

INHALT

	Seite
<i>Festsetzungen, Abgrenzung des Arbeitsgebietes und Wahl der Behandlungs-methoden</i>	1
<i>Die Zusammenhänge zwischen den relativen Dampfdrucken der Komponenten (Aktivitäten) über gegebenen Mischphasen, ihren Ausfriertemperaturen und ihren Schmelzwärmen</i>	4
Ableitung der fundamentalen Gleichungen	4
Prüfung der Gleichungen an der Erfahrung	6
Das System Wasser-Harnstoff	7
Das System Wasser-Rohrzucker	8
Das System Wasser-Natriumhydroxyd	9
Das System Wasser-Schwefelsäure	9
Das System o-Nitrophenol-p-Toluidin	12
Bemerkungen zur Entwicklungsgeschichte der Theorie der Lösungen und die Annahmen, welche dem Raoult'schen Gesetz und der van't Hoff'schen Formel der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen zugrunde liegen	13
Kritische Prüfung der Frage, ob bei dem System Wasser-Rohrzucker das Raoult'sche Gesetz und die van't Hoff'sche Gleichung der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen im Gebiet der verdünnten Lösungen allgemeine und strenge Gültigkeit erlangen	15
<i>Allgemeine Untersuchung der Vorgänge, welche bei der Vermischung von zwei flüssigen Komponenten stattfinden, und ihrer Einflüsse auf die Aktivitäten, Mischungswärmen, Volumenänderungen und Ausfriertemperaturen der Mischphasen</i>	21
Bildung von Vielfachmolekülen im flüssigen Zustand	21
Den Ausgangspunkt der entwickelten Gesetzmäßigkeiten bildet die Erkenntnis, daß der flüssige Zustand nur denkbar ist durch das Vorhandensein von anziehenden Kräften, welche den Zusammenschluß der Moleküle zu Vielfachmolekülen bedingen.	
Untereinander- und Gegeneinanderkräfte	22
Die Gesamtheit der den flüssigen Zustand der Einstoffsysteme bedingenden Kräfte nennen wir die „Untereinanderkräfte“ und bezeichnen sie mit K_{A-A} und K_{B-B} . Wenn zwei flüssige Einstoffphasen bei ihrer Vermischung eine flüssige Mischphase bilden, müssen auch zwischen den Molekülen der beiden Komponenten anziehende Kräfte vorhanden sein, welche wir mit dem Symbol K_{A-B} und als „Gegeneinanderkräfte“ bezeichnen.	
Die relative Größe der Untereinander- und Gegeneinanderkräfte und ihr Einfluß auf die Aktivitäten, Ausfriertemperaturen, Mischungswärmen und Mischvolumina	23
Je nach der Größe der Unter- und Gegeneinanderkräfte können wir drei verschiedene Fälle unterscheiden, welche zugleich bezüglich der Aktivi-	

täten, der Mischungswärmen und der Mischungsvolumina folgende Veränderungen bedingen:

$$\text{Fall I: } K_{A-A} = K_{A-B} = K_{B-B} \\ a = n ; Q_M = 0 ; \Delta V = 0$$

$$\text{Fall II: } K_{A-A} < K_{A-B} > K_{B-B} \\ a < n ; Q_M + ; \Delta V -$$

$$\text{Fall III: } K_{A-A} > K_{A-B} < K_{B-B} \\ a > n ; Q_M - ; \Delta V +$$

Spezielle Untersuchung der Vorgänge, welche bei der Vermischung von zwei flüssigen Komponenten stattfinden

26

Fall I:

Die Unter- und Gegeneinanderkräfte sind gleich

Die Aktivitäten bleiben gleich ihren Mischungsverhältnissen, und die Vermischung erfolgt ohne Mischungswärmen und Volumänderungen. Das Raoult'sche Gesetz und die *van't Hoff'sche* Gleichung der molekularen Gefrierpunkterniedrigungen sind im ganzen Mischungsgebiet gültig.

Fall II:

Die Gegeneinanderkräfte sind größer als die Untereinanderkräfte

Bei der Vermischung erfolgen Verbindungsgebildungen. Die Wärmetönung ist positiv, und es tritt eine Volumenverkleinerung ein.

Die Aktivitäten bei Eintritt von Verbindungsgebildungen	31
Die Mischungswärmen bei Eintritt von Verbindungsgebildungen	34
Die Volumänderungen bei Eintritt von Verbindungsgebildungen	36
Der Verlauf der Ausfriertemperaturen bei Eintritt von Verbindungsgebildungen	38
Prüfung der Ergebnisse an der Erfahrung	40

Das System Kaliumchlorid-Lithiumchlorid	41
Das System Rubidiumchlorid-Lithiumchlorid	42
Die Systeme Zimtsäure, Benzoesäure, Trichloressigsäure und Dichloressigsäure mit Azobenzol	43
Die Systeme o-, m- und p-Nitrophenol mit Acetamid	46
Das System Kupfer (I)-chlorid-Eisen (III)-chlorid	48
Das System Kaliumchlorid-Calciumchlorid	49

Die Aktivitäten und Konzentrationen der in den Mischphasen gebildeten Verbindungen	51
--	----

Fall III:

Die Untereinanderkräfte sind größer als die Gegeneinanderkräfte

Die Aktivitäten sind größer als die molaren Mischungsverhältnisse. Die Vermischung erfolgt unter Abkühlung, d. h. mit negativer Wärmetönung, wobei zugleich eine Volumenvergrößerung eintritt. Es wird gezeigt, daß hier keine molekulärdisperse Vermischung der Komponenten möglich ist, sondern daß sich die Komponenten zu um so größeren Zusammenballungen zusammenschließen, je mehr die Unter- die Gegeneinanderkräfte überwiegen, bis schließlich überhaupt keine Vermischung mehr erfolgt.

Der Verlauf der Mischungswärmen	54
Der Verlauf der Aktivitäten	55
Der Verlauf der Volumenänderungen	58
Der Einfluß der Temperatur	59
Prüfung der Ergebnisse an der Erfahrung	61

Die Systeme Methanol, Äthanol, n-Propanol, i-Propanol und n-Butanol mit Benzol	61
--	----

XXXIX

	Seite
Das System Äthanol-Cyclohexan	63
Das System Benzol-Cyclohexan	65
Die Systeme Silber-Kupfer, Aluminium-Zinn und Quecksilber-Zink	66
Rückblick und Hinweise auf praktische Anwendungen	68
Fall IV: <i>Es findet eine Überlagerung der Fälle II und III statt</i>	69
Fall IV ist dadurch charakterisiert, daß in ihm die Bildung einiger Mischmoleküle besonderer Zähligkeit mit positiven, die anderer Zähligkeiten mit negativer Mischungswärme erfolgt, so daß die resultierenden Änderungen hinsichtlich der Aktivitäten, der Mischungswärmen und der Molvolumina als eine Überlagerung der Fälle II und III gekennzeichnet sind. Es werden einige besonders typische Beispiele dieser Art mitgeteilt und eingehend erörtert.	
Beispiele aus der Erfahrung	69
Das System Wasser-Dioxan	70
Das System Wasser-Azetonitril	73
Das System Methanol-Azetonitril	77
Das System Äthanol-Azetonitril	78
Das System Cyclohexan-Dioxan	79
Das System Wolfram-Rhenium	80
<i>Über die Entstehung und Berechtigung der Unterscheidung zwischen assoziierten und nicht assoziierten Flüssigkeiten</i>	81
<i>Sind über flüssigen Mischphasen Teildampfdrucke möglich, welche größer sind als die Sättigungsdrucke der reinen Komponenten?</i>	82
<i>Die Entstehung und Berechnung der in der Pfefferschen Zelle meßbaren osmotischen Druckunterschiede</i>	83
Die Bedeutung der osmotischen Drucke für die Entwicklung einer Theorie der Lösungen	83
Definition der in der Pfefferschen Zelle zur Messung gelangenden Druckgröße	85
Die von den Teilchen in flüssigen Phasen ausgeübten thermischen Drucke und der Gleichverteilungssatz der kinetischen Energie	85
Die Beziehungen zwischen den osmotischen und den Dampfdruckunterschieden	88
Die osmotischen und die Dampfdruckunterschiede als äquivalente Unterschiede der molaren freien Energien der Komponenten in Flüssigkeits- und Dampfphase und die Gleichheit der Überführungsarbeiten auf osmotischem Wege und dem der isothermen Destillation	89
Die bisher aufgestellten Theorien über das Zustandekommen der osmotischen und der Dampfdruckunterschiede	90
Die Unterdrucktheorie des osmotischen Druckes	92
Das Analogon zu der Entstehung osmotischer Druckunterschiede bei Mischungen idealer Gase	93
Die Berechnung der osmotischen Druckunterschiede, wenn die Bedingungen der Gleichheit der Molvolumina und der Unter- und Gegeneinanderkräfte nicht erfüllt sind	95
Die Stellungnahme von <i>M. Planck</i> zur Unterdrucktheorie der Entstehung der osmotischen Druckunterschiede	96
Die Prüfung der abgeleiteten Beziehungen zwischen den osmotischen und den Dampfdruckunterschieden und den daraus abgeleiteten Aktivitäten an den bei dem System Wasser-Rohrzucker vorliegenden Messungen	97

Erlangt das <i>Raoult'sche Gesetz</i> im Gebiet kleiner Konzentrationen bei dem System Wasser-Rohrzucker strenge Gültigkeit?	102
Die Ursache für die Abweichungen der Aktivitäten des Wassers über Wasser-Rohrzucker-Lösungen von dem <i>Raoult'schen Gesetz</i>	103
Die von fadenförmigen Makromolekülen bewirkten osmotischen Druckunterschiede	104
Die von kolloidalen Teilchen bewirkten osmotischen Druckunterschiede ..	105
Die Einwände einiger namhafter Forscher gegen die Überdrucktheorie und ihre Entkräftung durch die vorgetragene Unterdrucktheorie	106
Abschließende Bemerkungen über die Entstehung und Berechnung der osmotischen Druckunterschiede	108
<i>Hängen die molaren freien Enthalpien der Komponenten von ihren Volum- oder von ihren Molkonzentrationen ab?</i>	110
<i>Verzeichnis der behandelten Systeme</i>	114

Vorbemerkung zu den Literatur-Zitaten

1) *Landolt-Börnstein, Roth-Scheel*, Physikalisch-Chemische Tabellen, Verlag Julius Springer, Berlin (Haupt- und Ergänzungswerke) wird mit Hinzufügung der Band- und Seitenzahl abgekürzt als „Hw“ bzw. „Eg“ angegeben; zum Beispiel: Hw II 1382 = Hauptwerk, II. Band, Seite 1382.

2) *J. D'Ans und E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Verlag Julius Springer, Berlin 1943, wird stets als „*D'Ans-Lax*“ zitiert.