8. *Über die Grundlage der Lösungstheorie;* *von Mathias Cantor.*

Die neueren Untersuchungen über die Eigenschaften der Lösungen wurden zunächst durch die Ideen geleitet, welche van't Hoff und Arrhenius von dem Zustande, in welchem sich gelöste Stoffe befinden, entwickelt haben. Diese Ideen erwiesen sich in der Tat ungemein fruchtbar und es ist mit ihrer Hülfe gelungen, Erscheinungen der verschiedensten Art miteinander in Beziehung zu bringen. Die Grundlage für diese erfolgreichen Arbeiten bildete die Analogie, welche zwischen dem idealen Gaszustande und dem Zustande in verdünnter Lösung nach van't Hoffs Auffassung bestand. Es entsprach einem Bedürfnis, die Theorie der Lösung auf einer exakteren Basis zu entwickeln. Durch die Untersuchungen des Hrn. Planck ¹⁾, welche jene Analogie nicht voraussetzten und ausser den Sätzen der Thermodynamik nur einen allgemeinen Erfahrungssatz zu beutzen schienen, sollte diesem Bedürfnis entsprochen werden. In der Tat wurden sie ohne Widerspruch als sicheres Fundament der Lösungstheorie angenommen und vielfach benutzt. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß sie von einer Voraussetzung ausgehen, welche weder theoretisch noch durch direkte Erfahrung begründet, sondern rein hypothetisch ist, und daß sie daher den vermeinten Vorzug nicht besitzen. Den Ausgangspunkt für die Untersuchungen des Hrn. Planck bildet seine Berechnung der Entropie einer verdünnten Lösung. Bezeichnet S dieselbe, so ist

$$S = n(s + N) + n_1(s_1 + N_1) \dots$$

Es bezeichnen hier die n die Anzahl der Moleküle der in der Lösung angenommenen Bestandteile.

Die s sind Funktionen von Temperatur und Druck, aber unabhängig von den n , während die N nur von den n abhängig, von Temperatur und Druck aber unabhängig sind. —

¹⁾ M. Planck, Wied. Ann. **32.** p. 485. 1897; Vorles. über Thermodynamik p. 210. 1897.

Um die Größen N zu berechnen wird vorausgesetzt, daß durch Änderung von Temperatur und Druck bei ungeänderten Molekülzahlen, also bei ungeänderter Molekularzusammensetzung, das flüssige System in den Zustand eines idealen Gasgemenges gebracht werden könnte. Es wird darauf hingewiesen, daß diese Vergasung nur „im idealen Sinne“ ausführbar zu sein braucht, und daß es für die theoretische Benutzung dieses Prozesses nicht erforderlich, daß der angenommene Zustand stabil sei. Dies ist gewiß zuzugeben — aber es müßte nachgewiesen werden, daß er einen überhaupt *möglichen* Zustand des Stoffs darstellt, daß er wenigstens als augenblicklicher Bewegungszustand möglich sei. Hierfür ist aber nie ein theoretischer Beweis erbracht worden und die direkte Erfahrung berechtigt durchaus nicht zu einer solchen Annahme. —

Als Bestandteile von Lösungen werden Atomgruppen angenommen, für deren Existenz in einem anderen als dem gelösten Zustande keinerlei Erfahrung vorhanden ist. Die Annahme solcher Gruppen kann durch das Verhalten dieser Lösungen gerechtfertigt sein, ist aber lediglich ein Ausdruck eben der Erfahrungen, welche sich auf den gelösten Zustand beziehen. Deswegen beschränkt sich diese erfahrungsmäßige Begründung auch *ausschließlich auf den gelösten Zustand*, während die weitere Annahme, wonach jene Atomgruppen fähig wären auch den gasförmigen Zustand anzunehmen, durch keine Erfahrung begründet ist.

Gerade diese Annahme aber liegt dem idealen Prozesse des Hrn. Planck zu Grunde. Bei der Vergasung einer verdünnten Lösung müßten die Bestandteile derselben die Atomgruppierungen, welche sie in der Lösung besitzen, oder richtiger, welche ihnen in der Lösung zugeschrieben werden, bis zur Überführung in den Zustand eines idealen Gases beibehalten und erst dann dürfte die Umlagerung zu jenen Gruppen erfolgen, welche wir ihnen, als Folge unserer auf den Gaszustand bezüglichen Erfahrungen, in diesem Zustande beilegen. Daß eine solche Annahme weit davon entfernt eine allgemeine Erfahrung zum Ausdruck zu bringen, vielmehr *gänzlich hypothetisch* ist, dürfte doch wohl einleuchtend genug sein, um ein Eingehen auf übrigens naheliegende Beispiele überflüssig zu machen. Mit demselben, vielleicht mit größerem Rechte, könnte die gerade

entgegengesetzte Voraussetzung gemacht werden: Ein bestimmter Aggregat(Lösungs-)Zustand ist eine *notwendige Bedingung* für das Vorhandensein bestimmter Atomgruppen, das Aufhören dieses Zustandes bedeutet implizit die Umlagerung jener Gruppen; den Aggregatzustand ändern und die Molekularstruktur erhalten zu wollen, hieße begrifflich sich Widersprechendes realisieren wollen.

Wenn Hr. Planck meint ¹⁾, daß er neben den Sätzen der Thermodynamik nur den allgemeinen Erfahrungssatz benutzt, daß alle Substanzen durch genügende Temperaturerhöhung und Druckerniedrigung sich in den Gaszustand bringen lassen, so liegt wohl ein Irrtum vor. Denn die Vergasbarkeit jeder Substanz als Ergebnis einer allgemeinen Erfahrung besagt bloß, daß sich immer gasförmige Systeme von derselben *empirischen* Zusammensetzung wie gegebene flüssige oder feste herstellen lassen. In welcher Weise aber bei einer solchen Verwandlung die Atomgruppierungen erhalten, bez. verändert werden, darüber läßt sich erfahrungsmäßig nichts Allgemeines aussagen. Die Annahme, daß ein flüssiges System in ein gasförmiges verwandelt werden und *auch nur vorübergehend* seine Molekularstruktur erhalten könnte, hat keinerlei erfahrungsmäßige Begründung, sie ist eine bloße und nicht einmal eine wahrscheinliche Hypothese.

Auf dieser Hypothese beruhen aber die Rechnungen des Hrn. Planck. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind demnach gleichfalls hypothetisch und der Umstand, daß im übrigen nur die wohlbegründeten Sätze der Thermodynamik zur Anwendung gelangen, vermag ihnen keinen höheren Grad von Sicherheit zu verleihen.

Hr. Jahn ²⁾ hat jüngst eine Erweiterung der Theorie der verdünnten Lösungen versucht, aber auch sein Ansatz geht von der Grundlage aus, welche Hr. Planck gegeben hat, und es gilt sonach auch für diese erweiterte Theorie das oben Ausgeführte.

Den Anlaß zu dieser Erweiterung boten die sehr sorgfältigen Messungen, welche Hr. Jahn an Konzentrationselementen ausgeführt hat, und welche mit den seither entwickelten Formeln

1) M. Planck, Wied. Ann. **32**. p. 500. 1887.

2) H. Jahn, Zeitsch. f. phys. Chem. **41**. p. 257. 1902.

nicht in Übereinstimmung standen. Für die theoretische Verwertung solcher Messungen wäre es vielleicht zweckmäßig statt der Konzentrationselemente die von Helmholtz angegebene Gegenschaltung von Elementen mit verschiedenen konzentrierten Lösungen zu untersuchen. Dadurch würden die auf das Gleichgewicht in Lösungen bezüglichen Fragen unabhängig von den Überführungszahlen beurteilt werden können, welche sich auf einen Bewegungszustand ¹⁾ beziehen und deren Veränderlichkeit mit der Konzentration eine schwer zu übersehende Komplikation unnötig herbeiführt. Im übrigen gelangt die Theorie des Hrn. Jahn ²⁾ zu Ausdrücken, welche, wie er selbst angibt, einen exakten Vergleich mit Beobachtungen gar nicht gestatten.

Die bisherige Behandlung hat hiernach selbst für sehr verdünnte Lösungen zu *keinem* befriedigendem Ergebnis geführt, Lösungen von höherer Konzentration aber wurden von der Betrachtung gänzlich ausgeschlossen.

Es dürfte unter diesen Umständen von Interesse sein zu zeigen, daß gerade für Lösungen von höherem Gehalt eine Theorie gänzlich frei von Hypothesen entwickelt werden kann.

Den Ausgangspunkt derselben bildet die Festsetzung der Veränderlichen, durch welche der Zustand der Lösung bestimmt werden kann. Man hat als solche bisher *die Mengen der in der Lösung enthaltenen* Bestandteile gewählt, diese sind aber im allgemeinen gar nicht bestimmbar und so wird durch diese Wahl sofort ein hypothetisches Element eingeführt. Im Gegensatz hierzu soll der Zustand der Lösung nur durch Größen beschrieben werden, welche eine direkte experimentelle Bestimmung gestatten. Es werde als Mischung definiert eine homogene Phase, welche durch Mischen verschiedener Stoffe — der Komponenten — entstanden ist und deren sämtliche Eigenschaften, abgesehen von Form und Menge im Gleichgewichte, eindeutige und stetige Funktionen der Mengenverhältnisse der Komponenten sind. *Die direkt meßbaren Mengen der Komponenten* x, y, z werden als unabhängige Veränderliche festgesetzt.

Aus der Definition folgt, daß durch diese Veränderlichen der Zustand der Lösung eindeutig bestimmt ist und daß jede

1) Vgl. M. Planck, Zeitsch. für phys. Chem. 41. p. 222. 1902.

2) l. c. p. 288.

von Menge und Form unabhängige Eigenschaft eine homogene Funktion 0^{ter} Ordnung der Veränderlichen ist. Unter den so definierten Begriff der Mischung werden die nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch als Lösungen und homogene Gemenge bezeichneten Phasen subsumiert. Sie sind leicht charakterisierbar. Es gilt für jede Eigenschaft e einer Mischung die Gleichung

$$0 = x \frac{\partial e}{\partial x} + y \frac{\partial e}{\partial y} + z \frac{\partial e}{\partial z} + \dots$$

Für die homogenen Gemenge ist e eine linear gebrochene Funktion.

Es soll nun sogleich ein ganz spezieller Fall behandelt werden, eine flüssige Lösung, deren Komponenten eine Flüssigkeit — das Lösungsmittel (Wasser) — und ein fester Stoff — das Salz — seien. Von diesen Lösungen ist erfahrungsmäßig bekannt, daß sie bei bestimmten Temperaturen mit festen Phasen derselben Komponenten — Hydraten — koexistieren. Die Hydrate haben im allgemeinen eine von der koexistenten Lösung verschiedene Zusammensetzung, nur das der kryohydratischen Temperatur entsprechende — das Kryohydrat — ist mit der koexistenten Lösung gleich zusammengesetzt. Lösungen mit höherem Salzgehalt als das Kryohydrat sollen konzentriert, mit geringerem verdünnt heißen.

Hierbei soll indes bemerkt werden, daß die so definierten konzentrierten Lösungen nicht notwendig salzreich sein müssen, vielmehr können bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels im allgemeinen auch sehr salzarme Lösungen „konzentriert“ sein.

Das Folgende bezieht sich nun auf derartige konzentrierte Lösungen. Von den mit solchen Lösungen verschiedenen Gehaltes koexistenten Hydraten ist erfahrungsmäßig festgestellt, daß die Dampfspannung des Lösungsmittels über denselben sich sprungweise ändert, sodaß bei *konstanter* Dampfspannung einem wasserreicheren Hydrat Wasser entzogen werden kann, wobei es in das nächst wasserärmere übergeht. Hydratstufen, welche in dieser Beziehung zueinander stehen, sollen *benachbart* genannt werden.

Es sei nun U und F die gesamte und die freie Energie einer konzentrierten Lösung, welche bei der Temperatur θ mit einem Hydrat koexistiere, das in 1 Gramm α g Salz und β g

Lösungsmittel enthält. *Dieses Hydrat* und das *Lösungsmittel* seien die Komponenten der Lösung und diese sei entstanden durch Mischen von z g des Hydrats mit y g Lösungsmittel. Diese z , y und die absolute Temperatur ϑ , bei welcher die Lösung sich befindet, bestimmen ihren Zustand, wenn von den Einflüssen des Druckes und anderen äußeren Kräften abgesehen wird. Es bezeichnen ferner ξ und φ die Gesamt- und freie Energie von 1 g des Hydrats, η und ψ die Gesamt- und freie Energie von 1 g des Lösungsmittels, s die spezifische Wärme des Hydrats, σ die spezifische Wärme der Lösung, λ sei die Lösungswärme des Hydrats in der Lösung, d. h. die Wärmetönung beim Auflösen von 1 g des Hydrats in einer beliebig großen Menge der Lösung, f die isotherme und reversible Arbeit, welche bei diesem Vorgang geleistet werden kann.

Es ist dann:

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \xi - \lambda,$$

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \varphi - f,$$

$$\lambda = l + (s - \sigma) \vartheta,$$

wo l und σ von der Konzentration $h = z/y$ abhängen.

Es ist ferner:

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial F}{\partial z} - \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{\partial F}{\partial z},$$

also

$$\xi - \lambda = \varphi - \vartheta \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} - f + \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta}.$$

Da nun

$$\xi = \varphi - \vartheta \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta}$$

so ist

$$\lambda = f - \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta},$$

woraus folgt:

$$\frac{l}{\vartheta} - (s - \sigma) \log \vartheta = \frac{f}{\vartheta} + \Phi(h).$$

Für $\vartheta = \theta$ wird $f = 0$ und somit

$$f = l \left(1 - \frac{\vartheta}{\theta} \right) - (s - \sigma) \vartheta \log \frac{\vartheta}{\theta}$$

und

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \varphi - l \left(1 - \frac{\vartheta}{\theta} \right) + (s - \sigma) \vartheta \log \frac{\vartheta}{\theta}.$$

Diese Gleichung gestattet eine ziemliche Anwendung, z. B. kann aus ihr für Lösungen, welche den einfachen Gesetzen des osmotischen Druckes folgen, das Gesetz abgeleitet werden, nach welchem die *Konzentration gesättigter Lösungen sich mit der Temperatur ändert*.

Zunächst soll dieselbe benutzt werden, um die elektromotorische Kraft zweier gegengeschalteter Elemente nach dem Typus des Kalomelelementes zu berechnen. Die Lösungen in den beiden Elementen seien im Sinne der oben gegebenen Definition konzentriert und durch die Indizes 1, 2 sollen alle Größen, welche sich auf sie beziehen, gekennzeichnet werden.

Ist E die elektromotorische Kraft in Volt, A das elektrochemische Äquivalent des gelösten Salzes, x die Menge des wasserfreien Salzes, mit welcher die Lösung hergestellt werden kann, und wird Wärme und Arbeit in Voltcoulomb ausgedrückt, so ist:

$$E = A \left[\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{h_1} - \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{h_2} \right].$$

Nun ist

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \alpha \frac{\partial F}{\partial x} + \beta \frac{\partial F}{\partial y} \quad \text{und} \quad \frac{\partial F}{\partial y} = \psi - r \vartheta \log \frac{p_0}{p},$$

wenn p_0 die Tension des Dampfes über dem reinen Lösungsmittel, p über der Lösung und r die Konstante des Dampfes bedeuten und auf diesen die Gasgesetze angewendet werden können.

Es ist sonach

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{1}{\alpha} \left[\frac{\partial F}{\partial x} - \beta \psi + \beta r \vartheta \log \frac{p_0}{p} \right]$$

und

$$\begin{aligned} \frac{E}{A} &= \frac{\varphi_1 - \beta_1 \psi}{\alpha_1} - \frac{\varphi_2 - \beta_2 \psi}{\alpha_2} + r \vartheta \left(\frac{\beta_1}{\alpha_1} \log \frac{p_0}{p_1} - \frac{\beta_2}{\alpha_2} \log \frac{p_0}{p} \right) \\ &\quad - \frac{l_1}{\alpha_1} \left(1 - \frac{\vartheta}{\theta_1} \right) + \frac{l_2}{\alpha_2} \left(1 - \frac{\vartheta}{\theta_2} \right) + \frac{s_1 - s_1}{\alpha_1} \vartheta \log \frac{\vartheta}{\theta_1} \\ &\quad - \frac{s_2 - s_2}{\alpha_2} \vartheta \log \frac{\vartheta}{\theta_2}. \end{aligned}$$

Wenn die beiden Hydrate benachbart sind und P den Dampfdruck des Lösungsmittels bei ihrer Umwandlung bezeichnet, so ist:

$$\frac{\varphi_1}{\alpha_1} = \frac{\varphi_2}{\alpha_2} - \left(\frac{\beta_2}{\alpha_2} - \frac{\beta_1}{\alpha_1} \right) \left(\psi - r \vartheta \log \frac{p_0}{P} \right)$$

und

$$\Delta = \frac{\varphi_1 - \beta_1 \psi}{\alpha_1} - \frac{\varphi_2 - \beta_2 \psi}{\alpha_2} = \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{\beta_1}{\alpha_1} \right) r \vartheta \log \frac{p_0}{P}.$$

Sind die Hydrate nicht benachbart, sondern Zwischenstufen mit den Umwandlungsdrucken P' P'' vorhanden, so wird

$$\Delta = \left(\frac{\beta_2}{\alpha_2} - \frac{\beta'}{\alpha'} \right) r \vartheta \log \frac{p_0}{P} + \left(\frac{\beta'}{\alpha'} - \frac{\beta''}{\alpha''} \right) r \vartheta \log \frac{p_0}{P'} + \dots$$

Indes dürfte, nach den Löslichkeitskurven zu schließen, dies nur bei wenigen Salzen auftreten, viel häufiger der weit einfachere Fall, daß beide Lösungen mit demselben Hydrat coexistieren.

Für benachbarte Hydrate wird

$$\frac{E}{\alpha A} = \frac{l_2}{\alpha_2} - \frac{l_1}{\alpha_1} - \vartheta \left\{ \frac{l_2}{\alpha_2 \theta_2} - \frac{l_1}{\alpha_1 \theta_1} + \log \left(\frac{P}{p_2} \right)^{\frac{r \beta_2}{\alpha_2}} \left(\frac{p_1}{P} \right)^{\frac{r \beta_1}{\alpha_1}} \left(\frac{\vartheta}{\theta_2} \right)^{\frac{s_2 - \sigma_2}{\alpha_2}} \left(\frac{\theta_1}{\vartheta} \right)^{\frac{s_1 - \sigma_1}{\alpha_1}} \right\}.$$

Koexistieren die beiden Lösungen mit demselben Hydrat, so wird

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha,$$

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta,$$

$$\frac{E}{\alpha A} = l_2 - l_1 - \vartheta \left\{ \frac{l_2}{\theta_2} - \frac{l_1}{\theta_1} + \log \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{r \beta} \left(\frac{\vartheta}{\theta_2} \right)^{s_1 - \sigma_2} \left(\frac{\theta_1}{\vartheta} \right)^{s_1 - \sigma_1} \right\}.$$

Koexistiert wasserfreies Salz, so wird $\alpha = 1$, $\beta = 0$. Sind die Überföhrungszahlen für die benutzten Konzentrationen konstant, so erhält man durch Multiplikation mit der Überföhrungszahl des Anions bez. des Kations die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten erster und zweiter Art.

In diesen Gleichungen kommen nur Größen vor, welche alle unmittelbar gemessen werden können. Sie gestatten also einen beliebig genauen Vergleich mit Beobachtungen und setzen nicht wie die von Helmholtz gegebenen voraus, daß die funktionelle Abhängigkeit des Dampfdruckes von Konzentration bekannt sei, vielmehr sind bloß Messungen an den untersuchten Lösungen selbst erforderlich.

Über die „Konstitution der Lösungen“ geben sie freilich gar keine Aufschlüsse. Wohl aber tritt der Einfluß der *Konstitution* da auf, wo er eine experimentelle Untersuchung zuläßt, in der *Konstitution der Hydrate* und deren Einfluß auf die Löslichkeit.

Diese Erscheinungen dürften wohl auch für jede Theorie der Lösung, welche mit der Erfahrung übereinstimmen soll, fundamental sein.

Straßburg, Physik. Inst., Oktober 1902.

(Eingegangen 25. Oktober 1902.)