G. 145, 485, *980*, *984*, *1046*, *1049*, *1087*, *1088*, *1117*, *1184*, *1401*
Boeke, H. E. 674
Böttger, W. *1035*, *1158*
Bogojawlensky, A. 476
Bohr, N. *1292*, *1406*
Bolton, W. von *1167*
Boltzmann, L. 42, 196, 387, *1265*, *1271*
Bone, W. A. 519
Borchers, W. 606
Borda, J. Ch. de 9
Borelli, G. A. 445
Born, M. *1415*, *1416*, *1418*, *1438*
Bose, E. 754, *1167*, *1178*, *1182*, *1230*, *1450*
Boudouard, O. 619
Bouveault, L. 60
Boyle, R. 24
Bragg, W. H. *1300*, *1314*
Bragg, W. L. *1300*
Braun, F. 382, *1060*, *1245*
Brauns, R. 68, 69, 77
Bravais, A. 82
Bray, W. C. *1014*
Bredig, G. 134, 295, 486, 494, 507, *966*, *967*, *968*, *980*, *981*, *982*, *986*, *995*, *1013*, *1168*, *1225*
Breuning, E. *1195*
Brill, O. 12, 674, 675
Brochet, A. *1241*
Brode, J. 494, 504
Brodie, B. C. 210
Broek, A. van den *1308*
Brönsted, J. N. *906*, *907*, *908*, *909*, *1138*, *1475*, *1485*
Brown, J. W. 494
Brown, R. *1458*
Brühl, J. W. 56
Bruner, L. *1035*, *1039*, *1042*, *1138*, *1341*

Bruni, G. 270
Brunner, E. 489, 770, *966, 1192, 1466*
Buchkremer, L. 107
Bucholz, C. F. *1053, 1082*
Büchner, E. H. 610, 771, 7
Buff, H. 41, *1235*
Buffon, G. L. 445
Bugarszky, St. *1060*
Bunsen, R. 42, 46, 299, 308, 318, 479, 684, *1116, 1324, 1326, 1334*
Burnham, W. S. *1238*
Byk, A. 722.

C.

Cagniard de la Tour, Ch. 170
Cahours, A. 563
Cailletet, L. 774, *1482*
Cain, J. C. 519
Carlisle, A. *1159*
Carnelley, Th. 319
Carnot, S. *820*
Carrara, G. 104, *1049, 1154, 1245*
Casciarolo, V. *1362*
Caspari, W. A. *1178, 1194, 1196*
Caven, R. M. 680, 681
Centnerszwer, M. *1321*
Chacel, G. 376
Chadwick, J. *1391*
Chaperon, G. 123
Chappuis, P. 315, 316
Christoff, A. 306, 308
Ciamician, G. 421
Claisen, L. 538
Clapeyron, E. *820*
Classen, A. *1255*
Clausius, R. *820, 830, 975, 1164, 1480*
Clement, J. K. 623
Clément, J. M. 503, 752, *1448*
Coehn, A. 297, *1178, 1196, 1198, 1242, 1244, 1245, 1332, 1348, 1350*
Cohen, E. 213, 221, 447, 454, 506, 519, 722, 744, *908, 944, 1060, 1067, 1091, 1101, 1151. 1169*
Cohn, C. A. 674
Collan, U. 493
Collins, E. *1230*
Colson, A. 675
Conrat, F. *1167*
Cooper, J. T. *1116*
Coppet, L. C. de 201, 262, 383, 386
Coster, D. *1307*
Coudres, Th. des *1096*
Cox, A. J. 701
Crafts, J. M. 161, 552
Crismer, L. 327
Crookes, W. *1367*
Crotogino, F. *1095, 1139, 1158*
Cumming, A. C. *1149*
Cundall, J. T. 582
Curie, M. *1365, 1370, 1381*
Curie, P. *1370*
Czapski, S. *1060*
Czarnecki, S. *1341.*

D.

Daguerre, L. J. *1324*
Dahmer, G. 184, 364, 377, 401, 438
Dahms, A. 392
Dalton, J. 21, 26, 27, 308
Damour, A. 412
Daniell, J. F. *1056, 1160*
Danneel, H. *1064, 1088, 1167, 1257*
Dannenberg, K. *1178, 1196*
D'Ans, J. 676
David, L. *1353*
Davy, H. 446, *1053, 1160, 1162, 1324*
Debray, H. 674
Debye, P. *1304, 1430*
Denison, R. B. 756, *1452*
Dent, F. 519
Desch, C. H. *1291*
Des Coudres, Th. *1096*
Deslandres, H. *1290* [*1448*
Desormes, Ch. B. 503, 752,
Deventer, Ch. M. van 376, 719
Dewar, J. *810, 872*
Diesselhorst, G. 125
Dieterici, C. 252, 253, 261
Dimroth, O. 539
Dittmar, W. 302
Dixon, H. B. 479, 572, 573
Doelter, C. *959*
Dolezalek, F. 303, 770, *1139, 1141, 1151, 1153, 1466*
Domke, J. 584
Draper, J. W. *1324, 1326*
Drucker, C. 754, 760, *970, 978, 984, 997, 1450, 1456, 1475*
Drude, P. 104
Duclaux, E. 113
Dufet, H. 142, 144
Duhem, P. *833*
Dulong, P. L. 87, 753, *1449*
Dumas, J. B. 39
Dushman, S. *966*
Dux, W. *1342.*

E.

Eberlein, W. *980, 1087*
Ebert, L. *1475*
Eder, J. M. *1286, 1323, 1341, 1353*
Edgar, E. C. 588
Edison, Th. A. *1139*
Eggers, H. E. 135
Eggert, J. *1200*
Eggert, S. *1236*
Ehrlich, R. *915*
Einstein, A. 758, 762, *1261 1358, 1430, 1454, 1458, 1478*
Eisenlohr, F. 753, *901. 1449*
Eisenreich, K. *1166*
Eitel, W. *1247*
Elbs, K. *1141*
Elissafoff, G. von *1244*
Emden, R. 246
Emich, F. 571
Engelhardt, K. von 583
Engelmann, Th. W. *1352*
Eötvös, R. Baron von 66
Erckmann, G. 653
Ericson-Aurén, T. *966*
Esson, W. 455
Eucken, A. *1194, 1220, 1271, 1431*
Euler, H. 508, 540, *968*
Exner, F. *1286*
Eykman, J. F. 435.

F.

Fabbroni, G. *1053*
Fahrenheit, G. D. 203
Fajans, K. *1365, 1379, 1387, 1397, 1415, 1416, 1418, 1420, 1438, 1442*
Falcke, V. 625, 772, *1468*
Falk, G. 571
Faraday, M. 129, 295, *1054 1056, 1159, 1160, 1162, 1165, 1168*
Farmer, R. C. *1032*
Favre, P. A. *868*
Federlin, W. *1345*
Ferche, B. 194
Finckh, K. *1141*
Findlay, A. 722, 744
Finkelstein, A. 675
Firth, J. B. 588
Fischer, A. *1220, 1255*
Fischer, E. 62, 513, *871*
Fischer, F. *1167, 1232*
Fischer, H. 141
Fischer, U. *1184, 1432*
Fittig, R. *1049*
Fitz-Gerald, F. A. J. 678
Flade, F. *1238*
Fock, A. 441
Foerster, F. *1108, 1126, 1145, 1166, 1194, 1219, 1226, 1227, 1230, 1233, 1237, 1239, 1243, 1245, 1254*
Fonovits-Smereker, H. *1316*
Foote, H. W. *908*
Forbes, G. S. *872*
Forcrand, R. de *868, 956*
Fraenkel, W. 507, *967*
Franck, J. *1311, 1438*
Frankenheim, M. L. 82, 384
Frankland, P. 64
Fraunberger, F. *1108*
Frazer, J. C. W. 235, 241, 268
Fredenhagen, C. *1121*
Frenzel, C. 584

Fresnel, A. 83
Freudenberg, H. *1203*
Freundler, P. 110
Freundlich, H. 760, *1244, 1245, 1456*
Frevert, H. L. *872*
Frey, W. 654, 655
Freyer, F. 570
Friedel, C. 613
Friedenthal, H. *1016*
Friedrich, W. *1299*
Frowein, P. C. F. *939*
Fuchs, F. *1177*
Fuchs, P. 748, *1444*
Fuhrmann, A. 467
Funk, R. *1233.*

G.

Gadamer, J. *1415*
Gahl, R. *1472*
Galvani, L. 446, *1052*
Garrod-Thomas, R. N. *1094*
Gaus, W. 306, 756, *1452*
Gauß, K. F. 155
Gay-Lussac, J. L. 26, 28, 41, *811, 848, 1042, 1324*
Geiger, H. *1375*
Geitel, H. *1359*
Gerlach, W. *1271, 1295*
Germann, A. F. O. *1167*
Gernez, D. 206, 386
Gerum, J. 588
Geßler, A. *1246*
Geßner, H. *1042*
Ghosh, I. Ch. *1475*
Gibbs, J. W. 224, *833, 1060*
Giebe, G. 513
Giran, H. *908*
Gladstone, J. H. 108
Glaeßner, A. 703
Glaser, L. *1178*
Glixelli, St. *1039*
Gmelin, H. *1241*
Gockel, A. *1060*
Götze, R. *1286, 1289*
Goldberg, E. *1343*
Goldmann, A. *1360*
Goldschmidt, F. 584
Goldschmidt, H. 514
Goodwin, H. M. *1089*
Goppelsroeder, F. 421
Graetz, L. *1236*
Graham, Th. 286
Grimm, H. G. *1420*
Gros, O. *1344*
Groth, P. 68, 80, 143
Grotthuß, Th., Freiherr von 133, *1163, 1245, 1324, 1326, 1480*
Grove, W. R. *1116, 1132*
Grube, G. 587, *1210, 1241*
Grüters, M. 523, *1012*
Grützmacher, F. 259
Gubkin, J. *1252*
Guertler, W. 601
Guldberg, C. M. 535, 720
Guthrie, F. 330, 391, 395
Guye, Ph. A. 64.

H.

Haber, F. 685, *815, 922, 959, 1088, 1097, 1121, 1138, 1194, 1220, 1225, 1248, 1364, 1416*
Hädrich, H. 112
Hagenbach, A. *1284*
Hahn, F. L. *1480*
Hahn, O. 685, *1168, 1381*
Halban, H. von *1359*
Hallwachs, W. 51, *1357*
Hamburger, A. 711
Hamburger, H. J. 242
Hanney, J. B. 170
Hantzsch, A. 540, 583, *993, 1016*
Harcourt, V. 455
Hardy, W. B. 297
Harkins, W. D. *1389*
Harms, F. *1364*
Harvey, A. W. 63
Haschek, E. *1286*
Hautefeuille, P. 558, 559, 560
Haüy, R. 75, 82
Heberlein, E. 507
Heike, W. *1236*
Heim, C. 383
Heimrod, G. W. *1167, 1230*
Helfenstein, A. 606
Heller, W. 625, 703 [754,
Helmholtz, H. (von) 117, 156, *832, 975, 1054, 1060, 1084, 1088, 1102, 1153, 1177, 1190, 1191, 1195, 1243, 1244, 1450*
Hemptinne, A. de 47
Henderson, L. J. *872*
Henderson, P. *1151*
Hendrixson, W. S. 555, 556
Henglein, F. A. *1333, 1438*
Henning, F. 566
Henrich, F. *1395*
Henry, L. 94
Henry, P. 493, 534, 584
Henry, W. 300, 770, *1466*
Herroun, E. F. *1167*
Herschkowitsch, M. *1097*
Hertz, G. *1438*
Hertz, H. 116, *1357*
Hertz, P. *1475*
Herz, W. 358, 485
Herzfeld, K. *1418, 1438*
Herzog, R. O. *963, 1304*
Heß, G. E. *868, 881, 885*
Hevesy, G. von *1307, 1476*
Heycock, C. T. 280
Heydweiller, A. 8, *942, 959, 963, 971, 972, 1247*
Hinrichsen, F. W. 408
Hintze, C. 80
Hirsch, A. *1226*
Hittorf, W. 118, 130, 559, *1049, 1160, 1238*
Hjelt, E. 493
Hodsman, H. J. *922*
Hoff, J. H. van't 56, 58, 137, 221, 230, 242, 375, 408, 447, 454, 455, 461, 472, 473, 510, 519, 521, 689, 711, 719, 722, 744, *930, 940, 944, 975, 976, 982, 984, 1414*
Hofmann, A. W. (von) 41, 511
Hofmann, K. A. *1127, 1480*
Hogarth, J. 170
Hohmann, C. 520, 576, 578
Hoitsema, C. 588, *1042*
Holborn, L. 125, 566, *978*
Hollard, A. *1255*
Hollmann, R. 414, 441, 442, 541
Holmes, H. N. *1245*
Holt, A. 588
Holtsmark, J. *1288*
Hood, J. J. 515
Horstmann, A. 411, 647, 653, 654, 669, 679, 684
Hudson, C. S. *967*
Hulett, G. A. 381, *1035*
Huyghens, Chr. *1260.*

I.

Ihle, R. 492, *1128*
Inglis, J. K. H. *1107*
Ipatiew, W. *1114*
Isambert, F. 646, 649, 653, 679, 709
Isnardi, T. 771, *1467.*

J.

Jackson, C. G. 679
Jackson, R. F. *1198*
Jacques, W. W. *1138*
Jaeger, A. 701
Jaeger, W. *871*
Jahn, H. 552, *868, 1060, 1067, 1103, 1104, 1158, 1182, 1219, 1258*
Jakowkin, A. A. 302, 416, 425, 696
Jancke, W. *1304*
Jeans, J. H. *1267*
Jellinek, K. *997, 1230*
Johnson, F. M. G. 651
Johnston, J. 674, 675, 679
Jones, H. C. 583, 586
Jones, H. O. 63
Jorissen, W. P. *1364*
Joule, J. P. *814, 1054*
Joulin, L. 315, 675
Jungfleisch, E. 423
Jungner, E. W. *1139*
Just, G. 408, *1364.*

K.

Kahlenberg, L. 292
Karsten, B. J. 601, 618
Kastle, J. H. 506

Kauffmann, H. *1395*, *1396*
Kaufler, J. 560
Kayser, H. *1282*, *1290*
Kekulé, A. 541, *1395*
Kellermann, W. *1333*
Keppeler, G. 676
Kerschbaum, F. *959*, *1247*
Khanikoff, N. 300, 770, *1466*
Kiliani, M. *1203*
Kirchhoff, G. 193, *1264*
Kirchner, F. 296
Kirsch, G. *1381*
Kistiakowsky, W. *1168*, *1345*
Kleber, Cl. *874*
Klein, W. 412
Klobbie, E. A. 320
Klüpfel, K. *1252*
Knietsch, R. 567, 617
Knipping, P. *1299*, *1438*
Knoblauch, O. 516, 535
Knoevenagel, E. 496
Knorr, L. 538
Knüpffer, C. *1064*
Kochan, H. *1360*
Koelichen, K. 507, *967*, *1242*
Koelsch, H. *1131*
König, J. 655
Körber, F. *1032* [754, 755,
Kohlrausch, F. 10, 11, 51, 91, 122, 125, 127, 132, 383, *808*, *942*, *943*, *971*, *972*, *977*, *978*, *980*, *984*, *1035*, *1166*, *1169*, *1184*, *1450*, *1451*
Kohlrausch, W. *1166* *1457*
Kohlschütter, V. 761, *1257*,
Kohnstamm, Ph. 353, 357, 362
Kolthoff, I. M. *1480*
Konen, H. *1284*, *1286*, *1290*
Konowalow, D. 356, 358, 576
Kooij, D. M. 477
Kopfermann, F. *959*, *1247*
Kopp, H. 51, 90, 162
Kossel, W. *1406*, *1410*
Krafft, F. 288, 290, 293
Krakau, A. 588
Kratzer, A. *1389*
Krause, A. 477, 570
Kreider, D. *1167*
Kremann, R. 67, 102, 106, 517, 584, 587, 657, 659, 661, 695, 744, *915*, *916*, *1223*, *1242*
Kremers, P. 379
Krüger, F. *1151*, *1191*, *1194*
Krumbhaar, W. *1197*
Kruyt, H. R. *908*
Kümmell, G. *1151*
Kuenen, J. P. 606, 614
Küster, F. W. 50, 61, 67, 79, 102, 106, 159, 184, 203, 206, 271, 272, 280, 296, 317, 334, 335, 339, 364, 377, 383, 388, 400, 401, 418, 419, 431, 434, 436, 437, 439, 507, 511, 523, 527, 528, 535, 539, 546, 584, 657, 659, 661, *910*, *916*, *995*, *1012*, *1225*, *1242*
Kundt, A. 107, 334, 753, *1449*
Kuntze, O. 441, 442
Kuriloff, B. 680, 682, 698
Kurlbaum, F. 123.

L.

Laar, J. J. van 224, 618, 652, 722, *944*, *1051*, *1103*, *1149*, *1156*
Lachmann, A. 583
Ladenburg, A. 62, 536
Ladenburg, R. *1407*
Lamb, A. B. *872*
Lambert, J. H. *1274*
Lande, A. *1415*, *1416*
Landolt, H. 8, 10, 12, 56, 107, 109, 111, 748, *1444*
Landsberger, W. 258
Langbein, H. *874*
Langevin, P. 120 [*1467*
Langmuir, I. 568, 771, *1198*,
Laplace, P. S. *867*, *923*
Lasareff, P. *1347*
Laue, M. (von) *1299*, *1302*
Lavoisier, A. L. 7, *867*, *881*, *923*
Le Bel, J. A. 58, 63, 349, 545
Le Blanc, M. 54, 108, *959*, *1086*, *1096*, *1141*, *1177*, *1178*, *1182*, *1194*, *1201*, *1218*, *1247*, *1334*, *1357*, *1389*
Le Chatelier, H. 375, 376, 566, 569, 674, 675, 677, *908*, *956*
Leclanché, G. *1116*
Leeuwen, J. van 712
Lehfeldt, R. A. 353, *1168*
Lehmann, O. 77, 91, 137, 138, 331
Lellmann, E. *1005*
Lemery, N. 445
Lemoine, G. 461, 560
Lemoult, P. *908*
Lenard, P. 121, *1362*
Leopold, G. H. 661
Levi, G. 501
Levy, A. *968*
Lewis, G. N. 689, 756, *1138*, *1198*, *1452*
Ley, H. 583
Liebenow, C. *1143*
Liebig, J. von 501, *1047*
Liebisch, Th. 68
Liesegang, R. E. *1242*
Lind, S. C. *1389*
Linde, F. 344
Linde, R. von der *1121*
Lindemann, F. A. *1375*, *1430*
Linder, E. 298
Linebarger, C. E. 336, 353
Link, H. F. 384
Lippmann, G. *1102*, *1106*
Lodge, O. 755, *1451*
Loevenhart, A. S. 506
Löwenherz, R. *1039*, *1087*
Löwenstein, L. 568
Loimaranta, L. *1127*
Lonnes, C. *1190*
Loomis, F. W. 1389
Lorentz, H. A. 55, *1261*
Lorenz, L. 55
Lorenz, R. *1156*, *1245*, *1247*, *1477*
Lottermoser, A. 763, *1459*
Lovén, M. *1040*
Lubarsch, O. 308
Luckow, C. *1234*
Luggin, H. *1360*
Luginin, W. 164, 300, 770, *868*, *1466*
Lummer, O. 123, 752, *1265*, *1268*, *1448*
Lumsden, J. S. 372, 647
Lundén, H. *968*, *970*, *984*
Lunge, G. 504, 689
Luther, R. *1090*, *1107*, *1121*, *1125*, *1127*, *1130*, *1344*, *1349*
Lyman, Th. *1278*, *1287*.

M.

Mac Cheyne Gordon, C. *1155*
Mac Gregor, J. G. 64
Mach, E. 573
Mac Intosh, D. *1086*
Mackay, G. M. J. *1198*
Mac Kenzie, A. 63
Madelung, E. *1416*
Mahler, P. *874*
Maitland, W. 541
Mallard, E. 412, 566, 569, *908*
Marc, R. 727
Marchand, R. F. 40
Marckwald, W. 60, 63, *1356*
Mariotte, E. 24
Marmier, E. 689
Marshall, H. 164
Martin, F. 655
Marum, M. van *1159*
Marx, E. *1249*, *1299*, *1312*, *1389*
Masson, O. 755, *1451*
Mathers, F. C. *1167*
Mathewson, C. H. 605
Mathias, E. 774, *1482*
Matignon, C. *956*
Matsubara, A. 772, *1468*
Maxted, E. B. *1167*
Maxwell, J. C. 116
Mayer, J. R. 156, *848*
Meerum-Terwogt, P. C. E. 587, 611, 618
Meigen, W. 74
Meißner, F. 774, *1483*
Meitner, L. *1381*
Mellor, J. W. *752*
Mendelejeff, D. *1397*

Menschutkin, N. 480, 482, 509, 690
Menzies, A. W. C. 600, 652, 653, 748, 760, *1444*, *1456*
Merriam, E. S. *1194*, *1218*
Merton, T. R. *1389*
Meth, R. 60
Meyer, A. 290
Meyer, Jul. *903*, *908*
Meyer, K. H. 771, *1467*
Meyer, L. *1397*
Meyer, O. E. 42, 186, 316
Meyer, St. *1312*, *1365*, *1375*, *1381*, *1387*, *1389*
Meyer, V. 40, 41, 446, 477, 511, 512, 552, 553, 560, 570
Meyerhoffer, W. 221, 370, 665, 711, 717, 719, 721
Michael, A. 540
Miethe, A. *1353*
Miething, H. *1429*
Millikan, R. A. *1278*
Millon, E. 492
Milner, S. R. *1475*
Minkowski, H. *1261*
Mitscherlich, E. 73, 77
Mittasch, A. 638
Möller, H. G. *1178*, *1195*
Möller, K. 382
Mond, L. 588
Moore, B. 206
Moore, T. S. *1033*
Morley, E. W. 32, 39
Morse, H. N. 235, 241, 268
Moseley, H. G. J. *1304*
Müller, E. *1066*, *1135*, *1196*
Müller, O. 308
Mueller, P. *1044*
Müller, W. (J.) 719, *1202*
Müller von Berneck, R. 507
Münch, S. *910*
Mulder, G. J. *1042*
Muthmann, W. 441, 442, 678, *1108*
Mylius, F. 371, *1233*.

N.

Nasini, R. 425
Natanson, E. 548
Natanson, L. 548
Natterer, J. 28
Naumann, A. 334, 653, *868*
Nef, J. U. 540
Negelein, E. *1352*
Nernst, W. 12, 104, 117, 119, 135, 166, 176, 214, 219, 224, 243, 278, 280, 309, 368, 411, 417, 424, 430, 435, 436, 489, 520, 553, 555, 565, 566, 568, 569, 575, 576, 578, 586, 593, 669, 722, 755, 770, *752*, *808*, *831*, *838*, *842*, *927*, *1036*, *1040*, *1052*, *1066*, *1078*, *1082*, *1085*, *1086*, *1137*, *1147*, *1157*, *1185*, *1191*, *1194*, *1197*, *1218*, *1243*, *1248*, *1329*, *1331*, *1333*, *1335*, *1429*, *1430*, *1437*, *1438*, *1451*. *1466*
Neuburger, M. C. *1381*, *1386*, *1388*
Neumann, B. *1121*, *1247*, *1255*
Neumann, F. 89
Neustadt, J. *1154*, *1155*
Neville, F. H. 280
Newbery, E. *1198*
Newton, I. 445, *871*, *1260*
Nichols, E. F. *1279*
Nicholson, W. *1159*
Niépce, J. N. *1324*
Nietzki, R. 53
Noddack, W. *1329*, *1343*
Noyes, A. A. 468, 515, 520, 521, 698, *997*, *1036*, *1039*
Noyes, W. A. 348
Nuttall, J. M. *1375*.

O.

Oberbeck, A. *1201*
Östling, G. J. *899*
Oettel, F. *1167*
Offer, H. 392
Ogg, A. *1064*, *1092*, *1112*
Ohlmer, F. 493
Osaka, Y. *967*, *1198*
Ost, H. 687, *921*
Ostwald, W. 23, 50, 105, 107, 203, 205, 299, 328, 359, 376, 381, 385, 386, 395, 455, 463, 485, 486, 488, 491, 492, 502, 507, 521, 552, 582, 588, 613, 643, 650, 651, 654, 669, 710, *877*, *878*, *880*, *975*, *980*, *981*, *982*, *986*, *990*, *996*, *997*, *1005*, *1015*, *1039*, *1040*, *1068*, *1086*, *1088*, *1098*, *1103*, *1105*, *1106*, *1144*. *1158*, *1159*
Ostwald, Wo. 761, *1457*.

P.

Paal, C. 497, 588
Palitzsch, S. *1087*
Palmaer, W. 483, *966*
Pape, C. 403
Parmentier, F. 376
Paschen, F. *1286*, *1287*, *1289*
Pasteur, L. 61, 62, 719
Paternò, E. 425
Péan de Saint-Gilles, L. 476, 689
Pélabon, H. 654, 697
Perkin, W. 537, 538
Perrin, J. 763, *1169*, *1459*
Peters, R. *1121*, *1126*
Petit, Ch. Th. 87
Petit, J. *1241*
Petit, P. *908*
Pfanhauser, W. *1257*
Pfaundler, L. 668, *878*
Pfeffer, W. 234, 237, 289
Pfeiffer, P. *1396*, *1404*
Pflüger, E. 474
Piccard, A. *1381*
Pick, H. *998*, *1013*, *1028*
Picton, H. 298
Piguet, A. *1219*
Planck, M. *815*, *816*, *839*, *868*, *975*, *1031*, *1149*, *1169*, *1264*. *1267*, *1271*, *1292*
Planté, G. *1139*
Plauson, H. 769, *1465*
Plotnikow, J. *1323*, *1341*, *1344*, *1350*, *1351*
Plüddemann, W. 676
Pockels, F. 144
Pöschl, V. 761, *1457*
Poggendorff, J. *1157*
Pohl, R. *1356*
Pollitzer, F. 707, *838*, *951*, *1066*, *1438*
Pott, P. 674
Pouillet, C. 208
Precht, H. 722, 744
Pregl, F. 748, 760, *1444*, *1456*
Preuner, G. 553, 703
Price, Th. S. 494
Priestley, J. *1324*
Pringsheim, E. 752, *1264*, *1265*, *1268*, *1448*
Pringsheim, P. *1360*
Prins, A. 610
Procopiu, St. *1201*
Pulfrich, C. 54, 107
Pummerer, R. 539
Pusch, L. *1329*
Puschin, N. A. 392, *1097*.

Q.

Quincke, G. *1243*, *1244*.

R.

Rabe, P. 536
Rabinowitsch, A. J. *1476*
Raehlmann, E. 296
Ramsay, W. 39, 66, 160, 164, 184, 254, 425, 560, 588, *1044*, *1094*
Ramsey, R. R. *1097*
Raoult, F. M. 246, 249, 263, 306, *1060*, *1177*, *1224*
Raschig, F. 504
Rast, K. 760, *1456*
Raum, W. 570
Ray, J. *1324*
Rayleigh, J. W. Lord 39, *1166*, *1267*
Reformatski, S. 501
Regnault, V. 30, 38, 90, 192, 332
Reiche, F. *1271*
Reicher, L. Th. 210, 221, 376, 456, 460, 712, *908*, *976*, *982*
Reinders, W. *1097*
Reinhold, B. *1211*

Reinitzer, F. 91
Reitlinger, O. *1241*
Retgers, J. W. 70, 71, 84, 137, 138, 139, 145, 146, 147, 149, 150, 151
Reuß, F. *1243*
Rhead, Th. F. E. 619, 623, 706
Richards, Th. W. 385, *868, 872, 1094, 1167, 1169, 1230*
Richardson, A. 550
Richarz, F. *1190, 1211, 1220*
Riecke, E. 119, 186, 446, 553
Riesenfeld, E. H. 306, 674, *955, 1157, 1211, 1243*
Riggert, K. *1349*
Rimbach, E. *1006*
Rinde, H. *1321*
Rinne, F. 412, *1302*
Ripley, P. F. *968*
Ritter, J. W. 446, *1053, 1159, 1160*
Ritter, K. *1480*
Rittershausen, F. *1237*
Ritz, W. *1287, 1289*
Ritzel, A. 727
Rive, A. de la *1053*
Robertson, P. W. 583
Robson, W. G. 606
Roemer, H. *990, 1007*
Röntgen, W. C. 295, 476, *1299*
Roloff. M. 243, 280, 395, 696, *1235, 1341*
Romanese, R. 216
Roozeboom, H. W. Bakhuis 138, 140, 406, 407, 436, 441, 594, 613, 661, 665, 673, 682, 717, 744
Rosa, E. B. *1166*
Roscoe, H. E. 302, 352, *1324, 1326, 1334*
Rossem, C. van 661, 665
Roth, W. A. *873, 885, 893, 899, 900, 901, 902, 908, 991, 1259.*
Rothmund, V. 324, 330, 476, 708, *970, 1036*
Rowland, H. A. *1291*
Royds, T. *1378*
Rubens, H. *1279*
Rubner, M. *923*
Rudolphi, M. *984*
Rüdorff, Fr. 262
Ruer, R. 588, *1221, 1241*
Ruff, O. 162
Rumford, B. Th. Graf von *872*
Ruß, R. *1194*
Rutherford, E. *1292, 1365, 1378, 1391*
Rydberg, J. R. *1289, 1308.*

S.

Sabanejew, A. 289
Sabatier, P. *1199*
Sack, M. *1225*
Sackur, O. *815, 868, 1393, 1434*
Sainte-Claire Deville, H. de 565, 651, 702
Salet, G. 548
Salm, E. *1016, 1028*
Salpeter, J. *752*
Sammet, V. *1149*
Samsonow, A. *1360*
Sand, H. J. S. 680, 681, *1220*
Sand, J. *1040*
Sarrau, E. 569
Saussure, Th. de 314, *1324*
Scacchi, A. 719
Schaefer, Cl. *1417*
Scharff, E. *1321*
Schaum, K. 209, *1107, 1121*
Scheele, K. W. 141, *1324*
Scheffer, F. E. C. 652, 661, 673
Schenck, R. 91, 152, 367, 560, 619, 621, 625, 703, 771, *1321, 1364, 1467*
Scherrer, P. *1304*
Schibbe, G. *1236*
Schick, K. *1218*
Schiff, R. 164
Schiller, N. 216
Schliemann, J. *1005*
Schlötter, M. *1257*
Schlundt, H. 135
Schmidt, C. 99, 384
Schmidt, E. W. *1032*
Schmidt, F. *1353*
Schmidt, G. C. 418, 419, 420, *1312, 1389*
Schmitz, M. 110
Schoch, E. P. *1226*
Schöller, W. *1355*
Schönbein, C. F. 421, *1054, 1237*
Schoenflies, A. 82, *752*
Schönrock, O. *1219*
Scholtz, M. 510
Schoulz, R. *1242*
Schreinemakers, F. A. H. 393, 613, 744
Schreiner, E. 760, *1456*
Schreiner, O. 292
Schröder, H. 310
Schroeder van der Kolk, J. L. C. 138, 139
Schütt, F. 107, 108
Schütze, M. 53
Schultze, W. H. *1248*
Schultz-Sellack, C. *1347*
Schulz, H. 474
Schulze, G. *1050, 1235, 1237*
Schulze, J. H. *1324*
Schumann, V. *1278*
Schuster, M. 145
Schwab, L. C. 471
Schwartz, D. *1039*
Schweidler, E. von *1312, 1365, 1387, 1389*
Schwerin, B. Graf von 297, *1245*
Seebeck, Th. J. *1355*
Seidel, O. *1230*
Seidensticker, J. 698
Semiller, H. 625
Sénarmont, H. de 137
Senderens, J. B. *1199*
Setschenow, J. 306
Shields, J. 66, 588, *965, 1013*
Sidgwick, H. *1166*
Sidot, T. *1367*
Siede, E. *1235*
Siedentopf, H. 295
Siegbahn, M. *1305*
Siemens, A. *1225*
Sieverts, A. *1197, 1257*
Silbermann, J. T. *868*
Sill, H. F. 700
Sims, Th. H. 302
Slator, A. 494. 495, *1343*
Slatowratsky, N. 188
Smale, F. J. *1086*
Smiles, S. *963* [*1468*
Smith, A. 600, 652, 653, 772,
Smith, E. F. *1255*
Smith, W. A. *997*
Smithells, A. 519
Smits, A. 626, 652, *1239*
Soddy, F. *1365*
Sörensen. S. P. L. *1003, 1014, 1087*
Sohncke, L. 82, 403
Sommerfeld, A. *1288, 1290, 1293, 1309*
Sommerfeldt, E. 652
Sorby, F. C. 382
Spencer. J. F. *1090*
Speranski, A. 398, 400
Spitalsky, E. 584, 610
Spitzer, F. *1218, 1226*
Sprengel, H. 50
Spring, W. 721
Stackelberg, E. von 376, 382
Stadt, E. van de 661, *936*
Stadt, H. J. van de 518
Staedel, W. 719
Stahel, E. *1381*
Stahl, G. E. *867*
Stallberg, A. 511
Stapenhorst, J. *1238*
Stark, J. 118, *1249, 1328, 1335, 1396*
Steele, B. D. 756, *1452*
Stefan, J. *1265*
Steinwehr, H. von *871*
Stern, E. *966*
Stern, O. *1335, 1434*
Stieglitz, J. *1017, 1036*
Stintzing, H. *1292*
Stobbe, H. *1356*
Stock, A. 106, 771. *1467*
Stockem, L. 606
Stoermer, R. *991*
Stohmann, F. *868, 874*
Stokes, G. G. *1360*
Stoll, A. *1352, 1353*

Storbeck, O. *1046*
Stortenbeker, W. 441, 658
Strachan, K. Earl *969*, *1125*
Streintz, F. 91, 92, *1140*
Strengers, Th. *908*
Strohecker, R. *995*, *998*
Strong, W. W. 583
Stuckardt, K. *1332*, *1348*
Stull, W. N. *1169*
Sulzer, J. G. *1053*
Sutherland, W. *1475*
Suzuki, T. 676
Svedberg, The 761, *1457*
Swinne, R. *1317*
Szyszkowski, B. von *969*.

T.

Tafel, J. 505, *1194*, *1198*
Talbot, H. F. *1324*
Tammann, G. 188, 191, 202, 206, 215, 221, 228, 242, 243, 246, 280, 412, 474, 476, 758, *856*, *904*, *908*, *1221*, *1222*, *1223*, *1224*, *1232*, *1454*, *1483*
Tanatar, S. 479, 496 [
Taylor, H. S. *1389*
Tegetmeier, F. *1247*, *1248*
Tetrode, H. *1434*
Thénard, L. J. *1324*
Thiel, A. 584, *964*, *965*, *966*, *990*, *993*, *995*, *998*, *1007*, *1016*, *1020*, *1028*, *1042*, *1097*, *1107*, *1131*, *1195*, *1233*, *1242*, *1442*, *1479*
Thiele, J. 901, *1396*
Thiele, K. *1167*
Thomas, M. *1417*
Thomas, M. B. 63
Thompson, J. G. *1195*, *1198*
Thomsen, Jul. *836*, *868*, *872*, *875*, *877*, *879*, *916*, *1005*
Thomson, A. 319, 380
Thomson, James 191
Thomson, J. J. 197
Thomson, W. 181, 191, 192, *1054*, *1056*
Timiriazeff, C. *1352*
Titoff, A. 490
Tollens, B. 110
Tolloczko, St. 436, *1248*
Tomasczewski, A. 496
Traube, I. 99, 100
Traube, M. 234, *1190*
Trautz, M. 504, *1320*
Treadwell, F. P. *1012*, *1043*
Treadwell, W. D. *1480*
Trevor, J. E. *997*
Trey, H. *968*
Troost, L. 558, 559, 651
Trouton, F. 164
Tscheltzow, J. M. *1140*
Tschermak, R. 77, 403
Tubandt, C. *1236*.

U.

Uhler, H. S. 583.

V.

Valenta, E. *1286*
Valson, C. A. 103
Vanino, L. *1362*
Varet, R. *908*
Vaubel, W. 106
Veley, V. H. 492, *1028*
Vieille, P. 569
Vignon, L. 391
Villard, P. 170, 215
Villiger, V. 540
Vinal, G. W. *1166*
Voerman, G. L. 655
Vogel, H. W. *1324*, *1346*, *1347*, *1355*
Vogel von Falckenstein, K. 689
Volk, H. *1006*
Vollgraff, J. A. *1364*
Volmer, M. *1334*, *1335*, *1349*, *1357*
Volta, A. 446, *1052*, *1053*, *1110*
Vorländer, D. 754, *1450*
Vriens, J. G. C. 403, 421
Vries, H. de 234, 240, *977*
Vuilleumier, E. *1257*.

W.

Waage, P. 535, 721
Waals, J. D. van der 30, 174, 181
Wachsmuth, R. *1282*
Waentig, P. 583, 587
Wagner, J. 107
Wahl, W. A. 771, *1467*
Walden, P. 64, 112, *980*, *1050*, *1241*, *1476*
Walker, J. 319, 375, 418, 647, *1013*, *1014*
Wallace, R. C. 652
Walton, J. H. *966*
Wanner, H. *1270*
Warburg, E. *1247*, *1248*, *1329*, *1335*
Warburg, O. *1352*
Warder, A. 456, 472
Warfel, R. R. 348
Wartenberg, H. von 565, *1137*, *1333*, *1438*
Warth, F. J. *1032*
Washburn, E. W. *969*, *1125*
Wason, R. S. 515
Weber, R. H. *1169*
Weber, W. 155
Wedekind, E. 63, *750*, *1320*
Wegscheider, R. 224, 509, 560, 614, 652, 722, 772, *990*, *997*, *1468*
Weigel, O. *1035*
Weigert, F. 408, *1333*, *1339*, *1340*, *1347*, *1349*, *1350*, *1355*, *1356*
Weinhold, A. *810*, *872*
Wenzel, C. F. 445
Werchowsky, W. *1114*
Werner, A. *1395*, *1396*, *1404*, *1414*
Wesendonck, K. 331
Wheeler, R. V. 619, 623, 706
Whetham, W. C. D. 755, *1451*
Wiechert, E. 118
Wiedemann, G. *1176*, *1243*
Wien, W. *1267*
Wigand, A. *907*
Wijs, J. J. A. *972*
Wilderman, M. *1350*, *1360*
Wilhelmy, L. 454, 482
Will, W. *968*
Willstätter, R. 539, *1352*, *1353*
Wilsmore, N. T. M. *1105*, *1108*
Wilson, C. T. R. *1367*
Windelschmidt, A. *1242*
Winkelblech, K. *995*
Winkler, L. W. 308
Winther, Chr. *1343*, *1344*
Wippelmann, W. *1257*
Wislicenus, W. 538
Witt, O. N. 54
Wittorff, N. von 599
Wittwer, W. C. 455, *1335*
Witzmann, W. 604, 655
Wladimiroff, A. 242
Wöhler, L. 604, 654, 655, 676, 708
Wöhler, P. 676, 708
Wohl, A. 757, *1453*
Wood, J. K. 319
Wood, R. W. *1311*
Wrede, F. *871*
Wright, S. L. *1456*
Wroblewski, A. 301
Wrochem, J. von 371
Wüllner, A. 246
Würfel, W. 437
Wulf, Th. *1095*, *1191*, *1195*, *1196*
Wurtz, A. 563
Wyk, H. J. van 393.

Y.

Young, S. 160, 184.

Z.

Zaitschek, A. 695
Zavriew, D. 674
Zawadski, J. *1035*, *1039*, *1042*
Zawidzki, J. von 336, 345, 349, 350, 353
Ziegler, W. *1220*
Zimmermann, F. 619, 621, 703
Zincke, Th. 209, 541
Zsigmondy, R. 295, 296, 760,
Züblin, H. 552. [*1456*

Sachregister.

(Die Seitenzahlen des II. Bandes sind *kursiv* gedruckt.)

A.

Abnormitätsfaktor von Elektrolyten *975*
Abscheidungspotential *1177*
Abschirmung *1308*
Absolutes Maßsystem 155
Absolute Temperatur 27
Absorption der Gase und Dämpfe 314, 316
Absorptionsgesetz (Henry) 300
„ (Lambert-Beer) *1273*
Absorptionskoeffizient der β-Strahlung *131*
„ der Gase 299
„ , optischer *1275*
Absorptionsvermögen, optisches *1263*
Ackerboden, Humusgehalt 317
Adiabatischer Vorgang *809*
Adiabatische Volumänderung der Gase *849*
Adsorption in Lösungen 421
Äquivalent, elektrochemisches *1166*
Äquivalentgesetz, photochemisches *1327, 1329*
Äquivalent-Leitvermögen, elektrisches 125
Äthylschwefelsäure, Gleichgewicht 695
Affinität 445, *1393, 1394, 1441*
Affinitätskonstante von Elektrolyten *984*
Affinitätsmessung, Methoden *1420, 1431*
Affinität und Gleichgewicht *944*
Affinität, Zahlenwerte *1438*
Aggregatzustand 23
Akkumulatoren *1139*
Aktinochemie *1260*
Aktinometrie, photochemische *1341*
Aktivierung, elektrochemische *1127*
Aktivitätskoeffizient *1472*
Allotropie 73
Alpha-Strahlen *1312, 1366*
Alpha-Teilchen, Wegspur *1316, 1367*
Amalgame, Dampfdruck 254
Amalgamketten *1093*
Ammoniakate, thermische Dissoziation 679
Ammoniumsalze, thermische Dissoziation 646
Amorpher Zustand 367
Ampere-Manometer *1168*
Amphotere Elektrolyte *995*
Analyse, thermische 221, *1221*
Angström-Einheit *1262*
Anodenschlamm *1231*
Anomale Gefrierpunktserniedrigung 268, 271, 285
Anomalie der starken Elektrolyte *983, 1468*
Anregungsspannung *1311*
Anthracen-Pikrat, Gleichgewicht 698
Antipoden (optische), Löslichkeit 718
Arbeitsfähigkeit galvanischer Elemente *1063, 1426*
Arbeitsloser Vorgang *810*
Arsenwasserstoff, Zerfall 447
Assimilation *1351*
Asymmetrisches Kohlenstoffatom 58
Athermischer Vorgang *826*
Atombau *1406*
„ und Röntgenspektren *1304*
Atome der Elektrizität 117, 754, *1450*
Atomgewichte, Tabelle 18, *1398*
Atomgitter *1416*
Atomhypothese 21
Atommodelle *1292*
Atomrefraktion 55
Atomtheorie, neuere *1405*
Atomvolum-Kurve 85
Atomwärme krystallisierter Stoffe 87, *1430*
Atomzerfall *1365, 1368*
Atomzertrümmerung *1391*
Auer-Licht *1280*
Auflösungsgeschwindigkeit *1466*
Auftrieb beim Wägen in Luft 10
Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeiten 49
„ „ Gase 26
Ausnahmen (scheinbare) von den Lösungsgesetzen 280
Ausschütteln, Theorie 427
Autokatalyse 491
Avidität *1005*
Avogadrosche Hypothese 34.

B.

v. Babosches Gesetz 246
Badspannung *1173, 1212*
Balmainsche Masse *1362*
Balmersche Formel *1288*
Balmer-Serie *1287*
Bandenspektren *1281, 1290*
Bariumcarbonat ⇄ Bariumsulfat 720
Beckmann-Thermometer 258
Becquerel-Effekt *1360*
„ -Strahlung *1365*
Beersches Gesetz *1275*
Behaglichkeitsgrenzen (biologische) 474
Berthelotsche Bombe *874*
Berührungselektrizität, Theorie *1053*

Bestandteile (Phasenlehre) 542, 722
Beta-Strahlen *1312, 1366*
Beweglichkeit der Ionen 132
Bewegungsströme *1244*
Bildungswärme *877, 886*
Binnendruck (Oberflächendruck) 179
Blagdensche Gesetze 262
Blasenbildungsdruck 328
Bleioxyd-Salmiak-Gleichgewicht 709
Bodenkörper 373
Bodländersche Regel *980*
Bohrsche Zustände *1334*
Bologneser Leuchtstein *1362*
Boltzmannsche Entropiekonstante *1272*
Boylesches Gesetz 24
Brechungskoeffizient (-index) 54
Bremsstrahlung *1301*
Brennstoffelement *1480*
Brownsche Bewegung *1458*
Brückenschaltung (Widerstandsmessung) 122.

C.

Carbonate, thermische Dissoziation 675
Carborundum, „ „ 678
Calciumcarbid-Bildung, Gleichgewicht 708
Calciumcarbonat, thermische Dissoziation 668, 674, 727
Calorimetrie *870*
Charakteristische (Röntgen-)Strahlung *1301*
Chemie, Begriff 3
„ , Einteilung 6
Chemilumineszenz *1319*
Chemische Energie, Messung *869*
Chemische Konstanten *951, 1434, 1435*
Chemische Verbindungen, Nachweis in Lösung 586
Chemische Verwandtschaft 445
s. a. Affinität
Chemische Vorgänge *1363*
Chlorwasserstoff-Methyläther, Gleichgewicht 613
Chromophore Gruppen 54
Chromsäure, Gleichgewicht 610
Cinchoninsalze, Spaltungsgleichgewicht 700
Clausius-Clapeyronsche Gleichung *859, 1468*
Coehnsche Regel 297, *1244*
Coulometer *1167*
Curie (Einheit) *1374*.

D.

Daltons Teildruckgesetz 27, 748, *1444*
Dampf, Löslichkeit und Henrys Gesetz 313
„ unterkühlter 195
Dampfdruck dissoziierender Stoffe 646, *943*
„ kleinster Kryställchen 187
„ und Oberflächenkrümmung 180
„ von Flüssigkeiten 157
„ von Flüssigkeitsgemischen, Theorie 354, 361, 770, *1466*
„ von krystallisierten Hydraten 403, 404, 405, 414
„ von Lösungen 246
„ von polymorphen Stoffen 211
Dampfdruckerhöhung durch Pressung 182, 261
Dampfdruckerniedrigung 247
„ und Molenbruch 248
Dampfdruckkurven 158, *856*
Dampfdruckmessung 159
Daniell-Element, Energetik *1057*
Daniell-Ketten *1098*
Deakon-Gleichgewicht 688
Deckschichten *1097, 1233*
Dephlegmation 341
Depolarisation *1073*
Destillieraufsatz 342
Destillieren 185
Detonatoren 573
Diagramm *754*
Dialyse 287, 762, *1458*
Diaphragmenströme *1244*
Dichte von Flüssigkeiten 50
Dielektrizitätskonstante 135
Differential *763, 793, 796*
Differentialgleichung *798*
Differentialquotient *763, 792*
Differentiieren *764*
Diffusion in flüssigen Lösungen 232
„ „ Gasen 231
„ „ Krystallen 137
Diffusionsdruck 231, 233
Diffusionskoeffizient 244, 758, *1192, 1454*
Diffusionspotential *1146, 1149*
Dimorphie 73
Dispersitätsgrad 761, *1457*
Dissoziationsgleichgewicht (thermisch) 546, 552, 578, *936, 939, 940, 941*
Dissoziationsisotherme, Gleichung 549
Dissoziationskonstante von Elektrolyten *972*
„ bei Gasgleichgewichten 547
Dissoziationstemperatur, thermochemische Beziehungen *1437*
Dissoziierende Schmelzen 657
Dolomit 150
Doppelsalze 149, 711, 712, 717
Doppelschicht, elektrische *1102*
Doppelter Schmelzpunkt 210
Drehung der Polarisationsebene 56, 57, 83
Dreifacher Punkt 226
Dritter Hauptsatz der Thermodynamik *841, 842*
Drosselwirkung von Anoden *1235*
Dulong-Petitsches Gesetz 87
Dunkelgleichgewicht *1349*
Dunkelreaktionen *1325*
Durchlässigkeit für Ultrarot *1279*
„ „ Ultraviolett *1278*
Dynamisches Gleichgewicht 524.

E.

Edelgrad von Metallen *1079*
Eichlösungen für Leitfähigkeitsmessungen 125
Einlagerungsverbindungen *1404*
Eisen, Gleichgewicht mit Sauerstoff und Wasserstoff 702
Elektrische Leitfähigkeit krystallisierter Stoffe 91
„ „ , metallische 92, *1417*

Elektrische Leitfähigkeit von Flüssigkeiten 97, 114
" " von Gasen 47
" " von Lösungen, Messung 121
Elektrische Organe *1152*
Elektrizität, Wesen 116
Elektrizitätsverbindungen (= Ionen) *1161*
Elektroaffinität 118, *958*, *1117*
Elektroanalyse *1254*
Elektrochemische Theorien 446, *1162*
" Wertigkeit *1057*
Elektrochemisches Äquivalent *1166*
Elektrodenpotential und Stromdichte *1211*, *1217*
Elektrodenvorgänge, Trägheit *1218*
Elektrokapillarität *1102*, *1106*
Elektrolyse *1159*
" der Gase *1249*
" des Wassers *1204*
" , Grenzvorgänge *1252*
" nichtwässeriger Systeme *1245*
" , primäre und sekundäre Produkte *1206*
" starrer Systeme *1247*
" , Theorie *1160*
Elektrolyte 114
" , Ionisation der mehrzähligen *996*
Elektrolytische Dissoziation, neuere Theorie *1468*
" Leitung, Theorie 128
" " und Ohmsches Gesetz *1170*
" Oxydation und Reduktion *1252*
" Prozesse, Wärmetönung *1257*
" Trennungen *1202*
Elektromagnetische Strahlung *1260*, *1262*
Elektrometrische Titration *1157*
Elektronen 47, 117, 118
Elektronenemission bei chemischen Vorgängen *1364*
Elektroosmose *1243*
Elektrophorese *1244*
Elektrostenolyse *1245*
Elektrostriktion 104
Elemente 17
Emanation *1370*, *1380*, *1383*
Emissionsvermögen *1263*
Enantiotropie 210
Endliche Gleichung *799*
Endotherme Verbindungen *876*
Endothermischer Vorgang *826*
Energie 154, *750*, *803*
" , bedingt verwandelbare *814*
" , freie *814*, *832*
" , gebundene *829*
" , Gesetz der Erhaltung 156, *803*, *816*
" , Maßeinheiten *807*
" und Masse *1378*
Energieentwertung *829*
Energieformen 154, *750*
Energieinhalt *804*, *805*
Energieveredelung *829*
Entartung der Gase 751, *1434*, *1447*
Entglasung 202
Entmischung von Flüssigkeiten 329
Entropie *829*
Entropiekonstante (Boltzmann) *1272*
Erhaltung der Energie (Gesetz) 156, *816*
Erster Hauptsatz der Thermodynamik 156, *816*
Ester, Dissoziation 575
Estergleichgewicht 689
Esterspaltung (Katalyse) 455
Esterverseifung 456
Eutektisches Gemisch 389
Explosion 569
Explosionswärme *922*
Explosionswellen 572
Explosivstoffe 573, 574
Exotherme Verbindungen *876*
Exothermischer Vorgang *826*
Extinktionskoeffizient *1275*.

F.

F (elektrochemische Konstante) *1166*
Fällungswärme *912*
Fajanssche Regel *1387*
" Verschiebungssätze *1379*
Faktorengesetz (Ostwald) *989*
Falsches Gleichgewicht 525, 771, *1467*
Faltenpunktskurve 737
Faradaysches Gesetz *1165*, *1169*
Farbe von Lösungen 106
Farbigkeit *1274*
Feinstruktur von Spektrallinien *1309*
Fernewirkung (elektrochemische) *1067*
Flammenleitung 97, *1250*
Flammentemperatur *922*
Fließende Krystalle 753, *1449*
Flüssige Gemische, optisches Drehvermögen 109
" " , elektrische Leitfähigkeit 114
" " , innere Reibung 113
" " , Lichtbrechung 107
" " , Oberflächenspannung 113
" " , spezifische Wärme 112
" " , Wärmeausdehnung 105
" Krystalle 91, 152, 753, *1449*
Flüssigkeiten 48
" , Ausdehnungskoeffizient 49
" , Dampfdruck 157
" , Dichte 50
" , Drehung der Polarisationsebene 56, 57
" , elektrische Leitfähigkeit 67
" , innere Reibung 67
" , kinetische Theorie 174, 176
" , Kompressibilität 48
" , krystallinische 91
" , Lichtabsorption 52
" , Lichtbrechungsvermögen 54
" , Löslichkeit (gegenseitige) und Temperatur 320
" , Lösungen in Flüssigkeiten 318
" , molare Oberflächenenergie 66
" , Molvolum 51
" , Oberflächenspannung 65
" , spezifisches Volum 50

Flüssigkeiten, Überhitzung 195
„ , Verdampfung 156, 215
Flüssigkeitsgemische, Verdampfung 332, 335, 350, 355, *1466*
Flüssigkeitsketten *1146, 1149, 1151*
Fluoreszenz *1360*
Folgereaktionen (photochemische) *1325, 1338*
Formart 23
Formeln, chemische 19
Fraktionierte Destillation 335
Fraunhofersche Linien *1264, 1280, 1282*
Funktion, Begriff *752*
Funktionen, verkettete *771.*

G.

Galvanische Elemente mit nichtwässerigen Elektrolyten *1153*
Galvanische Elemente, Typen *1079, 1153*
Galvanismus *1052*
„ , Theorie *1075, 1078*
Galvanoplastik *1257*
Galvanostegie *1257*
Gamma-Strahlung *1262, 1302, 1366, 1377*
Gasadsorption, praktische Bedeutung 316
Gasdichtebestimmung 38, 748, *1444*
Gasdiffusion 231
Gase, Allgemeines 23
„ , Löslichkeit in Flüssigkeiten 299
„ , elektrische Leitfähigkeit 47
„ , Entartung *1434*
„ , kinetische Theorie 42, *1425*
„ , Molarwärme *1433*
„ , Molvolum 36
„ , spezifische Wärme 44, *1425*
„ , Verhalten gegen das Licht 45
„ , Volumgewicht und Molekulargewicht 34
Gasförmige Lösungen 230
Gasgemische 96
Gasgesetze 23
„ , Abweichungen realer Gase 28
Gasgleichgewichte bei hohen Temperaturen, Messung 567
Gasgleichgewichte, Einfluß von Beimischungen 551
Gasgleichung von van der Waals 30
Gashydrate, Gleichgewicht 682
Gasionen 120
Gaskeime, Größe und Wirksamkeit 329
Gasketten *1132*
Gaskonstante 166
Gaslöslichkeit 299
„ , Abweichungen vom Henryschen Gesetz 301
„ , Salzeinfluß 306
„ , Temperatureinfluß 304
Gaslösungen, Theorie 311
„ , Übersättigung 309
Gay-Lussacsches Gasreaktions-Gesetz 27
Gay-Lussac-Daltonsches Gesetz 25
Gefrierpunkt metallischer Lösungen 280
Gefrierpunktserniedrigung (von Lösungen) 262, 266, 268, 271, 273
Gefrierpunktserniedrigung, Theorie *860*
Gegenreaktion und Gleichgewicht 524
Geiger-Nuttallsche Regel *1375*
Gekrümmte Oberflächen, Dampfdruck 180
Gele 766, 768, *1462, 1464*
Gemenge 95
Gemische, Volumverhältnisse flüssiger 98
„ , konstant siedende 348, 351
„ , krystallisierte 136
Geschwindigkeitskonstante (chemische) 449
Geschwindigkeit nicht umkehrbarer Reaktionen, Temperatureinfluß 471
Geschwindigkeit umkehrbarer Reaktionen, Temperatureinfluß 535
Gesetz der Erhaltung der Energie 156, *803, 816*
Gesetz der Erhaltung der Masse 8, 748, *1444*
„ „ geraden Mittellinie 774, *1483*
„ „ konstanten Proportionen 12, 21
„ „ multiplen Proportionen 14, 21
„ vom kleinsten Zwang 214, 375, 382 542, *750*
„ von v. Babo 246
„ „ Beer *1275*
„ „ Blagden 262
„ „ Boyle 24
„ „ Dalton (Teildrucke) 27
„ „ Dulong und Petit 87, *1429*
„ „ Faraday *1165*
„ „ Gay-Lussac (Gasreaktionen) 27
„ „ Gay-Lussac und Dalton 25
„ „ v. Grotthuss-Draper *1326*
„ „ Henry (Gasabsorption) 300
„ „ „ , bezogen auf Dämpfe 313
„ „ Hess *881*
„ „ Joule *1057*
„ „ Kirchhoff (Dampfdruck) 193
„ „ „ (Strahlung) *1264*
„ „ Kohlrausch (Leitvermögen) 127
„ „ Lambert *1274*
„ „ Neumann-Regnault-Kopp 90
„ „ Ostwald (Faktorengesetz) *989*
„ „ Ramsay und Young 160
„ „ Stark-Einstein *1327*
Gesetzmäßigkeiten in optischen Spektren 46 *1281*
Gewichtsbestimmung 9
Gitterenergie *1416, 1417*
Gitterkonstante *1303*
Gitterpotential *1416*
Gittertheorie der Krystalle 82, *1303, 1415*
Gläser 202
Glatteis 208
Gleichgewicht (chemisches) 524, 594, *831, 945, 946*
„ , abgeleitetes 727
„ , Einfluß des Lösungsmittels 580
„ , einseitige Einstellung 771, *1467*
„ , elektrolytisches (Ionengleichgewicht) *957*
„ falsches 525, 771, *1467*
„ , heterogenes (Theorie) 668
„ , radioaktives *1373*
„ , räumliche Darstellung 730
„ , simultanes 728
„ und Affinität *944*
„ und E K galvanischer Elemente *1064*

Gleichgewicht, zusammengesetztes 727
„ zwischen Isomeren 545
Gleichgewichtskoeffizient = Gleichgewichtskonstante 525
Gleichgewichtstemperatur, Berechnung *865*
Gleichung von Clausius-Clapeyron *859*
„ „ Helmholtz *1060*
„ „ Moseley *1308*
„ „ Thomson *1056*
„ „ van der Waals 30, 174, 756,
Goldzahl von Kolloiden 768, *1464* [*1452*
Graphische Darstellung *753*
„ Interpolation *754*
Grauer Körper *1266*
Grenzfrequenz, photolytische *1329*
Grenzstrom *1192*
Grenzstromdichte *1214*
Grotthuss-Draper'sches Gesetz *1326*
Grotthuss'sche Konstante *1328*
Grotthuss-Schema 133, *1164*, *1477*
Güteverhältnis, photolytisches *1330*.

H.

Haber-Just-Effekt *1364*
Haftintensität *1178*
Halbdurchlässige Wand 232
Halb-elektrochemische Ketten *1480*
Halbierungsdicke bei β-Strahlen *1315*, *1367*
Halbierungszeit (Radioaktivität) *1372*
Hallwachs-Effekt *1357*
Heizwert *919*
Helmholtz'sche Gleichung *1060*
Henry'sches Absorptionsgesetz 300
Hess'sches Gesetz *831*
Heterogenes Gleichgewicht 543
„ „ , Theorie 668
„ „ und dritter Hauptsatz *953*
Heteropolare Bindung *1410*
Hochfrequenzspektren *1302*
Hochofengleichgewicht 703
Höhere Ableitungen *785*
Homöopolare Bindung *1411*
Homogenes Gleichgewicht 543
Humus im Ackerboden 317
Hydratationswärme *909*
„ der Ionen *1419*
Hydrate, Dissoziation der Schmelze 661
„ , Spaltungsgleichgewicht 584
Hydride, Dissoziation 678
Hydrolyse *1007*
Hydrolysengrad *1010*, *1013*
Hydrolyse von Salzen, Nachweis 523
Hydroxyde, thermische Dissoziation 679
Hypothesen 2, 20
Hypothese von Avogadro 34.

I.

Impfung beim Gefrierverfahren 279
Impulsmoment, Quantelung *1293*
Indikatoren *1015*
„ , Auswahl *1026*
„ , Empfindlichkeit *1020*
„ , Theorie *1015*, *1016*
„ , Umschlagsintervall *1021*
Induktionsperiode (Chlorknallgas) *1323*
Inkongruente Schmelzen 665 [*1449*
Innere Reibung der Flüssigkeiten 67, 753
„ „ von flüssigen Gemischen 113
Inneres Salz *995*
Integral, bestimmtes *777*
„ , mehrfaches *786*
„ , unbestimmtes *776*
Integralrechnung *775*
Integration, geometrische *781*
„ , mehrfache *786*
„ , „teilweise" *783*
Integrationskonstante *776*
Ionen (elektrolytische) 114
„ „ als Elektrizitätsverbindungen 115
„ , Beweglichkeit 132, *1450*
„ , Geschwindigkeit (absolute) *1451*
„ , Solvatation 583
„ , Wanderung 129
Ionengas *1418*
Ionengitter *1415*
Ionengleichgewichte, homogene *957*, *973*
„ , heterogene *1032*
„ , Meßmethoden *963*
Ionenladung, Wert *1169*
Ionenprodukt des Wassers *972*
Ionenspaltung, Energiewert *1439*
Ionentheorie (Arrhenius) *975*
Ionisationsarbeit *1420*, *1438*
Ionisationskonstante von Elektrolyten *972*
Ionisationsspannung *1311*
Ionisationswärme *918*
Iridiumoxyde, Gleichgewicht 604
Irreversibler Vorgang *811*
Isobare Atomarten *1318*
Isodimorphe Mischungsreihen, Volumverhältnisse 147
Isodimorphie 77
Isogonie 76
Isohydrie *998*
Isolierung, reaktionskinetische Methode 521
Isomere, Gleichgewicht 545
Isomerie *1413*
„ , Bedeutung für die Thermochemie *897*
Isomorphe Mischung 142
„ „ , Löslichkeit 436
„ „ , Teildampfdrucke 401
„ „ , Verdampfung 398
Isomorphe Stoffe, Molvolum 87
Isomorphie 75
„ und chemischer Verwandtschaftsgrad 78
Isosmotische (isotonische) Lösungen 238
Isothermen des Kohlendioxyds 171
Isothermer Vorgang *810*
Isotonie 238
Isotope, optische Spektren *1389*
„ , Röntgenspektren *1377*
Isotopie *1318*, *1365*, *1371*, *1378*
„ höheren Grades *1388*.

J.

Jodbromid, Gleichgewicht 617
Jodmonochlorid, Gleichgewicht 601

Jodstärke 419
Jodwasserstoff, thermische Dissoziation 560, *1436*
Joule-Thomsen-Effekt *841*
Joule-Wärme *1055, 1161.*

K.

Kältemischungen 396
Kalisalpeter, Gewinnung 719
Kalomel, Dampf 652
„ , Gleichgewicht 600
Kanalstrahlen *1251, 1312*
„ , Spektrographie *1316*
Kapillarelektrometer *1106*
Katalysatoren 486
„ , Einfluß auf die Reaktionsart 494
„ , photogene *1344*
„ , Verbrauch bei der Reaktion 499
Katalyse 483, 485, 487, 489, 490, 771, *1467*
„ durch mehrere Katalysatoren 493
„ „ Gegenwart von Lösungsmitteln 506
„ , Theorie 500, 507
„ , Vergiftung 491
Kataphorese *1244*
Kathodenstrahlen *1251, 1312*
Kernladungszahl *1308*
Kettenreaktion, photochemische *1333, 1342*
Kinetische Theorie der Flüssigkeiten 176, *1433*
„ „ „ Gase 42, 749, *1433, 1445*
„ „ „ heterogenen Gleichgewichte 668
„ „ „ Krystalle 185, *1429*
„ „ „ Oberflächenspannung 178
Kirchhoffsches Gesetz (Dampfdruck) 193
„ „ (Strahlung) *1264*
Klemmspannung *1057*
Kohleelement *1138*
Kohlendioxyd, Dissoziation 575
Kohlenstoffatom, asymmetrisches 58
Kohlenstoffbindungen, Thermochemie *898, 1442*
Kohlenstoff-Sauerstoff-Gleichgewicht 619
Kohlrauschs Gesetz 127
Kolloidchemie (Übersicht) 760, *1456*
Kolloide 286
„ , Diffusion 286, 294, 762, *1458*
„ , Elektrolytflockung 298, 767, *1463*
„ , Elektrophorese 297, 765, *1461*
„ , Farbe 765, *1461*
„ , Flockung (Koagulation) 766, *1462*
„ , Kolloidflockung 297, 767, *1463*
„ , osmotischer Druck 289, 763, *1459*
„ , Reaktionen 297
„ , Schutzwirkung 767, *1463*
„ , Solvatation 765, *1461*
„ , Teilchengröße 295, 762, *1458*
Kolloide Lösungen, Bildung 768, *1464*
„ „ , Gefrierpunkt 286, 289
„ „ , Siedepunkt 290
„ „ , Wesen 294
Kolloidteilchen, Zustand 770, *1466*
Kolorimetrie *1276*
Kompensationsverfahren (Poggendorff) *1157*
Komplexbildung und Atomistik *1088*
Komplexe Ionen *1044*
Komplexkonstante *1046, 1087*
Kompressibilität von Flüssigkeiten 48
Kongruente Schmelzen 665
Konjugation *901*
Konstant siedende Flüssigkeitsgemische 348, 351
Konstanz der Wärmesummen (Satz von Hess) *881*
Konzentrationen und Partialdrucke 626
Konzentrations-Doppelketten *1152*
Konzentrationsketten *1081, 1092*
Konzentrations-Polarisation *1175, 1186*
Koordinationszahl *1404*
Korpuskularstrahlung *1260, 1312*
„ , Ablenkung *1312*
„ , chemische Wirkungen *1389*
„ , Durchgang durch Materie *1314*
„ , Geschwindigkeit *1313*
„ , spektrale Zerlegung *1314*
Kosselsche Theorie *1410*
Kreisprozeß *815*
„ , isothermer *820*
„ nach Carnot-Clausius *851*
Kritische Daten 170
„ Erscheinungen 168
„ Kurve 737
„ Lösungstemperatur 320, 324
Krümmungscharakter (von Kurven) *790*
Krystalle 68
„ , Diffusionserscheinungen 137
„ , elektrische Leitfähigkeit 91, *959, 1248*
„ , kinetische Theorie 185, *1429*
„ , Molarwärme 90
„ , optisches Drehungsvermögen 83
„ , Schmelzen 187
„ , Schmelzpunkt 93
„ , spezifische Wärme 87
„ , Verdampfung 183
„ , Verdampfungswärme (Sublimationswärme) 190
„ , Volumverhältnisse 84
Krystallform, Einfluß der chemischen Zusammensetzung 70
„ , Einfluß von Lösungsgenossen 73
„ , Störungen 69
Krystallinische Flüssigkeiten 91, 753, *1449*
Krystallisation, Erzwingung 758, *1454*
Krystallisationsgeschwindigkeit 206
Krystallisierte Gemische 136
Krystallkeim 203
„ , örtliche Wirkung 203
„ , Wirksamkeitsgrenze 204
Krystallstruktur, Theorie 82, *1415*
„ und Röntgenoptik *1302*
Krystallwasser, Dampfdruck 403, 404, 405
Kryohydrat 390
Kundtsche Regel 107
Kupferchromit, Gleichgewicht 708.

L.

Lambertsches Gesetz *1274*
Latentes Bild *1354*
Laue-Diagramm *1302*
Lebensdauer, mittlere *1372*
Legierungen, anodisches Verhalten *1231*
„ , elektrolytische Bildung *1220*
„ , Konstitution 280, *1221*
„ , Potentiale *1097*, *1223*
Leitfähigkeit (elektrolytische) der Flüssigkeiten 67
Leitfähigkeit (elektrolytische) der Gase 47, *1249*
„ „ starrer Körper *959*
Leitfähigkeitsmaximum bei Elektrolyten *1031*
Leitung, metallische 92, *1417*
„ , unipolare *1236*
Leitvermögen (elektrolytisches) 125
„ „ nichtwässeriger Lösungen 134, *1049*, *1477*
Leitvermögen von Salzschmelzen *1246*
Leitvermögenskoeffizient *1471*
Leuchtorgane *1322*
Lichtabsorption der Flüssigkeiten 52
Lichtausbeute, spezifische *1330*
Lichtbrechung flüssiger Gemische 107
Lichtbrechungsvermögen der Flüssigkeiten 54
Lichtelektrischer Effekt *1357*
Lichtgeschwindigkeit *1261*
Lichtgleichgewicht *1347*
Lichtkatalyse *1343*
Lichtmenge *1328*
Lichtreaktionen, dynamische Typen *1335*
„ , Temperaturkoeffizient *1350*
Lindesche Maschine *841*
Linienspektren *1280*
Löslichkeit, chemische Einflüsse 379
„ dissoziierender Stoffe, Thermochemie *942*
„ , Einfluß von Druck und Pressung 381
„ , galvanische Messung *1089*
„ isomorpher Mischungen 436
„ krystallisierter Stoffe 369, 370
„ , Temperaturkoeffizient und Lösungswärme 375, *934*
„ und Korngröße 380
„ von Dämpfen in Flüssigkeiten, Temperatureinfluß 322
„ von Gasen 299
„ „ „ , Temperatureinfluß 304
„ „ Gasgemengen 308
„ , wahre und scheinbare 377
Löslichkeitsbeeinflussung 427, *1036*, *1475*
Löslichkeitserniedrigung 430
Löslichkeitskoeffizient von Gasen 299
Löslichkeitskurven 370, 372
Löslichkeitsprodukt *1034*, *1040*, *1476*
Lösungen 95, 230
„ , Dampfdruck 246
„ , Farbe 106
„ , flüssige 231
„ , gasförmige 230
„ , Gefrierpunktserniedrigung 262, 280
„ , kolloide 286, 765, *1461*
Lösungen, krystallisierte 136, 269
„ , übersättigte 383
„ von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten 318
„ „ Gasen in Flüssigkeiten 299
„ „ Krystallen in Flüssigkeiten 367
Lösungsdruck fester Stoffe 368
Lösungsgesetze, scheinbare Ausnahmen 280
Lösungsgleichgewicht, Thermochemie *934*
Lösungslinie, rückläufige 664
Lösungsmittel, katalytische Wirkungen 506
Lösungstension (elektrochemische) *1078*, *1107*
„ (von Flüssigkeiten) 324
Lösungswärme 375, 376, *860*, *911*
Lokalelement *1115*
Lumineszenz *1269*
Lumineszenzreaktionen *1320*, *1322*.

M.

Mahlersche Granate *874*
Manokryometer 395
Masse, Begriff und Einheit 9
„ , Erhaltungsgesetz 8
Masse-Ionen 119
Massenäquivalent der Energie *1378*
Massendefekt *1378*
Massenspektrograph *1317*
Massenwirkungsgesetz 483, 577, *1425*
Maximale Arbeit *818*
Maximalvalenz *1396*, *1397*
Mehrkörperproblem *1299*
Mercurifluorid, Gleichgewicht 701
Metallanoden, regulinische *1231*
„ und Ionenwertigkeit *1229*
„ , Verhalten *1227*
Metalle, Auflösung in Säuren *1112*
„ , Molekulargewicht gelöster 254, 280
Metallhydride, Dissoziation 678
Metallische Leitung der Elektrizität 92
Metallischer Zustand *1417*
Metall-Legierungen, elektrolytische Bildung *1220*, *1222*, *1223*
„ , galvanisches Verhalten *1097*
„ , Gefrierpunkt 280
„ , Konstitution 280, *1221*
Metallnebel, elektrolytische *1247*
Metallographie *1221*
Metalloxyde, Dissoziation 657, 676
Metallverbindungen, metallische *1226*
Metastabilität 386, 387
Methode der Isolierung (Reaktionskinetik) 521
Mikrowage 12, 748, *1444*
Mischkrystalle 82
„ , nichtisomorphe 138
„ , optisches Verhalten 140, 144
„ , physikalische Eigenschaften 143
„ , Resistenzgrenze *1232*
„ , Spannungserscheinungen 139
„ , Volumverhältnisse 145
Mischungscalorimeter *870*
Mischungswärme *912*
Mittlere Weglänge 186
Moduln der Dichte verdünnter Lösungen 103

Molekel 34
Molekularbau, Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit 509
Molekulardimension 179
Molekulare Dampfdruckerniedrigung 247
„ Gefrierpunktserniedrigung 265
„ Leitfähigkeit 125
„ Oberflächenenergie 66
„ Siedepunktserhöhung 257
„ Verdampfungswärme 164
Molekularer Brechungskoeffizient 753, *1449*
Molekulargewicht der Gase 34, 37
„ gelöster Metalle 254, 280
Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Druck 242
Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung 248, 252, 760, *1456*
Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung 275, 760, *1456*
Molekulargewichtsbestimmung aus der Löslichkeitsverminderung 435
Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung 258, 760, *1456*
Molekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten durch gemeinsame Destillation 334
Molekulargitter *1316*
Molekularrefraktion 55
Molekularverbindungen *1402*
Molekularvolum isomorpher Stoffe 87
Molekularwärme der Gase 749, *1433*, *1445*
„ „ Krystalle 90
Molenbruch 144, 249
Molvolum der Gase 36
„ flüssiger Stoffe 51
„ verdünnter Salzlösungen 102
„ von Säuren und Basen 105
Monotropie 210
Morphotropie 80
Moseleysche Gleichung *1308*.

N.

Nahrungsstoffe (Thermochemie) *923*
Natriumbicarbonat, thermische Dissoziation 680
Natriumchlorat, Umwandlungspunkt 726
Naturgesetze 2
Nebenvalenzen *1401*
Nernst-Stift (Glühkörper) 92, *1248*
Nervenreizung, Theorie *1243*
Neumann-Regnault-Koppsches Gesetz 90
Neutralisationswärme *916*, *992*
Neutralsalzwirkung 484, *968*, *1474*
Niederschlagsmembran 235
Nicht umkehrbare Reaktionen 446, 455, 461
Nichtwässerige Lösungen, Ionengleichgewicht *1049*
Nickelkohlenoxyd 638
Nomenklatur, elektrochemische *1160*
Normalelektroden *1104*
Normalelemente *1073*, *1100*
Normalgas 35
Normalpotential *1107*, *1123*, *1125*
Normal-Stromdichte *1255*
Normalvalenz *1401*.

O.

Oberflächenenergie, molekulare 66
Oberflächenspannung der Flüssigkeiten 65
„ flüssiger Gemische 113
„ „ kinetische Theorie 178
Opaleszenz bei Flüssigkeitsgemischen 330
Optische Aktivität von Flüssigkeiten 57
„ Antipoden, Löslichkeit 718
Optisches Drehungsvermögen flüssiger Gemische 109
Optisches Drehungsvermögen von Flüssigkeiten 57
Optisches Drehungsvermögen von Krystallen 83
Optisches Drehungsvermögen von Salzlösungen 111
Optisches Pyrometer *1270*
„ Spektrum *1279*
„ „ „, Entstehungsort *1311*
„ „ und Atombau *1291*
Ordnungszahl *1308*
Ordnung von Gleichgewichten 543
„ „ Reaktionen, Bestimmung 519
Osmose 232, 758, *1454*
Osmotische Konstante 241
„ Theorie des Galvanismus *1078*
Osmotischer Druck 232, 758, *1454*
„ „ und Dampfdruckerniedrigung 251, 759, *1455*
Osmotischer Druck und Gasdruck 242, 244
„ „ „ Gefrierpunktserniedrigung 273
Osmotischer Druck und Konzentration 236
„ „ „ molare Konzentration 241, 760, *1456*
Osmotischer Druck und Temperatur 237
Osmotischer Koeffizient *1470*
Ostwaldsches Faktorengesetz *899*
Ostwaldsches Verdünnungsgesetz *982*
Ostwald-Waldensche Regel *980*
Oxydations-Reduktions-Elektroden *1121*, *1124*
„ Ketten *1116*
Oxyde, thermische Dissoziation 654, 676.

P.

Palladiumwasserstoff 588
Partialdruck der Gase 27, 748, *1444*
Partialdruck und Konzentration 626
Partialvalenz *901*, *1396*
Passivität der Metalle *1237*
Peptisation *1463*
Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse *1242*
Periodisches System *1397*
Perpetuum mobile 156, *817*, *827*
Phasen (bei Gleichgewichten) 543
Phasengrenzkräfte, elektrische *1156*
Phasenlehre 221
Phasenoberfläche, Bedeutung für das Gleichgewicht 410, 668
Phasenregel 224, *834*
Phosphor, Gleichgewicht 559
Phosphoreszenz *1360*
Phosphorluft *1364*

Phosphorpentachlorid, Dissoziation 562
Photochemische Reaktionen, Systematik *1325*
„ Valenz *1328*
„ Wirkung, spezifische *1329*
Photographie *1324, 1353*
Photohaloide *1355*
Photoketten, galvanische *1359*
Photolumineszenz *1360*
Photolyse *1325*
Photolyt, Einfluß der Konzentration *1336*
Phototropie *1356*
Physik, Begriff 3
Planckſche Strahlungsgleichung *1271*
Planckſches Wirkungsquantum *1271*
Plasmolyse 240
Platinierungsflüssigkeit 123
Platznummer *1308*
Platzwechsel in Mischkrystallen *1222*
Plejade *1381, 1386*
Polarisation, chemische *1074, 1186, 1218*
„ , elektrolytische *1074, 1174, 1200*
„ , galvanische *1073, 1426*
Polarisationsebene, Drehung 56
Polarisationsstrom *1175*
Polymorphe Stoffe, Umwandlung 208
„ Umwandlung, Volumänderung 216
Polymorphie 73
„ , Umwandlungswärme 216
„ und Dampfdruck 211
Potential (chemisches) *1394*
„ (galvanisches) *1070*
„ „ , absolutes *1105*
„ „ , Messung *1101*
„ „ , Nullpunkt *1104*
„ „ , Zählung *1077*
„ (thermodynamisches) *833*
Potentialdifferenz *1078*
Potentialmessung bei Stromdurchgang *1220*
Potentialvermittler *1127*
Pressung, Wirkung auf den Dampfdruck 182
Primäreffekt, photolytischer *1328*
Primitivkrystall 388
Prinzip des beweglichen Gleichgewichts *750*
„ von Thomsen-Berthelot *836*
„ „ van't Hoff-Le Chatelier-Braun *750*
Pseudomonotropie 212
Pseudosäure 540, *993*
Pufferlösung *1003*
Pulvermethode der Röntgenoptik *1304*
Pyknometer 50
Pyrophor 318.

Q.

Quantenbahn *1293*
Quantentheorie *1271*
Quecksilber, elektrochemische Reinigung *1098*
Quecksilberfluorid, Gleichgewicht 701
Quecksilberherz *1107*
Quecksilberoxyd, thermische Dissoziation 654
Quecksilberselenid, Gleichgewicht mit Wasserstoff 697
Quellung von Gelen 768, *1464*

R.

Racemkörper, Spaltung 61, 719
Radioaktive Alkalimetalle *1388*
„ Gleichgewichte *1373*
„ Umwandlung, Besonderheiten 484, *1369*
Radiochemie *1363*
Radioelemente, Familien *1381*
„ , Trennung *1370*
„ und periodisches System *1378, 1387*
„ , Verzweigung der Stammbäume *1386*
Ramsay-Youngſches Gesetz 160
Raoultſcher Satz 247
Raumfigur (für Gleichgewichte) 731
Reaktionen, nicht umkehrbare 446, 455, 458, 461, 466
Reaktionen, umkehrbare 522, 524, 526, 529, 531, 534, 535
Reaktionsbeschleunigung durch Erwärmen 475
Reaktionsgeschwindigkeit 449
„ , Druckeinfluß 476
„ , Einfluß der Gefäßwandung 476
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfluß des Mediums 480
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfluß des Molekularbaues 509
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfluß von Fremdstoffen 479
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfluß von Lösungsgenossen 481
Reaktionsgeschwindigkeit, photochemische *1336*
Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatureinfluß 471
Reaktionsgesetz, allgemeines *750*
Reaktionsisochore *929*
Reaktionsisotherme *931, 1423*
Reaktionskinetik bei großem Überschuß eines Teilnehmers 462
Reaktionskinetik bei verschiedenen Ordnungen (Vergleich) 463
Reaktionsordnung, Bestimmung 519
„ und Reaktionsgleichung 514
Reaktionswärmen (verschiedene) *910*
Reaktionswiderstand 501
Reale Gase 28
Reduzierte Zustandsgleichung 756, *1452*
Refraktometrie 54
Regel von Bodländer *980*
„ „ Cailletet und Mathias 774, *1482*
„ „ Coehn 297, *1244*
„ „ Fajans *1387*
„ „ Geiger-Nuttall *1375*
„ „ Kundt 107
„ „ Luther *1130*
„ „ Ostwald-Walden *980*
„ „ Trouton 164, *857*
Reibung (innere) der Flüssigkeiten 67
Reichweite *1316, 1367*
Rektifikation 341

Relative Dampfdruckerniedrigung 247
Resistenzgrenze von Mischkrystallen *1232*
Resonanzstrahlung *1360*
Restaffinität *1396*
Reststrahlen *1279*
Reststrom *1189, 1192*
Reststromphänomen, Verzögerungserscheinungen *1194*
Retrograde Kondensation 737
„ Verdampfung 737
Reversibler Vorgang *810*
Reziproke Salzpaare 719
Röntgenoptik und Krystallstruktur *1302*
Röntgenserien *1304*
„ , Feinstruktur der Linien *1309*
Röntgenspektrum, Entstehungsort *1311*
„ und Atombau *1304*
Röntgenstrahlen *1262, 1299*
„ , Absorption *1309*
„ , Absorptionsgrenze *1310*
„ , Anregungsgrenze *1310*
„ , Härte *1300*
„ , Photolyse *1356*
„ und Atombau *1304*
Rotierende Krystalle *1107*
Rückläufige Lösungslinie 664
Rumfordscher Kunstgriff *872*
Rydberg-Ritzsche Konstante *1289, 1295, 1299.*

S.

Sättigungs-Polarisation *1176*
Sättigungsstrom (in Gasen) *1250*
Säure-Alkali-Kette *1086*
Säuren und Basen, Definition *1029*
Säurestufe *1003, 1087*
Salmiakdampf 651, 772, *1468*
Salzhydrate, Dissoziation der Schmelze 661
Salzlösungen, optisches Drehungsvermögen 111
Salzlösungen, Volumverhältnisse 99
„ (verdünnte), Lichtbrechungsvermögen 108
Salzpaare, reziproke 719
Satz von Raoult 247
Schallgeschwindigkeit 753, *1449*
Schichtdicke adsorbierter Gase 315
„ und elektromotorische Wirkung *1201*
Schlierenmethode (osmotisch) 243
Schmelzen, Dissoziation 657
„ der Krystalle 187
„ feinster Pulver 189
„ , kongruente und inkongruente 665
Schmelzflußelektrolyse *1246*
Schmelzpunkt 93, 192
„ , doppelter 210
„ , Druckeinfluß 190, *854*
„ von Elementen 93
Schmelzpunkte in homologen Reihen 94
Schmelzpunktserniedrigung, natürliche 660
Schmelzung unter der Lösung 393
Schmelzwärme 189, *844*
Schnellelektrolyse *1256*
Schutzkolloid 767, *1463*
Schwarzer Körper, Strahlung *1264*
Schwebemethode 84
Schwefel, Gleichgewicht mit Jod und Wasserstoff 707
Schwefelchlorür, Gleichgewicht 601
Schwere-Kette *1097*
Sedimentation 763, *1459*
Sehpurpur *1347*
Selbstkomplexbildung *1049*
Selbstumkehrung von Spektrallinien *1285*
Semipermeable Wand 232
Sensibilisation, photochemische *1340, 1344, 1346, 1355*
Serien (optische) *1286*
„ „ der Alkalimetalle *1287*
„ „ des Wasserstoffs *1287, 1289*
Seriengrenze *1286*
Serienlinien, Helligkeit *1297*
Serienterme *1296*
Sidot-Blende *1367*
Siedepunkt, Druckeinfluß *856*
Siedepunkt und chemische Zusammensetzung 161
Siedepunkte organischer Flüssigkeiten 162
Siedepunktserhöhung, molare *860*
„ von Lösungen 254
„ und Dampfdruckerniedrigung 255
Siedeverzug 200
Simultanpotential *1128*
Sole 765, *1461*
Solvatation von Ionen 583
Solvatbildung 582
Solvolyse *1479*
Spaltungsgrad von Elektrolyten (Allgemeines) *974*
Spaltungsgrad von Salzen *978*
Spannungsreihe, elektrochemische *1110*
„ nach Volta *1052*
Spektralanalyse 46, *1281*
Spektralfarben *1284*
Spektraltafel *1284*
Spektren, Gesetzmäßigkeiten 46, *1286*
Spektrum, kontinuierliches *1279*
„ , normales und prismatisches *1282*
Sperrwirkung, anodische *1235*
Spezifische Refraktion 55
Spezifisches Leitvermögen, elektrisches 122
„ Volum von Flüssigkeiten 50
Spezifische Wärme beim absoluten Nullpunkt *863* [*1445*
Spezifische Wärme der Gase 44, 749, *848*,
„ „ flüssiger Gemische 112
„ „ krystallisierter Stoffe 87
Spintheroskop *1367*
Spratzen des Silbers 678
Sprengstoffe 574
Stärke von Elektrolyten *972, 975, 982*
Stark-Effekt *1280*
Staubfiguren-Methode *1449*
Stefan-Boltzmannsches Strahlungsgesetz *1265*
Stereochemie *1414*
Stereoisomere, Gleichgewichte 725
Sterische Hinderung 511, 517
Stetigkeit und Unstetigkeit *773*

Stickstofftetroxyd, Gasgleichgewicht 547
Stickstofftrioxyd, Gleichgewicht 599
Stickstoffverbindungen, optisch aktive 63
Stoff 3, 5
Stokesscher Sprung *1311*
Strahlungsgesetz (Stefan-Bolzmann) *1265*
Strahlungsgleichung (Planck) *1271*
Strahlungs-Isochromaten *1268*
„ Isothermen *1268*
Streustrahlung *1301*
Stromausbeute, elektrolytische *1253*
Stromdichte *1186, 1212*
„ und Elektrodenpotential *1211, 1217*
Strom-Spannungs-Kurve *1172*
Sublimation 185
Sublimationswärme 190, *859*
Submikronen 764, *1460*
Symbole der Elemente 18
Synärese von Gelen 768, *1464.*

T.

Tautomerie 536, 537
„ bei anorganischen Verbindungen 541
„ bei krystallisierten Stoffen 539
Teildruck der Gase 748, *1444*
Teildruckgesetz von Dalton 27, 748, *1444*
Temperatur, absolute 27
„ , Einfluß auf chemische Reaktionen *924*
Temperatur, Einfluß auf die Art der Reaktion 500
Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 473
Ternäre Gleichgewichte, graphische Darstellung 742
Theorem von Nernst *837*
Theorie, Begriff 2
Theorie der Elektrolyse *1163, 1164*
„ „ Elektrolyte (neuere) *1468*
„ „ elektrolytischen Dissoziation *975*
„ „ „ Leitung 128
„ „ Krystallstruktur 82, *1303, 1415*
„ des Galvanismus *1075, 1078*
„ „ Verdampfens von Flüssigkeitsgemischen 354, 361, 770 *1466*
Theorie von Kossel *1410*
Theorien, elektrochemische 446, *1162*
Thermische Analyse 221, *1221*
Thermochemie von Elektrodenvorgängen *1158*
Thermochemische Bestimmungen (indirekte) *882*
Thermochemische Formeln *876*
Thermodynamik *815*
Thermodynamisches Potential *833*
Thermolumineszenz *1270*
Thermoneutralität der Salze *918, 992*
Thomsonsche Gleichung *1056*
Titrationskurve *1024*
Trijodid, Gleichgewicht 696, 697, 711
Tripelpunkt 226
Tropfelektrode *1104*
Troutonsche Regel 164
Turgor 239
Tyndall-Phänomen 764, *1460*

U.

Übereinstimmende Zustände 756, *1452*
Überführungszahl 132
Überhitzung von Flüssigkeiten 195, 198
Übersättigte Lösung 383
„ „ , Beständigkeit 385
„ „ , Krystallisation 384
Übersättigung von Gaslösungen 329
Überschreitungserscheinungen 199, 213, 330
Überspannung *1113, 1181, 1195, 1197, 1198, 1219*
Überzüge, schützende auf der Anode *1233*
Ultrachemie *1364*
Ultrachemische Reaktionen *1369*
Ultrafilter 762, *1458*
Ultramikroskop 295, 764, *1460*
Umkehrbare Elektroden *1082, 1085, 1090*
Umkehrbare Reaktionen 522, 524, 526, 529, 531, 534, 535
Umwandlung der Stoffe 153
Umwandlungselement (galvanisches) *1091, 1095, 1101*
Umwandlungspunkt 210
„ , Druckeinfluß 214, 226
„ , galvanische Bestimmung *1091*
Umwandlungstemperatur, Bestimmung 218
Umwandlungswärme 216, *903*
„ , Temperaturabhängigkeit *846*
Unipolare Leitung *1236*
Unterkühlter Dampf 195
Unterkühlte Schmelze 200
Unterkühlung von Dämpfen, Auslösung 196, 197
„ und Dampfdruck 193
Unterordnungen von Gleichgewichten 543.

V.

Valenz *1395*
Valenzbeanspruchung *1396*
Valenzelektronen *1363, 1406*
Valenzfeld *1396*
Valenzkraft, gerichtete *1413, 1414*
Valenzstufen-Regel *1129*
Valenzzahl *1395, 1397*
Valenzzersplitterung *1396* [*1457*
van der Waalssche Gleichung 30, 174, 761,
Ventilzelle *1236*
Verbindung, Bestimmung im Dampfe bei Dissoziation 642
Verbindungen in Lösung 586
Verbindungsgewicht 12, 16
Verbrennungswärme *891*
Verdampfung isomorpher Mischungen 398
„ von Flüssigkeiten 156
„ „ „ in verdichteten Gasen 215
„ „ Flüssigkeitsgemischen 332, 335, 350, 355, 770, *1466*
„ „ Krystallen 183
Verdampfungsgleichgewicht *933*
Verdampfungswärme der Flüssigkeiten 163

Verdampfungswärme der Krystalle (Sublimationswärme) 190
„ , Temperaturabhängigkeit *846*
Verdünnte Lösungen, Molvolume 102
Verdünnungsgesetz (Ostwald) *982*
Verdünnungsregel (Ostwald-Walden) *980*
Verdünnungswärme *914*
Verschiebungsgesetz (Wien) *1267*
Verschiebungssätze (Fajans) *1379*
Verstäubung 403
Verteilungssatz 309, 416, 422, 555, 593
Verwitterung 403
Verzögerung von Elektrodenvorgängen *1218*
„ „ Folgereaktionen (photochemische) *1338*
Vierfacher Punkt 396, 682
Viskosität 753, *1449*
Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren *1004*
Voltaketten *1114*
Voltameter *1167*
Voltasche Säule *1053*
Volumänderung bei polymorpher Umwandlung 216
Volumgewicht von Flüssigkeiten 50
Volumverhältnisse von flüssigen Gemischen 98
Volumverhältnisse von krystallisierten Stoffen 84.

W.

Wägen 9
Wägung, Reduktion auf das Vakuum 11
Wärme, Umwandlung in chemische Energie *926*.
Wärmeausdehnung flüssiger Gemische 105
Wärmekapazität, thermodynamische Bedeutung *842*
Wärmetönung *875*
„ elektrolytischer Prozesse *1257*
Wärmetod *831*
Wärmetransport, Arbeitsfähigkeit *821*
Wanderung der Ionen 129
Wandreaktion 477
Wasser, anodischer Zersetzungspunkt *1210*
„ , Elektrolyse *1204*
„ , Ionengleichgewicht *971*
Wasserdampf, Dissoziation 564
Wassergas, Gleichgewicht 683
Wasserstoff, elektrolytischer in Metallen *1223*
Wasserzersetzung, primäre elektrolytische *1207*
Wechselstromelektrolyse *1239*
„ , asymmetrische *1241*
Wechselstrommethode (Widerstandsmessung) 122
Weglänge, mittlere 186
Wellenzahl *1289*
Wertigkeit der Ionen, galvanische Bestimmung *1092*
Wertigkeit, elektrochemische *1057*
„ , photochemische *1328*
Westphalsche Wage 51
Wheatstonesche Brücke 122
Widerstandsgefäß 123
Wiensches Verschiebungsgesetz *1267*
Wirkungsquantum (Plancksches) *1271*
Wolkenbruch 198.

Z.

Zeeman-Effekt *1280*
Zeolithe 412
Zerfallskonstante (Radioaktivität) *1372*
Zersetzungsspannung *1173*
„ und Löslichkeit *1183*
Zinnpest 213
Zuckerinversion 454
„ , Katalyse durch Säuren 483
Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten 48
Zustandsgleichung, reduzierte 756, *1452*
„ von Berthelot 757, *1453*
„ „ Wohl 757, *1453*
Zweikörpersystem *1298*
Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik *820*
Zwischenreaktionen bei Katalysen 502
Zwitterion *995*.