

Gamma S und RW 534 in den Abb. 2 und 4 ablesen kann.

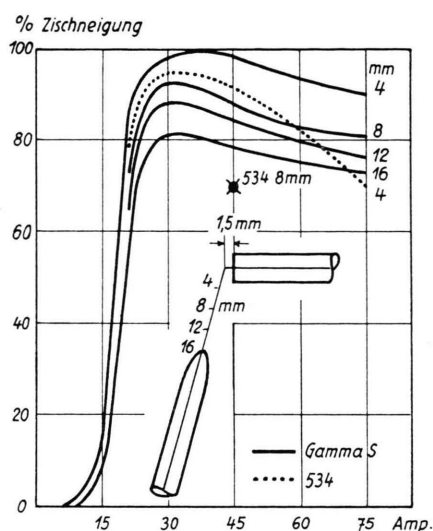


Abb. 4. Abhängigkeit der Zischneigung von der Stromstärke und der Bogenlänge für zwei verschiedene positive 7 mm-Homogenkohlen nach Messungen von SCHLUGE und FINKELNBURG<sup>3</sup>.

### c) Die Abhängigkeit der Zischneigung von der Bogenlänge

Bei zunehmender Bogenlänge wird die der Kathode zugewandte Mantelfläche der Positivkohle – man bedenke, daß die Kohlen in Winkelstellung gebrannt werden – nicht mehr in gleicher Weise durch die aus dem Plasma aus Richtung Kathode erfolgende Konvektionserwärmung beliefert wie bei kleinerer Bogenlänge. Folglich ist im Mittel bei größeren Bogenlängen die Temperatur des die Positivkohle umgebenden Gasraumes geringer als bei kleineren Bogenlängen. Geringere Temperatur bedeutet aber, daß der neuzündende Bogen häufiger die Bedingungen der Feldionisierung vorfindet. Das heißt, daß mit zunehmender Bogenlänge die Zischneigung geringer und der Zischeinsatz etwas zu größeren Stromstärken hin verschoben wird.

Wir danken Herrn DR. H. SCHLUGE für die uns zur Verfügung gestellten Filme und Diapositive, sowie für seine kritische Diskussion unserer Ergebnisse.

## Zur Anwendung der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren auf reversible galvanische Ketten

Von HEINZ MAUSER und GUSTAV KORTÜM

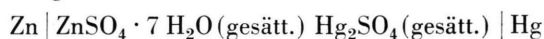
Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen  
(Z. Naturforsch., **11 a**, 196–200 [1956]; eingegangen am 13. Dezember 1955)

Die Anwendung der VAN'T HOFF'schen Reaktionsisobaren zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie aus der Temperaturabhängigkeit der EMK reversibler galvanischer Ketten wird untersucht. Ist die Mischphase, in der die Reaktion abläuft, mit anderen Phasen im thermischen Gleichgewicht, so ist eine „naive“ Anwendung der VAN'T HOFF'schen Reaktionsisobaren nicht mehr zulässig. Für drei charakteristische Fälle werden die korrekten Beziehungen abgeleitet.

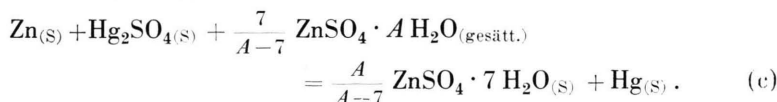
In neuerer Zeit haben BARIEAU<sup>1</sup> und JAMES<sup>2</sup> die Anwendung der GIBBS-HELMHOLTZ'schen Gleichung zur Berechnung der Reaktionsentropie reversibler galvanischer Ketten untersucht. BARIEAU vertritt die Ansicht, daß bei Ketten, in welchen ein Phasengleichgewicht mit einem Bodenkörper besteht, die „complete cell reaction“ aufgefunden wer-

den muß, und daß die Temperaturabhängigkeit der EMK in jedem Falle die Reaktionsentropie eben dieser Zellreaktion ergibt.

So gibt BARIEAU für die Kette



die folgenden möglichen Zellreaktionen an:



<sup>1</sup> R. E. BARIEAU, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4023 [1950].

<sup>2</sup> C. M. JAMES, J. Chem. Phys. **19**, 1059 [1951].



( $A$  gibt die Zusammensetzung der gesättigten Lösung in Mol Wasser pro Mol Zinksulfat an; der Index  $S$  bezieht sich auf festen Zustand.)

Nur die Reaktion (c), in der alle Folgereaktionen enthalten sind, die daher aber auch gar keine chemische Reaktion im üblichen Sinne mehr ist, stellt nach BARIEAU die „complete cell reaction“ dar.

JAMES nimmt an, daß bei diesen Zellen verschiedene linear unabhängige Zellreaktionen angegeben werden können und daß unter gewissen Voraussetzungen eine bestimmte Linearkombination dieser Reaktionen gefunden werden kann, welcher gerade die aus der Temperaturabhängigkeit ermittelte Reaktionsentropie entspricht. Im Zusammenhang mit einer vorangegangenen Arbeit<sup>3</sup> beschäftigten wir uns mit der analogen Frage der Anwendung der VAN'T HOFFSCHEN REAKTIONISISOBAREN zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie galvanischer Ketten, sind dabei aber zu etwas anderen Ergebnissen gekommen als BARIEAU und JAMES.

Die chemischen Reaktionen in galvanischen Ketten sind im allgemeinen Reaktionen in offenen Systemen. Die Mischphase, in welcher die chemische Reaktion abläuft, befindet sich im Stoffaustausch mit benachbarten Phasen (Elektroden, Reaktionsprodukte als Bodenkörper, nicht an der Reaktion beteiligte Fremdstoffe als Bodenkörper usw.). Für das totale Differential der PLANCKSchen Funktion der Mischphase, in der die Reaktion abläuft, gilt

$$d\Phi = -\frac{H}{T^2}dT + \sum_i \frac{\mu_i}{T}dn_i \quad (dp=0), \quad (1)$$

(Bedeutung der Symbole vgl. l.c.<sup>3</sup>). Die Summe ist dabei über alle in der Mischphase anwesenden Stoffe zu erstrecken. Die Änderung der Molzahl der Reaktionspartner  $i$  setzt sich zusammen aus Änderungen der Molzahl infolge des Ablaufes der chemischen Reaktion innerhalb der Mischphase  $d_i n_i$  und aus Änderungen der Molzahl infolge eines eventuellen Stoffaustausches mit einer benachbarten Phase  $d_e n_i$ , es ist also:

$$dn_i = d_i n_i + d_e n_i.$$

Die Änderungen  $d_i n_i$  sind der für chemische Reaktionen allgemein gültigen Beziehung

$$d_i n_i = \nu_i d\lambda$$

( $\nu_i$  stöchiometrischer Koeffizient,  $\lambda$  Reaktionslaufzahl) unterworfen. Berücksichtigen wir dies, so folgt aus (1)

$$d\Phi = -\frac{H}{T^2}dT + \sum_i \nu_i \frac{\mu_i}{T}d\lambda + \sum_k \frac{\mu_k}{T}d_e n_k, \quad (2)$$

$i$  ist dabei über alle Reaktionspartner,  $k$  über alle in der Mischphase anwesenden Stoffe zu summieren.

Um die Gleichgewichtsbedingung aufzufinden, berechnen wir nach den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse<sup>4</sup> die Entropieerzeugung  $dS_i/dt$  ( $t$  Zeit). Die Energieänderung des betrachteten irreversiblen Prozesses ist gegeben durch

$$dU = dQ - p dV + E I dt + \sum_k H_k d_e n_k; \quad (3)$$

$Q$  ist die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme,  $E$  die Gegenspannung,  $I$  die Stromstärke, und die  $H_k$  im letzten Glied sind die partiellen Enthalpien der mit der Umgebung im Austausch stehenden Stoffe in der Mischphase<sup>4</sup>. Für die Änderung der Entropie ergibt sich, wenn wir wie üblich die Gültigkeit der GIBBSschen Fundamentalgleichung auch außerhalb des Gleichgewichtes voraussetzen,

$$dS = \frac{1}{T} \left( dU + p dV - \sum_i \nu_i \mu_i d\lambda - \sum_k \mu_k d_e n_k \right). \quad (4)$$

Außerdem besteht zwischen der Stromstärke  $I$  und der Reaktionsgeschwindigkeit  $v = d\lambda/dt$  der Zusammenhang:

$$I = z F v = z F \cdot d\lambda/dt \quad (5)$$

( $z$  elektrochemische Wertigkeit der Reaktion,  $F$  das FARADAY-Äquivalent).

Ersetzt man  $U$  in (4) durch (3), so folgt mit Rücksicht auf (5):

$$dS = \frac{1}{T} \left( dQ + (z F E - \sum_i \nu_i \mu_i) d\lambda + \sum_k (H_k - \mu_k) d_e n_k \right). \quad (6)$$

Die durch (6) gegebene Entropieänderung läßt sich nun in zwei Teile aufspalten. Differenzieren wir nach der Zeit, so erhalten wir erstens den Entropiefluß zur Umgebung  $dS_e/dt$ :

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} + \sum_k \frac{H_k - \mu_k}{T} \frac{d_e n_k}{dt} \geq 0 \quad (7)$$

und zweitens die Entropieerzeugung im System  $dS_i/dt$ :

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{1}{T} \left( z F E - \sum_i \nu_i \mu_i \right) \frac{d\lambda}{dt} \geq 0. \quad (8)$$

<sup>3</sup> H. MAUSER, Z. Naturforsch. **11a**, 123 [1956].

<sup>4</sup> Vgl. I. PRIGOGINE, Étude Thermodynamique des Phénomènes irréversibles, Desoer, Liège 1947; R. HAASE, Ergebn.

exakt. Naturw. **26**, 56 [1952]; S. R. DE GROOT, Thermodynamics of Irreversible Processes, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1952.

Während der Entropiefluß beliebiges Vorzeichen haben kann, muß nach dem erweiterten zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Entropieerzeugung bei irreversiblen Vorgängen positiv sein und beim Erreichen des Gleichgewichtszustandes null werden. Unter Rücksicht auf die in Gleichgewichtsnähe gültige lineare Beziehung<sup>4</sup>

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{\alpha}{T} \left( z F E - \sum_i \nu_i \mu_i \right)$$

finden wir die Gleichgewichtsbedingung:

$$z F E = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G, \quad d\lambda/dt = 0. \quad (9)$$

Dieses Ergebnis zeigt klar, daß durch die EMK nur die Nutzarbeit einer eindeutig festgelegten chemischen Reaktion erfaßt wird, unabhängig davon, ob als Folge der Reaktion Stoffaustausch mit koexistierenden Phasen eintritt oder nicht. Die Nutzarbeit ist die stöchiometrische Summe der chemischen Potentiale der Reaktionspartner. Da aber in einer vorgegebenen reversiblen galvanischen Kette die Reaktionspartner, ihre stöchiometrischen Koeffizienten sowie ihre chemischen Potentiale eindeutig festliegen, ist die Bedeutung der „complete cell reaction“<sup>1</sup> nicht einzusehen und die Existenz mehrerer linear unabhängiger Zellreaktionen<sup>2</sup> unmöglich<sup>5</sup>.

Für die Temperaturabhängigkeit der Nutzarbeit  $\Delta G$  folgt aus (2)

$$\left( \frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right)_{\lambda, p, n_k} = - \frac{\Delta H}{T^2}. \quad (10)$$

Die Reaktionslaufzahl wird bei Messung der EMK grundsätzlich konstant gehalten, was auch aus der Gleichgewichtsbedingung (9) folgt. Stehen jedoch weitere Phasen mit der Mischphase, in der die Reaktion abläuft, im Gleichgewicht, so können nicht mehr alle  $n_k$  konstant gehalten werden. An Stelle von (10) wird dann:

$$\begin{aligned} \left( \frac{d(\Delta G/T)}{dT} \right)_\lambda &= - \frac{\Delta H}{T^2} + \sum_k \left( \frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial n_k} \right)_{T, \lambda} \left( \frac{d n_k}{dT} \right)_\lambda \\ &= - \frac{\Delta H}{T^2} + \sum_i \left( \nu_i R \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{n_i, \lambda} \right. \\ &\quad \left. + R \sum_k \sum_i \nu_i \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial n_k} \right)_{T, \lambda} \left( \frac{d n_k}{dT} \right)_\lambda \right) \\ &= - \frac{\Delta H}{T^2} + R \sum_i \nu_i \left( \frac{d \ln a_i}{dT} \right)_{\lambda, p}. \end{aligned} \quad (11)$$

Zwar gehen sowohl BARIEAU wie JAMES in ihren Untersuchungen ebenfalls von (11) aus, doch glauben sie durch geeignete Wahl der Zellenreaktion das zweite Glied in (11) zum Verschwinden bringen zu können. Dies ist nach den bisherigen Ausführungen jedoch nicht möglich, da mit der eindeutigen Festlegung der chemischen Potentiale der Reaktionspartner auch das zweite Glied in (11) einen eindeutig festgelegten Wert hat.

Um die Beziehung (11) in konkreten Fällen anwenden zu können, müssen wir jeweils untersuchen, welche Bedeutung dem Glied

$$R \sum_i \nu_i \left( \frac{d \ln a_i}{dT} \right)_\lambda$$

zukommt. Wir wollen diese Untersuchung im folgenden für einige charakteristische Möglichkeiten durchführen. Wir normieren dabei alle chemischen Potentiale in der Mischphase grundsätzlich auf die realen reinen Stoffe, im besonderen bei gelösten Gasen und festen Stoffen auf die mit der gesättigten Lösung unter denselben äußeren Bedingungen koexistierenden realen Phasen.

#### 1. Alle Reaktionspartner stehen im Gleichgewicht mit ihren realen reinen Phasen

Da bei obiger Normierung die Aktivitäten aller in gesättigter Lösung vorkommenden Stoffe bei allen Temperaturen, allen Drucken und allen Konzentrationen weiterer nicht an der Reaktion beteiligter Stoffe

$$a_i = 1$$

sind<sup>6</sup>, folgt unmittelbar:

$$d \ln a_i / dT = 0, \quad R \sum_i \nu_i (d \ln a_i / dT) = 0.$$

Folglich wird in diesem System nur die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  im Grundzustand gemessen. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Natur des Lösungsmittels und der Anwesenheit weiterer an der Reaktion unbeteiligter Stoffe, gleichgültig ob diese gesättigt oder ungesättigt vorliegen.

<sup>5</sup> Aus (9) und (2) ist ersichtlich, daß durch Messung der EMK der partielle Differentialquotient

$$\Delta G/T = (\partial \Phi / \partial \lambda)_{n_k, T}$$

in der Mischphase zugänglich ist. Der totale Differentialquotient

$$(d\Phi/d\lambda)_T = (\partial \Phi / \partial \lambda)_{n_k, T} + \sum_k (\mu_k/T) (dn_k/d\lambda)_T$$

bestimmt zwar die tatsächliche Änderung des PLANCKSchen Potentials in der Mischphase, doch ist der ihm zugrunde liegende Vorgang ohne Einfluß auf die EMK.

<sup>6</sup> H. MAUSER u. G. KORTÜM, Z. Naturforschg. **10 a**, 42 [1955].

2. *Ein Reaktionspartner liegt in ungesättigter Lösung vor*

$\text{Me} \mid \text{Me X (ungesätt.)} \mid \text{Me' X (gesätt.)} \mid \text{Me'}$ ,  
so finden wir für die Nutzarbeit

Betrachten wir als Beispiel die Kette:

$$\Delta G = \mu_{\text{Me' X}} + \mu_{\text{Me}} - \mu_{\text{Me X}} - \mu_{\text{Me'}}.$$

Für die totalen Differentiale auf der rechten Seite von (11) gilt:

$$\begin{aligned} R \left( \frac{d \ln a_{\text{Me X}}}{dT} \right)_{\lambda} &= - \frac{H_{\text{Me X}} - H_{\text{Me X}}}{T^2} + R \left( \frac{\partial \ln a_{\text{Me X}}}{\partial n_{\text{Me' X}}} \right)_{T, n_{\text{Me X}}} \left( \frac{d n_{\text{Me' X}}}{dT} \right)_{\lambda}, \\ R \left( \frac{d \ln a_{\text{Me' X}}}{dT} \right)_{\lambda} &= - \frac{H_{\text{Me' X}} - H_{\text{Me' X}}}{T^2} + R \left( \frac{\partial \ln a_{\text{Me' X}}}{\partial n_{\text{Me' X}}} \right)_{T, n_{\text{Me X}}} \left( \frac{d n_{\text{Me' X}}}{dT} \right)_{\lambda} = 0. \end{aligned}$$

Daraus folgt aber

$$\begin{aligned} R \left( \frac{d \ln a_{\text{Me X}}}{dT} \right)_{\lambda} &= - \frac{H_{\text{Me X}} - H_{\text{Me X}}}{T^2} + \frac{(\partial \ln a_{\text{Me X}} / \partial n_{\text{Me' X}}) T}{(\partial \ln a_{\text{Me' X}} / \partial n_{\text{Me' X}}) T} \frac{H_{\text{Me' X}} - H_{\text{Me' X}}}{T^2} \\ &= - \frac{H_{\text{Me X}} - H_{\text{Me X}}}{T^2} + x_{\text{Me' X}} \left( \frac{-1/(1-x_{\text{Me' X}}) + \partial \ln f_{\text{Me X}} / \partial x_{\text{Me' X}}}{1+x_{\text{Me' X}} \cdot \partial \ln f_{\text{Me' X}} / \partial x_{\text{Me' X}}} \right) \frac{H_{\text{Me' X}} - H_{\text{Me' X}}}{T^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Mit (12) und (11) folgt schließlich

$$-T^2 \left( \frac{d(\Delta G/T)}{dT} \right)_{\lambda} = H_{\text{Me' X}} + H_{\text{Me}} - H_{\text{Me X}} - H_{\text{Me'}} - x_{\text{Me' X}} \left( \frac{-1/(1-x_{\text{Me' X}}) + \partial \ln f_{\text{Me X}} / \partial x_{\text{Me' X}}}{1+x_{\text{Me' X}} \cdot \partial \ln f_{\text{Me' X}} / \partial x_{\text{Me' X}}} \right) (H_{\text{Me' X}} - H_{\text{Me' X}}). \quad (13)$$

Nur wenn  $x_{\text{Me' X}}$  sehr klein ist, wird

$$-T^2 \left( \frac{d(\Delta G/T)}{dT} \right)_{\lambda} \approx H_{\text{Me' X}} + H_{\text{Me}} - H_{\text{Me X}} - H_{\text{Me'}}. \quad (13a)$$

Ist die Sättigungslöslichkeit von  $\text{Me' X}$  jedoch größer, so kann das zweite Glied in (13) wesentlichen Einfluß gewinnen. In diesem Beispiel ist  $H_{\text{Me X}}$  natürlich abhängig von der Art des Lösungsmittels und von der Anwesenheit weiterer nicht an der Reaktion teilnehmender Stoffe. Liegen letztere in ungesättigter Lösung vor, so wird dadurch die Form von (12) nicht geändert, wohl aber, wenn diese in gesättigter Lösung vorliegen. (12) ist in diesem Falle durch einen komplizierteren Ausdruck zu ersetzen, der nach dem oben gegebenen Vorbild im Bedarfsfalle ohne zusätzliche Schwierigkeiten gefunden werden kann. Bei nicht zu großen Sättigungskonzentrationen  $x_{ks}$  der in gesättigter Lösung vorliegenden Stoffe  $k$  ergibt sich für den in ungesättigter Lösung vorliegenden Reaktionspartner  $i$  näherungsweise:

$$R v_i \left( \frac{d \ln a_i}{dT} \right)_{\lambda} = - \frac{v_i}{T^2} \left[ (H_i - H_i) + \sum_k x_{ks} F_k \Delta H_k^1 \right]; \quad (12a)$$

dabei sind die Koeffizienten  $F_k$  in der Größenordnung von 1,  $\Delta H_k^1$  sind die letzten Lösungswärmen.

3. *Ein Reaktionspartner liegt gesättigt als Solvat vor*

Als Beispiel wählen wir die Kette:

$\text{Me} \mid \text{Me X} \cdot \text{H}_2\text{O (gesätt. in H}_2\text{O)} \mid \text{Me' X (gesätt.)} \mid \text{Me'}$ .

Die Komponente  $\text{Me X} \cdot \text{H}_2\text{O}$  liegt als Bodenkörper vor. In der gesättigten Lösung wird also die Aktivität dieser Komponente

$$a_{\text{Me X} \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1.$$

Die Nutzarbeit ist somit gegeben durch

$$\Delta G = \mu_{\text{Me X} \cdot \text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{Me'}} - \mu_{\text{Me' X}} - \mu_{\text{Me}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (14)$$

Zum selben Ergebnis würde uns aber auch der formale Ansatz

$$\Delta G = \mu_{\text{Me X}} + \mu_{\text{Me'}} - \mu_{\text{Me' X}} - \mu_{\text{Me}} \quad (15)$$

führen. Nun wäre aber die Bedeutung von  $\mu_{\text{Me X}}$  unter den gegebenen physikalischen Umständen zu untersuchen. Auf Grund des Hydrat-Anhydrid-Gleichgewichtes besteht die Beziehung:

$$\mu_{\text{Me X} \cdot \text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{Me X}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0. \quad (16)$$

Aus (15) und (16) folgt dann wieder (14). Auch in diesem Beispiel ist die Zellenreaktion eindeutig festgelegt. Zur Bestimmung von

$$R (d \ln a_{\text{H}_2\text{O}} / dT)_{\lambda}$$

erhalten wir nun das Gleichungssystem (17):

$$\begin{aligned}
 R\left(\frac{d \ln a_{\text{H}_2\text{O}}}{dT}\right)_\lambda &= -\frac{H_{\text{H}_2\text{O}} - \mathbf{H}_{\text{H}_2\text{O}}}{T^2} + R\left(\frac{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial n_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}\right)\left(\frac{dn_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}{dT}\right)_\lambda + R\left(\frac{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial n_{\text{Me}'\text{X}}}\right)\left(\frac{dn_{\text{Me}'\text{X}}}{dT}\right)_\lambda, \\
 R\left(\frac{d \ln a_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}{dT}\right)_\lambda &= -\frac{\Delta H^1_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}{T^2} + R\left(\frac{\partial \ln a_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}{\partial n_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}\right)\left(\frac{dn_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}{dT}\right)_\lambda + R\left(\frac{\partial \ln a_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}{\partial n_{\text{Me}'\text{X}}}\right)\left(\frac{dn_{\text{Me}'\text{X}}}{dT}\right)_\lambda = 0, \\
 R\left(\frac{d \ln a_{\text{Me}'\text{X}}}{dT}\right)_\lambda &= -\frac{\Delta H^1_{\text{Me}'\text{X}}}{T^2} + R\left(\frac{\partial \ln a_{\text{Me}'\text{X}}}{\partial n_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}\right)\left(\frac{dn_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}{dT}\right)_\lambda + R\left(\frac{\partial \ln a_{\text{Me}'\text{X}}}{\partial n_{\text{Me}'\text{X}}}\right)\left(\frac{dn_{\text{Me}'\text{X}}}{dT}\right)_\lambda = 0.
 \end{aligned} \quad (17)$$

Besteht nun das Lösungsmittel nur aus Wasser, und sind keine weiteren Stoffe in ungesättigter Lösung anwesend, so können wir die Gln. (17) der Reihe nach mit den jeweiligen Molzahlen  $n_i$  multiplizieren und danach addieren. Mit der GIBBS-DUHEM-MARGULESSchen Gleichung erhalten wir dann:

$$R\left(\frac{d \ln a_{\text{H}_2\text{O}}}{dT}\right)_\lambda = -\frac{1}{T^2}\left(H_{\text{H}_2\text{O}} - \mathbf{H}_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{n_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \Delta H^1_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}} - \frac{n_{\text{Me}'\text{X}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \Delta H^1_{\text{Me}'\text{X}}\right).$$

Damit folgt:

$$-T^2\left(\frac{d(\Delta G/T)}{dT}\right)_\lambda = \mathbf{H}_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}} + \mathbf{H}_{\text{Me}'\text{X}} - \mathbf{H}_{\text{Me}'\text{X}} - \mathbf{H}_{\text{Me}} - H_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{n_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \Delta H^1_{\text{MeX} \cdot \text{H}_2\text{O}} - \frac{n_{\text{Me}'\text{X}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \Delta H^1_{\text{Me}'\text{X}}. \quad (18)$$

Sind jedoch weitere in der Mischphase vorliegende Stoffe nicht gesättigt, so können die Differentialkoeffizienten der Aktivitäten durch dieses Verfahren nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden. Dann ist es notwendig, das System der Koexistenzgleichungen aufzulösen und die so bestimmten  $dn_i/dT$  in die erste der Gln. (17) einzusetzen.

Das Ergebnis dieser Untersuchung läßt sich in allen Einzelheiten sinngemäß auf die Bestimmung der Reaktionsentropie mittels der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung übertragen.

Der korrekte Ausdruck für die Berechnung der Wärmekapazität des Systemes pro Formelumsatz aus dem zweiten Differentialquotienten der EMK nach der Temperatur läßt sich auf die zu (11) analoge Form

$$\frac{d^2 \Delta G}{dT^2} = \frac{\Delta C_p}{T} + R \sum_i n_i \frac{d^2 T \ln a_i}{dT^2} \quad (19)$$

bringen. Stehen wieder alle Reaktionspartner im Gleichgewicht mit ihren realen Phasen, so ist auch hier

$$d^2 T \ln a_i / dT^2 = 0,$$

und damit wird

$$\frac{d^2 \Delta G}{dT^2} = \frac{\Delta C_p}{T}.$$

Ist dies jedoch nicht der Fall, so werden die Formeln recht umfangreich, so daß wir auf ihre Wiedergabe verzichten wollen. Die Rechnung zeigt aber auch hier, daß der Unterschied

$$\varepsilon = \frac{d^2 \Delta G}{dT^2} - \frac{\Delta C_p}{T}$$

proportional zu den Löslichkeiten der Bodenkörper ist. Daher darf er bei sehr kleinen Löslichkeiten vernachlässigt werden.

## Selbstdiffusion in geschmolzenem Indiummetall

Von A. LODDING

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforschg. 11 a, 200—203 [1956]; eingegangen am 1. Dezember 1955)

Der Selbstdiffusionskoeffizient  $D$  von flüssigem Indiummetall wurde in dem Temperaturbereich  $170^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$  mittels einer Kapillarenmethode gemessen. Die Ergebnisse können mit der Formel

$$D = 28,9 \cdot 10^{-5} \exp(-2430/RT)$$

ausgedrückt werden.

Im Zusammenhang mit einer Bestimmung der Temperaturabhängigkeit eines Isotopieeffektes in geschmolzenem Indium wurde der Diffusionskoeffi-

zient von Indium mittels einer konventionellen Methode<sup>1,2</sup> gemessen. Bei diesem Verfahren wird eine unten geschlossene Kapillare mit einer radioaktiven

<sup>1</sup> J. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc. **1949**, 381. — J. H. WANG, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 510 [1951]. — R. E. HOFFMANN, J. Chem. Phys. **20**, 1567 [1952].

<sup>2</sup> E. BERNE u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **8 a**, 400 [1953].