VIII. *Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen; von Max Planck.*

Wie ich in einer kürzlich erschienenen Abhandlung nachgewiesen habe¹⁾, befinden sich die Hauptsätze der Wärmetheorie nur dann im Einklange mit den beim Gefrieren oder Verdampfen verdünnter Lösungen beobachteten Erscheinungen, wenn die Molecüle der gelösten Stoffe theilweise oder vollständig chemisch verändert gedacht werden, und zwar hat sich gezeigt, dass der von van't Hoff²⁾ in seiner Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände für eine verdünnte Lösung eingeführte Zahlencoefficient i direct als das Maass der chemischen Zersetzung des gelösten Stoffes anzusehen ist, nämlich als das Verhältniss der wirklichen Molecülzahl zu derjenigen Molecülzahl, welche der normalen Beschaffenheit aller Molecüle entsprechen würde. Ist also z. B. i eine ganze Zahl, so hat sich jedes Molecül vollständig in i Molecüle gespalten.

Inzwischen ist von S. Arrhenius³⁾ ein Aufsatz über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe erschienen, in welchem der Verfasser ganz denselben Gedanken ausspricht und für eine Reihe von wässerigen Lösungen nach verschiedenen Richtungen durchführt. Wenn nun auch die Grundlage seiner Ausführungen: die durchgreifende Analogie, die er für das Verhalten des osmotischen Druckes in verdünnten Lösungen mit dem des Druckes vollkommener Gase festsetzt, wohl noch nicht den Rang eines vollgültigen Beweises beanspruchen dürfte, so scheint mir doch der Umstand, dass ganz unabhängig von den rein theoretischen Erörterungen die nämlichen Ideen von chemischer Seite angeregt und durch die verschiedenartigsten Gründe unterstützt werden, ein Anzeichen dafür zu sein, dass auch in diesem Falle wieder die Forderungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie mit

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 462. 1887; vgl. auch Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 577. 1887.

2) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 481. 1887.

3) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 631. 1887.

der Zeit eine durchgehende Anerkennung finden werden. Zugleich ist aber durch diese Unterstützung der theoretischen Sätze die Möglichkeit geboten, die weiteren Consequenzen derselben, soweit sie sich mit logischer Nothwendigkeit ergeben, rückhaltlos zu verfolgen; denn nur dadurch kann die Zulässigkeit der Theorie des weiteren geprüft werden.

Wir denken uns also den Gleichgewichtszustand einer verdünnten Lösung eines Stoffes im allgemeinen von ganz derselben Art, wie das chemische Gleichgewicht verschiedener aufeinander wirkender Stoffe; es stehen z. B. in der Lösung die unzersetzen Molecüle mit den zersetzten in steter chemischer Wechselwirkung, und das Gleichgewicht in diesem Gemenge wird im allgemeinen bei einem gewissen mittleren Zustande der Zersetzung eintreten, welcher durch die nämlichen allgemeinen Bedingungen gegeben ist, wie irgend ein anderer chemischer Gleichgewichtszustand. Dabei besteht jedes zersetzte Molecül aus zwei oder mehreren vollständigen Einzelmolecülen, die übrigens immer noch mit gewissen besonderen Kräften aufeinander wirken können; denn dass auch die Theilmolecüle unter sich ein einfaches mechanisches Gemenge bilden, darf aus verschiedenartigen Gründen nicht angenommen werden.¹⁾ Wollte man sich z. B. eine verdünnte wässrige HCl-Lösung, für die i nahezu $= 2$, als ein Gemenge von gelösten freien H- und Cl-Atomen vorstellen, so müsste man zu der erfahrungswidrigen Folgerung kommen, dass eine Vermischung oder auch eine Trennung von beiderlei Atomen von keiner Arbeitsleistung begleitet sei. Welches aber nun die Art des noch restirenden Zusammenhanges der einzelnen Theilmolecüle untereinander ist, können wir für die folgenden Untersuchungen ganz unentschieden lassen, es genügt vollkommen die Annahme, dass jedes Theilmolecül für sich ein vollständiges Molecül bildet.

Dieser Umstand ist auf eine ganze Reihe von Erscheinungen in verdünnten Lösungen von wesentlichem Einfluss, so bedingt er auch ihre sogenannten additiven Eigenschaften, die um so deutlicher hervortreten, je vollständiger die Dissociation ist.

1) S. Arrhenius, l. c. p. 638.

Da dieser Punkt schon von S. Arrhenius ausführlich hervor-
gehoben wurde, so genügt es, auf dessen Darlegung zu ver-
weisen. Wir wollen für unsere weiteren Untersuchungen
zunächst von den Sätzen ausgehen, die speciell aus den Er-
scheinungen des Gefrierens oder Verdampfens verdünnter
Lösungen für die molecularen Verhältnisse der gelösten Stoffe
entspringen. Bezeichnet $\vartheta_0 - \vartheta$ die Gefrierpunktserniedrigung,
 $p_0 - p$ die Dampfdruckerniedrigung, ferner n_0 die Zahl der
Moleküle des Lösungsmittels, q_0 die Schmelzwärme eines Mole-
cöls desselben (der Index 0 bezieht sich immer auf das reine
Lösungsmittel), so findet man für irgend eine verdünnte Lösung
nichtflüchtiger Stoffe in einem beliebigen Lösungsmittel die Zahl
 n der Moleküle der gelösten Stoffe durch die Gleichungen¹⁾:

$$n = \frac{n_0 q_0}{\vartheta_0^2} \cdot (\vartheta_0 - \vartheta) = n_0 \cdot \frac{p_0 - p}{p_0}.$$

Die so berechnete Molecülzahl n stimmt im allgemeinen
nicht überein mit der „normalen“ Molecülzahl, d. h. derjenigen
Zahl, die man aus dem gewöhnlichen Moleculargewicht der
gelösten Stoffe erhält, und die wir mit N bezeichnen wollen.
Für wässrige Lösungen wird nämlich n gewöhnlich $> N$,
für Benzollösungen u. s. w. dagegen wird n oft $< N$. Setzen
wir nun $n/N = i$, so ergibt sich für $i > 1$ eine Zersetzung,
für $i < 1$ eine chemische Verbindung der normalen Moleküle
in der Lösung. Immer erfährt man aber eben nur die Ge-
sammtzahl der wirklichen Moleküle, wodurch in der Regel
ihre Beschaffenheit im einzelnen noch gar nicht bestimmt
sein wird. Insbesondere bleibt es z. B. ganz offen, ob etwa
die Moleküle der gelösten Stoffe mit einzelnen Molekülen
des Lösungsmittels chemisch verbunden sind, und ich möchte
auf diesen Punkt hier besonders hinweisen wegen der Frage
der Hydratbildung in wässrigen Lösungen. Diese Frage
kann durch die Beobachtung des Gefrierpunktes oder der
Dampfspannung durchaus nicht entschieden werden; denn die
chemische Verbindung der Salz- oder Säuremoleküle mit je
einem oder mehreren Molekülen Wasser ändert nichts an der
Gesamtzahl der gelösten Moleküle, auf die es hier allein
ankommt. Auch das Verhältniss dieser Zahl zu der der

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 502. 1887.

Wassermoleküle wird hierdurch nicht wesentlich alterirt, da die letztere sehr gross ist gegen die erstere. Alle Versuche daher, die Abweichung von dem molecularen Gefrierpunkts- oder Dampfspannungsgesetz verdünnter Lösungen durch Hydratbildung zu erklären, sind principiell aussichtslos; die einzig mögliche Erklärung führt zu einer chemischen Veränderung der gelösten Moleküle untereinander.

In manchen Fällen jedoch wird die Gesamtzahl der wirklichen Moleküle einen eindeutigen Schluss auf ihre Beschaffenheit zulassen. Dies tritt z. B. immer ein, wenn ein normales Molekül nur auf einerlei Weise in zwei Einzelmoleküle zerfallen kann, wie es oft bei der Dissociation der Ionen in wässrigen Lösungen der Fall ist. Bezeichnet nämlich n_1 die Zahl der unzersetzten, n_2 die der in je zwei Ionen gespaltenen Moleküle, so haben wir: $N = n_1 + n_2$ und $n = n_1 + 2n_2$, also:

$$i = \frac{n}{N} = \frac{n_1 + 2n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_0}{N} \cdot \frac{q_0 (\vartheta_0 - \vartheta)}{\vartheta_0^3} = \frac{n_0}{N} \cdot \frac{p_0 - p}{p_0}.$$

Hiernach lassen sich die Werthe von n_1 und n_2 eindeutig aus N und i berechnen. Wir wollen für unsere folgenden Untersuchungen an diesem einfachen Falle festhalten. Dann liegt i nothwendig zwischen den Grenzen 1 und 2, die einerseits dem normalen Zustand der gelösten Moleküle: $n_2 = 0$ (in wässriger Lösung annähernd Alkohol, Zucker, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Ameisensäure, die Sulfate von Kupfer, Zink, Eisen), andererseits der vollständigen Dissociation: $n_1 = 0$ (in wässriger Lösung annähernd die Hydroxyde von Kalium, Natrium, Lithium, die Halogensäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, viele Salze) entsprechen. Untersuchen wir nun specieller die Eigenschaften des Zersetzungscoefficienten i , wie sie unmittelbar aus der allgemeinen Theorie des chemischen Gleichgewichtes folgen.

Veränderlichkeit des Zersetzungsgrades i .

Wenn der Zustand der theilweisen Dissociation der Moleküle eines Stoffes in verdünnter Lösung wirklich ein chemischer Gleichgewichtszustand ist, bedingt durch die Wechselwirkung der zersetzten und der unzersetzten Moleküle, so

müssen auf ihn die allgemeinen Gesetze des thermodynamisch-chemischen Gleichgewichts Anwendung finden. Wir haben somit als Symbol des in Betracht kommenden Systems:

$$n_0 m_0, \quad n_1 m_1, \quad n_2 m_2, \quad n_3 m_3.$$

Dasselbe stellt einen homogenen Körper dar: die Lösung, bestehend aus n_0 Moleculen Lösungsmittel vom Moleculargewicht m_0 , n_1 unzersetzten (normalen) Moleculen vom Moleculargewicht m_1 , und $n_2 = n_3$ in je zwei Ionen mit den Moleculargewichten m_2 und m_3 zersetzten Moleculen. Die numerischen Concentrationen, d. h. die Verhältnisse der einzelnen Moleculzahlen zur gesammten Moleculzahl, sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + 2n_2}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + 2n_2}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_0 + n_1 + 2n_2}, \quad c_3 = c_2.$$

Für eine etwa eintretende Reaction sind die Verhältnisse der Aenderungen der Moleculzahlen:

$$\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 = \nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3.$$

Besteht nun die Reaction in der Zersetzung eines normalen Moleculs in zwei Theilmoleculen, so ist zu setzen:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 1,$$

und die Bedingung des Gleichgewichtes wird:

$$\nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \nu_3 \log c_3 = \log K,$$

wobei K nur von Temperatur und Druck abhängig. Berücksichtigt man die Werthe der c und ν und bedenkt, dass n_0 sehr gross ist gegen n_1 und n_2 , so lässt sich die letzte Gleichung schreiben:

$$\frac{n_2^2}{n_0 n_1} = K,$$

oder, wenn man n_1 und n_2 durch N und i (s. oben) ausdrückt und dabei $2/K = K'$ setzt:

$$i = 1 + \frac{\sqrt{1 + 2K' \cdot \frac{N}{n_0}} - 1}{K' \cdot \frac{N}{n_0}}.$$

Diese Gleichung lehrt, dass der Zersetzungsgrad i im allgemeinen veränderlich ist, einmal mit Temperatur und Druck, ausserdem aber in angebbarer Weise mit der normalen Concentration, d. h. dem bekannten Verhältniss der normalen Moleculzahl N des gelösten Stoffes zu der Moleculzahl n_0

des Lösungsmittels. Die Art der Veränderlichkeit wird geregelt durch die positive Constante K' , welche ein vom Grad der Verdünnung unabhängiges Maass für die chemische Festigkeit des normalen Molecüls in dem betreffenden Lösungsmittel liefert. Denn für $K' = 0$ ist $i = 2$ und für $K' = \infty$ ist $i = 1$, wodurch die beiden Grenzen von i gegeben sind. Nur für diese Grenzfälle ist i unabhängig von der Verdünnung, im allgemeinen findet eine Vermehrung des Zersetzungsgrades mit zunehmender Verdünnung statt.

Zum Zwecke der Prüfung dieser Gleichung durch die Erfahrung führen wir den Procentgehalt P der Lösung ein, d. h. wir setzen das Verhältniss des Gewichts des gelösten Stoffes zu dem des Lösungsmittels $= P:100$. Ist also M das bekannte normale Moleculargewicht des gelösten Stoffes, m_0 das des Lösungsmittels, so haben wir:

$$NM:n_0 m_0 = P:100.$$

Setzen wir endlich noch zur Abkürzung $m_0 \cdot K'/100 M = k$, eine Grösse, der wesentlich dieselben Eigenschaften zukommen, wie K' , so verwandeln sich die obigen Gleichungen für i in folgende:

$$i = \frac{100 M}{P m_0} \cdot \frac{q_0(\vartheta_0 - \vartheta)}{\vartheta_0^2} = \frac{100 M}{P m_0} \cdot \frac{p_0 - p}{p_0} = 1 + \frac{\sqrt{1 + 2kP} - 1}{kP}.$$

Für Wasser ist $q_0/\vartheta_0^2 = 1/103^1)$, ferner $m_0 = \text{H}_2\text{O} = 18$, wenn man m_0 und M auf $\text{H}_2 = 2$ bezieht, folglich:

$$i = \frac{M(\vartheta_0 - \vartheta)}{18,5 \cdot P} = \frac{5,56 \cdot M \cdot (p_0 - p)}{P \cdot p_0} = 1 + \frac{\sqrt{1 + 2kP} - 1}{kP}.$$

Diese Gleichung spricht das allgemeine Gesetz der molecularen Gefrierpunkts- und Dampfspannungserniedrigung in verdünnten wässerigen Lösungen aus. Nur in den Grenzfällen $k = \infty$ und $k = 0$ findet vollkommene Constanz für das Verhältniss der Gefrierpunktserniedrigung (Gesetz von Blagden) oder der relativen Dampfdruckerniedrigung (Gesetz von Wüllner) zum Procentgehalt P der Lösung statt; es sind dies also die Fälle, in denen entweder gar keine, oder vollständige Zersetzung eingetreten ist. Im allgemei-

1) Diese Zahl ist besser als die früher Wied. Ann. 32. p. 499. 1887 von mir benutzte: $1/102$.

nen werden diese Gesetze aber nicht erfüllt sein, sondern i wird sich mit dem Procentgehalt ändern.

Bei der Anwendung auf andere Lösungsmittel hat man nur in der vorletzten Gleichung das Moleculargewicht m_0 des Lösungsmittels und die Werthe der molecularen Schmelzwärme q_0 und Schmelztemperatur ϑ_0 einzusetzen. Die Vergleichung mit den Raoult'schen Gefrierpunktsbestimmungen¹⁾ habe ich schon früher angestellt, ebenso unmittelbar lassen sich die inzwischen von Raoult veröffentlichten allgemeinen Ergebnisse der Beobachtungen über die Dampfspannungen²⁾ der verschiedenartigsten Lösungen für die Theorie verwerthen. Raoult folgert u. a. aus seinen Versuchen, dass in sehr vielen Fällen der Werth von:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \cdot \frac{M}{P \cdot m_0}$$

für beliebige Lösungen in beliebigen Lösungsmitteln constant = 0,0105 ist. Der Vergleich mit der Theorie ergibt, dass in diesen Fällen $i = 1$ (d. h. die gelösten Molecüle sind von normaler Grösse). Denn hierfür wird jener Ausdruck = 1/100 = 0,01.

Am meisten interessirt hier jedoch die Abhängigkeit des Zersetzungsgrades i vom Procentgehalt P der Lösung, wobei indess festzuhalten ist, dass die in der theoretischen Formel dargestellte Abhängigkeit nur für binäre Molecüle Gültigkeit beansprucht ($2 > i > 1$) — ein Fall, der in den wässerigen Lösungen vieler unorganischer Stoffe realisirt erscheint. Daher bieten sich hier zunächst zur Vergleichung dar die sorgfältigen und umfangreichen Beobachtungen von G. Tammann³⁾, über die Dampftensionen wässriger Lösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden, und zwar gestatten die von Tammann mitgetheilten Tabellen eine bequeme Prüfung der Theorie durch die Erfahrung. Die Beobachtungen gelten für eine Temperatur von nahezu 100°C., also für einen Druck von nahezu 1 Atmosphäre, sodass

1) Raoult, Compt. rend. **95**. p. 1030. 1882.

2) Raoult, Compt. rend. **104**. p. 1430. 1887.

3) Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg. (7) **35**. Nr. 9. 1887.

man in der theoretischen Formel k wohl mit genügender Annäherung als constant betrachten darf. Der Procentgehalt P der Lösung ist in Tammann's Tabellen durch m bezeichnet, ferner der Werth von $1000/P \cdot (p_0 - p)/p_0$ durch μ . Man hat also das μ der Tabellen nur mit $0,00556 M$ zu multipliciren (M das normale Moleculargewicht des gelösten Stoffes), um daraus i zu erhalten, d. h. für einen bestimmten Stoff ist μ proportional i .

Die so berechneten Werthe von i , in ihrer Abhängigkeit von P betrachtet, ergeben einen directen Widerspruch mit der theoretischen Formel; ein Blick auf die Tabellen zeigt nämlich, dass i (oder μ) statt mit steigendem Procentgehalt abzunehmen, im Gegentheil meistens wächst, d. h. dass der Zersetzungsgrad mit der Concentration der Lösung zunimmt — ein Resultat, das von vornherein mit der Theorie unvereinbar ist. Ohne mir für jetzt ein endgültiges Urtheil über den muthmasslichen Grund dieser auffallenden Discrepanz zwischen Erfahrung und Theorie anzueignen, möchte ich hier auf eine Ueberlegung hindeuten, die sich mir schon bei früherer Gelegenheit aufgedrängt hat. Bekanntlich erfordert die Herstellung des chemischen Gleichgewichts in einem theilweise dissociirten Gase, z. B. Jodwasserstoff, oft eine sehr lange Zeit, die unter Umständen nach Monaten und noch längeren Perioden gemessen wird und dann die Gewinnung des Gleichgewichtszustandes praktisch ganz unmöglich macht. Setzt man dieselbe Erscheinung für den Eintritt des chemischen Gleichgewichts zwischen zersetzten und unzersetzten Molecülen in einer verdünnten Lösung voraus, wie es durch die Analogie geboten erscheint, so könnte darin ein Grund erblickt werden für die hier in Rede stehende Abweichung, sowie überhaupt für die zahlreichen Widersprüche, die sich in den Resultaten der von verschiedenen Forschern angestellten Beobachtungen über Dampfspannung und Gefrierpunkt der Lösungen ergeben haben. Zugleich wird dadurch allerdings die Aussicht auf die Möglichkeit einer scharfen Prüfung der theoretischen Formel durch diese Art von Messungen aufgehoben.

Unter diesen Umständen erscheint die obige Formel

zum mindesten bedeutungslos, und ich würde daher mit ihrer Veröffentlichung jedenfalls noch gezögert haben, wenn sich nicht auf einer anderen Seite die Aussicht auf eine Bestätigung derselben durch die Erfahrung darbieten würde, die an Schärfe nichts zu wünschen übrig lässt. Arrhenius¹⁾ hat gezeigt, dass sich i auch mittelst der electrischen Leitfähigkeit der Lösung berechnen lässt. Bezeichnet nämlich α den „Activitätscoefficienten“ der Lösung, d. h. das Verhältniss zwischen ihrem wirklichen molecularen Leitungsvermögen und dem Grenzwertb dieses Leitungsvermögens bei unendlicher Verdünnung, so ist für binäre Electrolyte, die wir ja hier voraussetzen, $i = 1 + \alpha$, und diese Bestimmung von i ist schärfer als jede andere, da das Leitungsvermögen mit der grössten Genauigkeit und Uebereinstimmung der verschiedensten Messungen beobachtet worden ist. Dieser Umstand lässt übrigens zugleich darauf schliessen, dass das chemische Gleichgewicht in einer verdünnten Lösung sich viel schneller einstellt, wenn Wechselströme hindurchgeleitet werden (eine Annahme, die unwillkürlich an die That-sache erinnert, dass durch mechanisches Schütteln einer Flüssigkeit der Eintritt des physikalischen (Wärme-, Diffusions-) Gleichgewichts erheblich beschleunigt wird).

Indem ich damit beschäftigt war, die aus dem Leitungsvermögen berechneten Werthe von i in ihrer Abhängigkeit vom Procentgehalt P zunächst an der Hand der Beobachtungen von F. Kohlrausch zu prüfen, las ich eine Notiz von Ostwald²⁾, in welcher eine Formel für die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Verdünnung mitgetheilt ist, die zwar nicht der Form, wohl aber der Sache nach vollkommen übereinstimmt mit der von mir oben gegebenen. Da Ostwald sich künftige eingehende Mittheilungen über diesen Punkt noch vorbehalten hat, indem er einstweilen nur die durchaus befriedigende Uebereinstimmung seiner Formel mit den Ergebnissen seiner früheren Beobachtungen constatirt, so glaube ich, ihm darin hier nicht vorgreifen zu sollen. Nur

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 632. 1887.

2) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 36. 1888.

sei mir eine allgemeine vorläufige Bemerkung gestattet über die Resultate, die ich bei der Vergleichung der von F. Kohlrausch¹⁾ beobachteten Werthe der Leitungsfähigkeit mit den von mir aus der obigen Formel für i berechneten Werthen erhielt; denn in ihnen ist die Berechtigung der oben und im Folgenden mitgetheilten theoretischen Untersuchungen enthalten. Meine Formel für die Leitungsfähigkeit eines binären Electrolyts in verdünnter Lösung lautet, der obigen Auseinandersetzung gemäss:

$$K = \text{const.} (i - 1) \cdot P = a \cdot (\sqrt{1 + bP} - 1),$$

wobei a und b bei constanter Temperatur und constantem Druck constant. Da die Gültigkeit der Formel sich nur auf sehr verdünnte Lösungen, als erste Annäherung, erstreckt, so ist es gleichgültig, ob man in ihr den Gehalt P nach Gewichtsprocenten oder nach der Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit misst. Dennoch schliesst sie sich auch für mässige Verdünnungen Beobachtungen merklich besser an als die gewöhnliche quadratische Interpolationsformel. Bildet man aber eine zweite Annäherung, indem man nicht mehr P gegen 100 vernachlässigt, wodurch die Formel allerdings ein etwas complicirteres Aussehen gewinnt, so ist in den von mir bis jetzt untersuchten Fällen die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den theoretischen Werthen noch erheblich besser, und in diesem Umstand sehe ich die kräftigste Stütze für die Theorie. Die ausführliche Ableitung der genaueren Formel denke ich an einer anderen Stelle zu geben, möchte aber gleich jetzt bemerken, dass auch diese von dem Erscheinen eines Maximums der Leitfähigkeit, wie es z. B. beim LiCl beobachtet wird, keine Rechenschaft gibt. Denn wenn auch der Activitätscoefficient α , das Verhältniss der Zahl der dissociirten Molecüle n_2 zur normalen Gesamtzahl $N = n_1 + n_2$, mit wachsendem N stets abnimmt, so zeigt doch die absolute Zahl der activen Molecüle n_2 , also auch das Leitungsvermögen, ein stetiges Anwachsen mit zunehmender Concentration, mithin kein Maximum. Daher reicht für concentrirtere Lösungen die hier behandelte Theorie nicht aus.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 1. 145. 1879.

Allgemeine Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes.

Nachdem durch Theorie und Erfahrung hinlänglich festgestellt scheint, dass die Molecüle vieler Stoffe in verdünnten Lösungen nicht in ihrer normalen Grösse, sondern manchmal in zersetztem, manchmal in mehrfach verbundenem Zustande existiren, und dass noch dazu der Grad der Zersetzung, resp. der Vereinigung mit dem Procentgehalt der Lösung variirt, erhebt sich die Frage, welche Correction an den allgemeinen, unter Voraussetzung der normalen Verhältnisse abgeleiteten Formeln für das chemische Gleichgewicht von Lösungen u. s. w. anzubringen ist, wenn man den nachgewiesenen Verhältnissen Rechnung trägt. Denn auch die von van't Hoff gegebene Gleichung kann nicht mehr genügen, wenn auf die Veränderlichkeit von i Rücksicht genommen wird.

Als Ausgangspunkt unserer Untersuchung benutzen wir die allgemeine, früher von mir entwickelte Formel¹⁾ für das chemisch-thermodynamische Gleichgewicht eines Systems von einander berührenden verdünnten Lösungen, festen Körpern, Gasgemischen u. s. w. Dieselbe behält unter allen Umständen ihre Gültigkeit, sofern nur die wirklichen Molecülzahlen und die wirklichen Moleculargewichte für alle Stoffe in Rechnung gebracht werden. Aber eben deswegen ist diese Formel im allgemeinen zur unmittelbaren Anwendung nicht brauchbar; sie wird es nur dann, wenn alle in einer Lösung vorkommenden Stoffe ihr normales Moleculargewicht besitzen. Wir wollen daher im Folgenden durchweg unterscheiden zwischen „wirklicher“ Molecülzahl n und „normaler“ Molecülzahl N eines Stoffes. Als letztere bezeichnen wir immer die, welche sich aus der Annahme ergibt, dass alle Molecüle des Stoffes ihre normale durch die gewöhnliche Formel definirte Grösse haben; nur sie ist durch das Gewicht des Stoffes unmittelbar bestimmt. Ferner wollen wir, um ganz sicher zu gehen, die Reihe unserer Schlüsse noch von einer Voraussetzung befreien, die wir bisher immer gemacht haben, die aber nicht nur an und für sich unbegründet, sondern sogar einigermaßen unwahrscheinlich ist. Es ist die Annahme,

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 489. 1887.

dass ein Molecül des flüssigen Lösungsmittels (z. B. Wasser) identisch sei mit einem Molecül des dampfförmigen oder des festen Lösungsmittels. Hier, wo es so speciell auf Moleculargrössen ankommt, ist eine solche Annahme offenbar von vornherein unzulässig; es könnte ja z. B. ein flüssiges Molecül ebensowohl irgend ein Vielfaches eines Dampfmoecüls sein. Daher dehnen wir die Unterscheidung zwischen wirklicher und normaler Molecülzahl auch auf das Lösungsmittel selber (n_0 und N_0) aus; N_0 ist immer bekannt, dagegen n_0 nur für den gasförmigen Aggregatzustand, aus dem Avogadro'schen Gesetz. Nach diesen Festsetzungen lässt sich nun die Aufgabe einfach dahin präcisiren: die bekannte, für die wirklichen Molecülzahlen n gültige Gleichgewichtsformel so umzuformen, dass in ihr nur die normalen, der Beobachtung zugänglichen Molecülzahlen N vorkommen.

Es sei irgend eine verdünnte Lösung gegeben durch das Symbol: $N_0 M_0, N_1 M_1, N_2 M_2, \dots$, wobei die N und M die normalen Molecülzahlen und Moleculargewichte bedeuten. Hiervon verschieden ist das Symbol der wirklichen Grössen:

$$n_0 m_0, n_1 m_1, n_2 m_2, \dots$$

Haben wir z. B. die Chlorkaliumlösung:

so lautet deren wirkliches Symbol:

$$n_0 m_0, \quad n_1 \text{KCl}, \quad n_2 \text{K}, \quad n_3 \text{Cl},$$

wobei m_0 ein gewisses unbekanntes Vielfaches von H_2O , n_1 die Zahl der unzersetzten, $n_2 = n_3$ die der zersetzten Molecüle des Salzes bezeichnet. Hierbei ist $n_1 + n_2 = N$ und $(n_1 + 2n_2)/N = i$, folglich $n_1 = N(2 - i)$ und $n_2 = N(i - 1)$.

Wir stellen nun zunächst die allgemeine, für die wirklichen Molecülzahlen gültige Gleichgewichtsbedingung eines Systems von homogenen Körpern auf. Wenn die numerischen Concentrationen der einzelnen Molecülarten eines Körpers dargestellt werden durch:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots}, \quad \dots$$

und bei einer etwaigen Reaction die Molecülzahlen geändert werden um:

$$\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots = \nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \dots,$$

so besteht Gleichgewicht gegen diese Reaction, wenn:

$$\sum \nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \dots = K,$$

wobei K allein durch Temperatur und Druck bestimmt ist. Die Summe ist über alle einzelnen Körper des Systems zu erstrecken.

Diese Formel wird sich nun ändern, wenn statt der wirklichen Molecülzahlen n und Concentrationen c die normalen Molecülzahlen N und Concentrationen: $C_0 = N_0 / (N_0 + N_1 + N_2 + \dots)$ u. s. w., ferner statt der wirklichen Umsetzungszahlen ν die bekannten normalen: $\delta N_0 : \delta N_1 : \delta N_2 : \dots = N_0 : N_1 : N_2 : \dots$ eingeführt werden, wir können aber die Aufgabe gleich vereinfachen durch die Erwägung, dass die Molecülzahlen der einzelnen Körper des Systems unabhängig voneinander in die obige Summe eingehen. Wenn daher irgend ein Körper eine von der normalen abweichende wirkliche Molecülzahl hat, so genügt es, ihn für sich allein zu betrachten. Daher fassen wir im Folgenden nur eine einzelne verdünnte Lösung ins Auge, welche den Beitrag:

$$\nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \dots$$

zu der allgemeinen Summe liefert, und berechnen die Form, die sie annimmt, wenn man darin die Zahlen N , resp. C einführt.

Beachten wir, dass c_0 nahezu $= 1$, dagegen $c_1, c_2 \dots$ sehr klein sind, so ergibt sich von selbst eine Eintheilung der möglichen Reactionen in zwei wesentlich verschiedene Classen, je nachdem durch sie die Molecülzahlen der gelösten Stoffe eine Aenderung erleiden oder nicht.

Erste Classe von Reactionen. Bei diesen Reactionen erleidet keine der Molecülzahlen der gelösten Stoffe eine Aenderung, d. h. für sie ist $\nu_1 = \nu_2 = \dots = 0$. (Reactionen physikalischer Art, z. B. Verdampfen, Gefrieren einer Lösung.) Dann reducirt sich die obige Summe auf das erste Glied:

$$\nu_0 \log c_0 = - \nu_0 \cdot \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n_0}.$$

In diesen Ausdruck gehen die Molecüle der gelösten Stoffe nur mit ihrer Gesamtzahl ein; bezeichnet also wie bisher

i das Verhältniss der wirklichen Molecülzahl n eines gelösten Stoffes zur normalen Molecülzahl N , so ist der Zähler des Bruches zu ersetzen durch die Summe der Producte iN für alle Stoffe und dadurch ist die Umformung vollzogen.

Während so für die gelösten Stoffe die Einführung der N statt der n eine bestimmte Formänderung der Gleichgewichtsgleichung bedingt, ist dasselbe nicht der Fall für das Lösungsmittel. Denn das Verhältniss $v_0:n_0$ bleibt offenbar ungeändert, wenn man statt v_0 und n_0 N_0 und N_0 einführt, da δN_0 dasselbe Vielfache von δn_0 ist, wie N_0 von n_0 . Daher darf man für das wirkliche Moleculargewicht des Lösungsmittels ohne weiteres das bekannte normale setzen, und alle Schlüsse, welche die statischen Erscheinungen des Gefrierens und des Verdampfens verdünnter Lösungen auf die Molecülzahl der gelösten Stoffe zu ziehen gestatten, sind unabhängig von einer Voraussetzung über das Grössenverhältniss der festen, flüssigen und dampfförmigen Molecüle des Lösungsmittels. Ebendeswegen gestatten sie aber auch keinen Einblick in diese Verhältnisse.

Zweite Classe von Reactionen. Bei diesen Reactionen wird die Molecülzahl eines oder mehrerer der gelösten Stoffe geändert, d. h. die Zahlen $v_1, v_2 \dots$ sind nicht alle $= 0$. Dann verschwindet das Glied mit $\log c_0$ gegen die übrigen, in denen die Logarithmen grosse Werthe annehmen, und es bleibt ein Ausdruck von der Form:

$$v_1 \log c_1 + v_2 \log c_2 + \dots = v_1 \log \frac{n_1}{n_0} + v_2 \log \frac{n_2}{n_0} + \dots,$$

da der Nenner in den Werthen der c sich wesentlich auf n_0 reducirt. Nun sieht man zunächst wieder, dass man ohne Aenderung der Bedeutung des Ausdruckes für die Molecülzahl des Lösungsmittels N_0 statt n_0 setzen darf. Denn dadurch wird der Werth des Ausdruckes im allgemeinen zwar geändert, aber nur um eine additive Constante, die man sich in das K auf der rechten Seite der Gleichgewichtsgleichung einbegriffen denken mag. Also auch in diesem Falle ändert eine specielle Annahme über das Moleculargewicht des flüssigen Lösungsmittels nichts an dem Charakter des Gleichgewichtes.

Eine eingehendere Erörterung erheischt dagegen die Einführung der N und N statt der n und ν für die gelösten Stoffe. Da die einzelnen Stoffe unabhängig voneinander in die zu betrachtende Summe eingehen, so genügt es offenbar, jeden gelösten Stoff für sich zu betrachten und die Aenderung zu untersuchen, welche die Form des ihm entsprechenden Ausdruckes durch die Einführung der normalen Moleculzahlen erleidet. Zunächst ist zu bemerken, dass die Werthe der ν durch die N gar nicht bestimmt sind. Handelt es sich z. B. um eine Reaction, an der KCl in verdünnter wässriger Lösung mit a Moleculen theilnimmt, so ist hierfür $N = a$ zu setzen (die Reaction in dem Sinne genommen, dass die a Moleculle entstehen); aber die ν sind noch theilweise willkürlich, da gar nicht gesagt ist, welche Art von Moleculen an der Reaction theilnimmt. Bezeichnet nämlich n_1 die Zahl der unzersetzten Moleculle KCl , ferner $n_2 = n_3$ die der zersetzten K und Cl , so kann man etwa annehmen: $\nu_1 = a$, $\nu_2 = \nu_3 = 0$, oder auch: $\nu_1 = 0$, $\nu_2 = \nu_3 = a$ u. s. w. Wenn Gleichgewicht bestehen soll, so muss für jede dieser beliebigen (virtuellen) Reactionen die allgemeine Bedingungsgleichung befriedigt sein. Theoretisch genommen ist es also ganz gleichgültig, welche von ihnen man zur Bildung der Gleichgewichtsgleichung benutzt, dagegen leiten praktische Gründe dazu, diejenige Reaction herauszugreifen, welche nur die am zahlreichsten vorhandenen Molecularten verändert, und die übrigen ganz unberührt lässt. Dann werden die den letzteren entsprechenden Umsetzungszahlen $\nu = 0$, und die betreffenden Glieder fallen ganz aus der betrachteten Summe heraus. In dem angeführten Beispiel von verdünnter KCl -Lösung wird man also, da die meisten Moleculle zersetzt sind, $\nu_1 = 0$ und $\nu_2 = \nu_3 = a$ annehmen, und diese Werthe in die Gleichung einsetzen. Daraus ergibt sich nun folgende allgemeine Regel:

„Wenn die Moleculle eines Stoffes in verdünnter Lösung nicht alle von normaler Beschaffenheit sind, so hat man bei der Aufstellung der Gleichgewichtsformel gerade so zu verfahren, als ob nur die am zahlreichsten auftretenden Molecularten des Stoffes in der Lösung vorhanden wären. Auf

die anderen Molecularten wird dabei gar keine Rücksicht genommen.“

Dieser Satz beansprucht Gültigkeit für beliebige Lösungen in beliebigen Lösungsmitteln, einerlei ob $i >$ oder < 1 . Vor der van't Hoff'schen Formel hat er den Vorzug, dass er auf die Veränderlichkeit von i Rücksicht nimmt; ob er sich für den Gebrauch praktischer erweist, ist eine weitere Frage. Vergleichen wir für einen speciellen Fall, z. B. für die oben angeführte KCl-Lösung, die Ausdrücke, welche die Theorien von Guldberg-Waage, von van't Hoff und von mir für die Aufstellung des Gleichgewichts ergeben. Nach Guldberg-Waage¹⁾ hat man einfach einzusetzen: $a \log C$, nach van't Hoff²⁾: $ia \log C$, nach mir: $2a \log \{C(i-1)\}$; denn $C.(i-1)$ ist die Concentration der Ionen K und Cl, $= n_2/N_0$, die grösser ist, als die der unzersetzten Moleküle KCl. Je mehr sich i der 2 nähert, um so geringer wird der Unterschied zwischen dem van't Hoff'schen Ausdruck und dem meinigen. Wenn i näher an 1 liegt (z. B. bei CuSO_4), so ist die Zahl der unzersetzten Moleküle: $n_1 = N.(2-i)$ grösser als die der zersetzten, mithin liefert meine Formel den Ausdruck: $a \log \{C.(2-i)\}$, der für $i=1$ mit dem van't Hoff'schen zusammenfällt. — Wenn meine oben ausgesprochene Vermuthung richtig ist, dass sich das chemische Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molecularten eines und desselben Stoffes in verdünnter Lösung unter gewöhnlichen Umständen nur sehr langsam einstellt, so dürfte eine scharfe Bestätigung meiner unter Voraussetzung der Veränderlichkeit von i abgeleiteten Gleichgewichtsformel Schwierigkeiten darbieten; immerhin wird es von Interesse sein, die Bedingungen des von der Theorie geforderten absoluten Gleichgewichtszustandes möglichst vollständig kennen zu lernen.

Kiel, im Februar 1888.

1) Guldberg-Waage, Journ. f. prakt. Chem. 19. p. 69. 1879.

2) van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 481. 1887.