

# Bemerkungen zur Thermodynamik der Lösungen von Gasen und festen Stoffen in Flüssigkeiten

Von HEINZ MAUSER und GUSTAV KORTÜM

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 10a, 42—47 [1955]; eingegangen am 26. Oktober 1954)

Die thermodynamischen Größen gelöster fester oder gasförmiger Stoffe werden im allgemeinen auf einen „idealisierten“, physikalisch nicht realisierbaren Zustand bezogen. In diesem sind die gelösten Stoffe denselben Kräften unterworfen wie in unendlich verdünnter Lösung, liegen jedoch in der Konzentration 1 vor. Diese Normierung gibt die Möglichkeit, Nichtelektrolytlösungen in einem eng begrenzten Gebiet kleiner Konzentrationen formal wie ideale Mischungen zu behandeln. Doch wird die an sich schon beträchtliche Unanschaulichkeit der Thermodynamik durch derartige willkürlich festgesetzter Definitionen noch unnötig vergrößert, die Erkenntnis der realen Zusammenhänge wird infolgedessen erschwert, und auch der Begriff der „ideal verdünnten Lösung“ verführt zu Trugschlüssen.

Im folgenden wird die reine reale Phase, die mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht steht, als Bezugspotential gewählt. Dadurch vereinfacht sich die Thermodynamik der Lösungen in experimenteller wie auch in theoretischer Hinsicht. Darüber hinaus ergibt sich die Möglichkeit, bei Kenntnis der Löslichkeit eines Stoffes eine erste Näherung, bei zusätzlicher Kenntnis der idealen Löslichkeit eine zweite Näherung für die chemischen Potentiale gelöster Stoffe anzugeben. Für das Verteilungsgleichgewicht von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff wurden die Näherungswerte berechnet und mit experimentellen Werten verglichen.

Nach dem Vorschlag von Lewis macht man für die chemischen Potentiale in Mischungen und Lösungen fast allgemein den Ansatz:

$$\mu_i = \mu_i + RT \ln a_i. \quad (1)$$

$\mu_i$ , das chemische Potential des Stoffes  $i$  in der Mischphase,  $\mu_i$ , das Bezugspotential des Stoffes  $i$ , und  $RT$  ( $R$  Gaskonstante,  $T$  absolute Temperatur) haben die Dimension Energie/Mol. Die Aktivität  $a_i$  des Stoffes  $i$  in der Mischphase muß, als unter dem Logarithmus stehende Größe, dimensionslos sein und ist eine empirisch zu bestimmende Funktion der Konzentrationen aller unabhängigen Komponenten, die in der Mischphase anwesend sind. Bei Mischungen von Stoffen, die sich vor der Vereinigung in gleichen Aggregatzuständen befinden, wählt man als Bezugspotentiale meist die chemischen Potentiale der reinen Stoffe.  $\mu_i$  ist dann sowohl von den Konzentrationen als auch von den Mischungspartnern unabhängig. Wird zur Konzentrationsangabe der Molenbruch  $x_i$  gewählt, so ergibt sich als einfachster Ansatz für  $a_i$ :

$$a_i = x_i.$$

Damit wird

$$\mu_i = \mu_i + RT \ln x_i. \quad (1a)$$

(1a) gilt für Gasgemische, sofern nur der Gesamtdruck hinreichend klein gehalten wird, aber auch bei Flüssigkeitsgemischen sind Systeme bekannt,

deren chemische Potentiale durch (1a) beschrieben werden können. Die Thermodynamik zeigt nun bekanntlich, daß bei binären Systemen — mit denen wir uns im folgenden hauptsächlich beschäftigen wollen — bei Abwesenheit einer Mischungslücke aus der strengen Gültigkeit von (1a) für die eine Komponente auch die strenge Gültigkeit von (1a) für die andere Komponente folgt. Darüber hinaus dürfen bei solchen Systemen beim Mischungsvorgang keine Enthalpie- und Volumeneffekte auftreten. Mischungen, welche dieses denkbar einfachste Verhalten zeigen, werden allgemein als ideale Mischungen bezeichnet.

## „Ideal verdünnte Lösungen“

In kondensierten Phasen gilt (1a) jedoch selten, bei Systemen mit Mischungslücke nie. Ist nun

$$da_2/dx_2 \neq 0,$$

d. h. tritt bei der Lösung keine Dissoziation des gelösten Stoffes 2 auf, und ist außerdem

$$da_2/dx_2 \neq \infty,$$

d. h. findet keine Dimerisation oder Polymerisation des Stoffes 2 in der Lösung statt, so läßt sich  $a_2$  in eine Potenzreihe nach  $x_2$  entwickeln:

$$a_2 = \alpha_2 x_2 + \beta_2 x_2^2 + \gamma_2 x_2^3 + \dots, \quad (2)$$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

wobei  $\alpha_2 \neq 0$ . Dann muß aber ein Bereich in der Nähe von  $x_2=0$  existieren, in dem (2), nach dem ersten Glied abgebrochen, in dem Verlauf von  $a_2$  mit hinreichender Näherung wiedergibt. Der Umfang dieses Bereiches ist einerseits durch die geforderte Genauigkeit, andererseits durch die von vornherein unbekannte Größe der Koeffizienten  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  usw. bestimmt. Innerhalb dieses Bereiches folgt aus (1) und (2):

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_{2\infty} + RT \ln x_2 \\ \text{mit} \quad \mu_{2\infty} &= \mu_2 + RT \ln \alpha_2. \end{aligned} \quad (1b)$$

Das neue Bezugspotential  $\mu_{2\infty}$  ist wie  $\mu_2$  konzentrationsunabhängig, hängt aber im Gegensatz zu  $\mu_2$  von der Natur des Lösungsmittels ab. Es entspricht keinem realen physikalischen Zustand. Da (1b) dieselbe Form wie (1a) hat, werden Lösungen im Gültigkeitsbereich von (1b) unglücklicherweise als „ideal verdünnte Lösungen“ bezeichnet. Berechnet man nämlich nach (1b) die Enthalpie- und Volumeffekte der partiellen molaren Größen, so findet man konzentrationsunabhängige Werte, ähnlich wie in idealen Mischungen. Dieses Ergebnis widerspricht der Erfahrung, und es ist auch mathematisch nicht gerechtfertigt, mit Hilfe der Näherungsgleichung (1b) diese Effekte zu berechnen, denn aus (1) folgt mit (2)

$$\mu_2 = \mu_{2\infty} + RT \ln x_2 + RT \ln \left( 1 + \frac{\beta_2}{\alpha_2} x_2 + \dots \right).$$

Daraus ergibt sich für die Enthalpiedifferenz

$$\Delta H_2 = H_2 - H_{2\infty} = -RT^2 \frac{x_2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\beta_2}{\alpha_2} \right) + \dots}{1 + (\beta_2/\alpha_2) x_2 + \dots},$$

somit folgt für die Enthalpieänderung bei  $x_2=0$ :

$$\left( \frac{\partial \Delta H_2}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} = -RT^2 \left( \frac{\partial (\beta_2/\alpha_2)}{\partial T} \right). \quad (3)$$

Eine entsprechende Beziehung läßt sich für die partiellen Molvolumina herleiten. Da  $\beta_2$  temperatur- und druckabhängig ist und durchaus von derselben Größenordnung wie  $\alpha_2$  sein kann, ist aus (3) zu erkennen, daß aus (1b) nur dann Schlüsse auf das Grenzverhalten der partiellen Enthalpien und Molvolumina gezogen werden können, wenn (1b) im ganzen Löslichkeitsbereich exakt gilt.

Häufig ersetzt man in (1b) den Molenbruch  $x$  durch die kg-Molarität  $m$  oder durch die Volumkonzentration  $c$  und erhält

$$\mu_2 = \mu_{2\infty m} + RT \ln m_2 \quad (1c)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \mu_{2\infty m} &= \mu_{2\infty} - RT \ln \left( \frac{1000}{M_1} + m_2 \right) \\ \text{oder } \mu_2 &= \mu_{2\infty c} + RT \ln c_2 \end{aligned} \quad (1d)$$

$$\text{mit } \mu_{2\infty c} = \mu_{2\infty} - RT \ln \left( \frac{1000}{M_1} \varrho - \frac{c}{M_1} (M_2 - M_1) \right).$$

Abgesehen davon, daß die Bezugspotentiale  $\mu_{2\infty m}$  und  $\mu_{2\infty c}$  selbst konzentrationsabhängig sind, stellen sie nur noch formale Rechengrößen ohne physikalischen Sinn dar, denn unter dem Logarithmus der Definitionsgleichungen für  $\mu_{2\infty m}$  und  $\mu_{2\infty c}$  stehen dimensionierte Größen.

Nach diesen Bemerkungen ist auch bei der Ermittlung von Bildungsenthalpien chemischer Reaktionen, die aus der Temperaturabhängigkeit z. B. optisch gemessener Gleichgewichtskonstanten berechnet wurden, Vorsicht geboten. Geht man von (1d) aus, so folgt für die Reaktion



bei  $c_i \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} R \ln k_c &= R \ln \frac{c_{AB}}{c_A \cdot c_B} = -\frac{1}{T} (\mu_{AB\infty c} - \mu_{A\infty c} - \mu_{B\infty c}) \\ &= -\frac{1}{T} (\mu_{AB\infty} - \mu_{A\infty} - \mu_{B\infty}) - R \ln \frac{1000}{M_1} \varrho. \end{aligned}$$

Differenziert man nun nach der Temperatur, so wird die Bildungsenthalpie in unendlich verdünnter Lösung

$$\Delta H_\infty = RT^2 \frac{\partial \ln k_c}{\partial T} + RT^2 \frac{\partial \ln \varrho}{\partial T}.$$

Das zweite Glied wird meist vernachlässigt, beträgt jedoch bei Zimmertemperatur für Wasser rund 40 cal, für Methanol rund 180 cal. Ein weiterer Fehler entsteht auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Enthalpien bei  $x_i=0$ , über dessen Größe a priori keine Aussagen gemacht werden können. Um im obigen Fall zuverlässige Werte für die Bildungsenthalpie  $\Delta H_\infty$  zu erhalten, ist es ratsam, als Konzentrationsmaß die Molenbrüche zu wählen, und notwendig,  $d \ln k / dT$  gerade auch in demjenigen Konzentrationsgebiet zu bestimmen, in welchem  $k$  nicht mehr konstant ist, um der Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta H$  Rechnung zu tragen. Aus dem Verlauf von  $d \ln k / dT$  in Abhängigkeit von dem stöchiometrischen Molenbruch einer unabhängigen Komponente kann dann auf  $\Delta H_\infty$  durch Extrapolation geschlossen werden.

Der Begriff der „ideal verdünnten Lösungen“ verführt, wie gezeigt, zu falschen Schlußfolgerungen; aber auch das Bezugspotential  $\mu_{i\infty}$  hat den

großen Nachteil, daß es nur durch sehr präzise Messungen in dem experimentell schwer zugänglichen Gebiet kleiner Konzentrationen bestimmt werden kann. Dadurch werden aber auch alle Aktivitätsmessungen in beliebigen Konzentrationsgebieten unsicher.

### Reale Phase als Bezugzustand

Setzt man jedoch für den festen oder gasförmigen gelösten Stoff in flüssigen Lösungsmitteln:

$$\mu_i = \mu_i + RT \ln a_i, \quad (1e)$$

wobei  $\mu_i$  das chemische Potential desjenigen reinen Stoffes darstellt, der mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht steht, so entfällt eine ganze Reihe von Schwierigkeiten, die durch die Normierung (1b) bedingt sind, und darüber hinaus wird die Thermodynamik der Lösungen anschaulicher und übersichtlicher.

Mit (1e) folgt für die gesättigte Lösung

$$\mu_i' = \mu_i'' + RT \ln a_{is}''$$

(' bezieht sich auf den Bodenkörper, '' auf die Lösung, Index s auf den Sättigungspunkt). Da aber nach Definition

$$\mu_i' = \mu_i''$$

ist, wird

$$a_{is} = 1, \quad x_{is} f_{is} = 1, \quad f_{is} = 1/x_{is}$$

( $f_i$  Aktivitätskoeffizient). Das bedeutet:

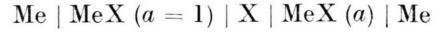
1. In der gesättigten Lösung ist die Aktivität des gelösten Stoffes wie auch die Aktivität des reinen Stoffes bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich 1.

2. Ist die Löslichkeit eines Stoffes in einem Lösungsmittel bekannt, so ist dadurch auch der Aktivitätskoeffizient des gelösten Stoffes in der gesättigten Lösung bestimmt.

Die nach (1e) normierten Aktivitäten sind in dem meist interessierenden Bereich konzentrierter Lösungen bequem zu bestimmen. Geht man von Dampfdruckmessungen aus, so genügt es, von der gesättigten Lösung bis zum interessierenden Konzentrationsbereich zu messen. Aus der Duhem-Marguleschen Gleichung folgt dann

$$\begin{aligned} \ln a_2 &= - \int_{x_{2s}}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \ln a_1 = - \int_{x_{2s}}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \ln p_1, \\ \ln f_2 x_{2s} &= - \int_{x_{2s}}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \ln f_1 = - \int_{x_{2s}}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \ln \frac{p_1}{x_1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Bei Elektrolyten läßt sich  $a_{MeX}$  unmittelbar aus einer Kette ohne Überführung bestimmen. Die Kette



liefert die elektromotorische Kraft

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{MeX}.$$

$E_0$  ist nur von Druck und Temperatur, nicht aber vom Lösungsmittel abhängig, solange der Bodenkörper nicht solvatisiert ist. Bei Kenntnis von  $\mu_{MeX}$ ,  $\mu_{Me}$  und  $\mu_X$  läßt sich  $E_0$  auch berechnen.

### Theoretische Beziehungen

Auch theoretische Betrachtungen lassen sich mit der Normierung (1e) ohne Schwierigkeiten durchführen, wie an einigen Beispielen gezeigt werden soll.

1. *Nernstscher Verteilungssatz.* Gleichgewicht herrscht bei gleichen chemischen Potentialen des gelösten Stoffes in beiden Phasen

$$\mu' = \mu' + RT \ln a' = \mu'' = \mu'' + RT \ln a''$$

oder

$$\frac{a'}{a''} = \exp \left( \frac{\mu'' - \mu'}{RT} \right).$$

Ist der Bodenkörper in beiden Phasen derselbe, so ist auch  $\mu' = \mu''$ , und es gilt

$$a'/a'' = 1. \quad (5)$$

2. *Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit.* In der gesättigten Lösung gilt für alle Temperaturen:

$$a_s = 1 \quad \text{oder} \quad \ln x_s = - \ln f_s.$$

Wird unter Aufrechterhalten des Gleichgewichtes die Temperatur bei konstantem Druck geändert, so wird

$$d \ln x_s = - \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_x dT - \left( \frac{\partial \ln f}{\partial x} \right)_T dx.$$

Nun ist bei  $x = x_s$

$$(\partial \ln f / \partial T)_x = - \Delta H / RT^2$$

( $\Delta H$  letzte Lösungswärme). Damit folgt

$$\frac{dx_s}{dT} \left( \frac{1}{x_s} + \left( \frac{\partial \ln f}{\partial x} \right)_T \right) = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

oder

$$\frac{d \ln x_s}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \frac{1}{(\partial \ln a / \partial \ln x)_T, x = x_s},$$

und da bei  $x = x_s$   $a_s = 1$  ist, wird

$$\frac{dx_s}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \frac{1}{(\partial a / \partial x)_T, x = x_s}. \quad (6)$$

3. Die Druckabhängigkeit der Löslichkeit ergibt sich analog. Bei konstanter Temperatur ist:

$$d \ln x_s = -d \ln f_s = -\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_x dp - \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x}\right)_p dx;$$

daraus folgt, wie leicht zu übersehen,

$$\frac{dx_s}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT(\partial a/\partial x)_{p, x=x_s}}; \quad (7)$$

$\Delta V$  ist die Differenz der partiellen Molvolumina des gelösten Stoffes in der gesättigten Lösung und in reinem Zustand.

4. Für Mischlösungsmittel gilt in gesättigter Lösung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur (gelöster Stoff Index 1):

$$x_2 d \ln a_2 + x_3 d \ln a_3 = 0, \quad (8)$$

denn es ist  $a_1 = 1$ ,  $da_1 = 0$ . Daher gilt für die Partialdrucke der Lösungsmittel

$$x_2 d \ln p_2 + x_3 d \ln p_3 = 0;$$

aus

$$x_1 d \ln f_1 + x_2 d \ln f_2 + x_3 d \ln f_3 = 0$$

und  $d \ln f_{1s} = -d \ln x_{1s}$  folgt

$$d x_{1s} = x_2 d \ln f_2 + x_3 d \ln f_3. \quad (9)$$

#### Näherungswerte für die chemischen Potentiale gelöster Stoffe

Für die praktische Anwendung der Thermodynamik ist der Zusammenhang zwischen Aktivität und Konzentration von großer Bedeutung. Es ist daher ein Vorteil der nach (1e) normierten Aktivitäten, daß für sie Näherungswerte leicht gefunden werden können. Die Aktivität  $a_2$  des gelösten Stoffes ist auf Grund der Stabilitätsbedingungen eine monoton ansteigende Funktion des Molenbruches  $x_2$ , die bei  $a_2 = 0$ ,  $x_2 = 0$  beginnt und bei  $a_2 = 1$ ,  $x_2 = x_{2s}$  endet. Als erste Näherung drängt sich daher der Ansatz

$$a_2 = x_2/x_{2s}$$

auf; das chemische Potential wird dann

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln \frac{x_2}{x_{2s}}. \quad (10)$$

Gilt (10) streng im ganzen Löslichkeitsbereich, so ergibt die Duhem-Margulesche Gleichung für die Aktivität  $a_1$  des Lösungsmittels

$$a_1 = x_1,$$

und für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit folgt aus (6) und (10):

$$d \ln x_s/dT = \Delta H/RT^2. \quad (6a)$$

Dies bedeutet aber, daß die Näherung (10) für ideale Lösungen exakt gilt. Nun löst sich ein fester Stoff in einem Lösungsmittel ideal, wenn seine unterkühlte Schmelze mit dem Lösungsmittel eine ideale Mischung bildet. Die Löslichkeit ist aber allgemein begrenzt durch die Forderung

$$p_2 \leq p_{2s} \quad (11)$$

( $p_2$  Partialdruck des gelösten Stoffes 2 über der Lösung,  $p_{2s}$  Dampfdruck des reinen festen Stoffes 2). Das Gleichheitszeichen bezieht sich dabei auf die gesättigte Lösung. Der Partialdruck über einer idealen Mischung ist aber bekanntlich

$$p_2 = x_2 p_{2L} \quad (12)$$

( $p_{2L}$  Dampfdruck der unterkühlten Schmelze). Aus (11) und (12) läßt sich somit die ideale Löslichkeit  $x_{2s}^i$  eines festen Stoffes berechnen zu

$$x_{2s}^i = p_{2s}/p_{2L}. \quad (13)$$

Das Verhältnis der Dampfdrucke ergibt sich aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung für Verdampfung und Sublimation bei bekannter Schmelzwärme  $\Delta H^F$  und Schmelztemperatur  $T_m$  (Näheres siehe Hildebrand und Scott<sup>1</sup>) in erster Näherung zu

$$\log x_{2s}^i = \log \frac{p_{2s}}{p_{2L}} = -\frac{\Delta H^F}{4,575} \left( \frac{T_m - T}{T_m T} \right). \quad (14)$$

Ist außerdem die Differenz  $\Delta c_p$  der spezifischen Wärmen von Schmelze und festem Stoff bekannt, so lautet die zweite Näherung

$$\log x_{2s}^i = -\frac{\Delta H^F}{4,575} \left( \frac{T_m - T}{T_m T} \right) + \frac{\Delta c_p}{4,575} \frac{T_m - T}{T} - \frac{\Delta c_p}{1,987} \log \frac{T_m}{T}. \quad (14a)$$

Stimmt die berechnete ideale Löslichkeit mit der experimentell gemessenen Löslichkeit überein, so gilt (10) exakt mit allen daraus zu ziehenden Folgerungen. Meistens sind jedoch ideale und reale Löslichkeit verschieden, und (10) ist nur eine mehr oder weniger grobe Näherung für die Aktivität oder das chemische Potential des gelösten Stoffes, aus welcher selbstverständlich keine Schlüsse auf Enthalpieeffekte gezogen werden dürfen.

Auch für vollständig dissoziierte oder polymerisierte Stoffe läßt sich eine erste Näherung finden, die (10) äquivalent ist. Bei idealem Verhalten des Lösungsmittels wird dessen Aktivität

<sup>1</sup> J. H. Hildebrand u. R. L. Scott, Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold Publishing Corporation, New York 1950, S. 27.



$$a_1 = \frac{n_1}{n_1 + \nu n_2} = \frac{x_1}{x_1 + \nu x_2},$$

wenn der gelöste Stoff in  $\nu$  Teilchen zerfällt, oder wenn sein Polymerisationsgrad  $1/\nu$  ist. Damit ergibt die Duhem-Margulesse Gleichung

$$a_2 = \frac{x_2^\nu}{(1 + (\nu - 1)x_2)^\nu} : \frac{x_{2s}^\nu}{(1 + (\nu - 1)x_{2s})^\nu} \quad (15)$$

Bei Verschiedenheit von idealer und realer Löslichkeit läßt sich auch leicht eine zweite Näherung für die Aktivität des gelösten Stoffes angeben. An Stelle von (12) tritt bei realen Mischungen

$$p_2 = a_2^- p_{2L}, \quad (12a)$$

wenn mit  $a_2^-$  die auf die unterkühlte Schmelze normierte Aktivität bezeichnet wird. Wählt man für  $a_2^-$  den Ansatz

$$a_2^- = \exp\{A(1 - x_2)^2\}, \quad (16)$$

so kann die Konstante  $A$  aus (12a), (13) und (16) bestimmt werden zu

$$A = \frac{1}{(1 - x_{2s})^2} \ln \frac{x_{2s}^i}{x_{2s}}. \quad (17)$$

Aus (16) folgt, wenn wieder zu der Normierung (1e) zurückgekehrt wird, als zweite Näherung für  $a_2$

$$a_2 = \frac{x_2}{x_{2s}} \exp\{A[(1 - x_2)^2 - (1 - x_{2s})^2]\}, \quad (18)$$

wobei  $A$  nach (17) bekannt ist.

Vergleicht man (18) mit (10), so zeigt sich, daß die Differenz zwischen erster und zweiter Näherung um so größer ist, je mehr die ideale Löslichkeit von der realen Löslichkeit abweicht und je größer die reale Löslichkeit selbst ist. Bei sehr geringer Löslichkeit wird daher häufig die erste Näherung voll ausreichen. Eine nähere Betrachtung zeigt darüber hinaus, daß auch die zweite Näherung um so besser den Verlauf der Aktivitäten wiedergibt, je geringer die Löslichkeit des betreffenden Stoffes ist.

### Anwendungsbeispiele

Die nach (10) und (18) gegebenen Näherungswerte für die Aktivitäten gelöster Stoffe ermöglichen es nun, eine Reihe von thermodynamischen Aufgaben mit geringem Rechenaufwand zu lösen. Wir beschränken uns darauf, chemische Gleichgewichte in Lösungen und die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten näher zu betrachten. Mit (1e) folgt für das Gleichgewicht der oben schon einmal betrachteten Reaktionen

$$RT \ln K(p, T) = RT \ln \frac{a_{AB}}{a_A \cdot a_B} = -(\mu_{AB} - \mu_A - \mu_B). \quad (19)$$

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K$  ist hier unabhängig von der Natur des Mediums, in welchem sich die Reaktion abspielt, und kann aus kalorischen Daten und Dampfdruckmessungen berechnet werden. Mit der ersten Näherung (10) folgt aus (19)

$$k = \frac{x_{AB}}{x_A \cdot x_B} = \frac{x_{ABs}}{x_{As} \cdot x_{Bs}} K(p, T). \quad (20)$$

Sind also die Löslichkeiten der Reaktionspartner bekannt, so lassen sich Stoffausbeuten auch in kondensierten Systemen berechnen. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß die Löslichkeiten  $x_{is}$  von allen anwesenden Stoffen abhängen. Die Beziehung (20) ist bereits von Dimroth<sup>2</sup> mit Hilfe von Kreisprozessen abgeleitet und an umfangreichem experimentellem Material überprüft worden. Dimroth benützte als Konzentrationsmaß die Volumkonzentrationen, doch ist dies im Rahmen der Näherung unbedeutend. In der modernen thermodynamischen Literatur findet sich diese Beziehung nur noch selten, obwohl sie für den Chemiker von großer Bedeutung ist. Nach der obigen Darstellung ergibt sich die Dimrothsche Beziehung zwangsläufig, und ihr Geltungsbereich ist klar abgesteckt. Mittels der zweiten Näherung kann (20) verbessert werden, und auch die Differenz der freien Enthalpien kann mit ihrer Hilfe aus Gleichgewichts- und Löslichkeitsmessungen in Lösungen bestimmt werden.

Mit dem Nernstschen Verteilungssatz (5) ergibt die erste Näherung

$$x_2'/x_2'' = x_{2s}'/x_{2s}'',$$

also einen ungefähren Wert für den Verteilungskoeffizienten. Mit der zweiten Näherung folgt

$$\frac{x_2'}{x_2''} = \frac{x_{2s}'}{x_{2s}''} \exp\{A''[(1 - x_2'')^2 - (1 - x_{2s}'')^2] - A'[(1 - x_2')^2 - (1 - x_{2s}')^2]\}. \quad (21)$$

(18) erlaubt somit auch, die Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten zu berechnen.

Leider sind in der Literatur kaum Angaben über Aktivitäten von Lösungen fester Nichtelektrolyte, für welche (18) in erster Linie gilt, zu finden. Auch die zahlreichen Angaben für Verteilungsgleichge-

<sup>2</sup> O. Dimroth, Liebigs Ann. Chem. **377**, 127 [1910]; **399**, 91 [1913]; **438**, 58 [1924].

wichte können zur Überprüfung von (21) nicht herangezogen werden, da ausschließlich Volumkonzentrationen angegeben sind und zuverlässige Werte der Dichten fehlen. Zum Vergleich der zweiten Näherung mit der Erfahrung wurde daher das Verteilungsgleichgewicht von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff bei  $(25 \pm 0,01)^\circ \text{C}$  gemessen. Die Lösungen wurden 24 Stdn. im Thermostaten geschüttelt und nach der von Kortüm und

$x_{\text{Jod}}$ in $\text{H}_2\text{O}$	$x_{\text{Jod}}$ in $\text{CS}_2$
$1,995 \cdot 10^{-5}$	$4,254 \cdot 10^{-2}$
$1,348 \cdot 10^{-5}$	$2,774 \cdot 10^{-2}$
$1,114 \cdot 10^{-5}$	$2,216 \cdot 10^{-2}$
$0,820 \cdot 10^{-5}$	$1,601 \cdot 10^{-2}$
$0,517 \cdot 10^{-5}$	$1,039 \cdot 10^{-2}$
$0,316 \cdot 10^{-5}$	$0,634 \cdot 10^{-2}$

Tab. 1. Experimentelle Werte des Verteilungsgleichgewichtes von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff.

$x_{\text{Jod}}$ in $\text{CS}_2$	$x_{\text{Jod}}$ in $\text{H}_2\text{O}$
0,010	$0,515 \cdot 10^{-5}$
0,020	$0,995 \cdot 10^{-5}$
0,030	$1,440 \cdot 10^{-5}$
0,040	$1,860 \cdot 10^{-5}$
0,050	$2,247 \cdot 10^{-5}$
0,0546	$2,418 \cdot 10^{-5}$

Tab. 2. Berechnete Werte des Verteilungsgleichgewichtes von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff.

<sup>3</sup> G. Kortüm u. M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforsch. **5a**, 544 [1950].

Kortüm-Seiler<sup>3</sup> angegebenen Methode analysiert. Der relative Fehler in  $x_{\text{Jod}}$  betrug maximal 30/100. Die Meßwerte sind in Tab. 1, die nach (21) berechneten Werte in Tab. 2 zusammengestellt.

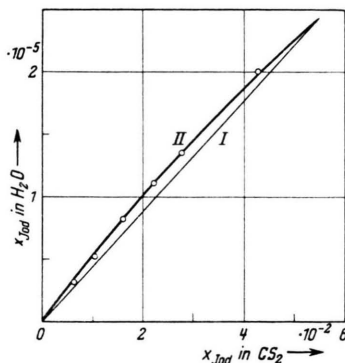


Abb. 1. Verteilungsgleichgewicht von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, I: 1. Näherung; II: 2. Näherung.  $\circ$  Meßpunkte.

Die ideale Löslichkeit von Jod,  $x^i = 0,258$ , und die reale Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff,  $x = 0,0546$ , wurden aus Hildebrand und Scott<sup>1</sup> (S. 274) entnommen; die Löslichkeit des Jods in Wasser,  $x = 2,418 \cdot 10^{-2}$ , wurde aus Löslichkeitsangaben bei Pascal<sup>4</sup> ermittelt. In Abb. 1 sind erste und zweite Näherung sowie die Meßpunkte eingetragen.

<sup>4</sup> P. Pascal, Traité de chimie minérale I, Masson et Cie, Paris 1931, S. 662.

## Der Zusammenhang von Elektronenemission und Lumineszenzerscheinungen angeregter Kristalle \*

Von J. LEPPER

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen

(Z. Naturforsch. **10a**, 47—52 [1955]; eingegangen am 3. Dezember 1954)

Die Beziehungen zwischen Lumineszenz und Elektronenemission angeregter Kristalle werden untersucht, um auf den Mechanismus der Elektronenemission schließen zu können.

Die Versuche zeigen, daß die gleichen Haftstellen, die für die Lumineszenz verantwortlich sind, auch die Elektronenemission verursachen. Die Ergebnisse werden dahin gedeutet, daß ein Teil der Elektronen des angeregten Kristalls entweder unter Lumineszenz oder strahlungslos in den Grundzustand zurückkehrt, ein anderer Teil aber auf Grund der geringen Austrittsarbeit vieler Kristalle aus der Oberfläche austreten kann. Die Elektronenemission kann damit als Maß für die zeitliche Elektronendichte im Leitfähigkeitsband angesehen werden.

Kramer stellte fest, daß angeregte Kristalle Elektronen emittieren können. Nichtmetalle in kristalliner Form, wie Quarz, Flußspat oder Ka-

liumsulfat, zeigen nach Zertrümmerung eine abklingende Elektronenemission<sup>1</sup>. Den gleichen Effekt einer Elektronenemission weisen viele Kri-

\* Auszugsweise vorgetragen auf der gemeinsamen Tagung der Physikalischen Gesellschaften Hessen-Mittelrhein und Württemberg-Baden in Stuttgart am

30. 4. 1954, vergl. Phys. Verhandl. **5**, Heft 3, 63 [1954].

<sup>1</sup> J. Kramer, Z. Phys. **128**, 538 [1950].