


438634

Studien zur Theorie der Lösungen.

Von

Ladislaus Natanson.

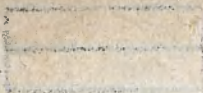


(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ X. 6.
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1892.)

43863

II





254
38

43863

II

K. Fritter i Lp

Wannan 16 II 1938

Studien zur Theorie der Lösungen.

Cona pti 50

124807
43863 II

3-

Von

Ladislaus Natanson.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Grundzüge einer Untersuchung, die der Krakauer Akademie der Wissenschaften am 3. Okt. d. J. vorgelegt worden ist¹⁾; sie ist der Besprechung einiger Probleme gewidmet, die in der modernen Theorie der Lösungen einen wichtigen Platz einnehmen. Diese Theorie ist von van't Hoff begründet, von Arrhenius, Planck, Duhem, Ostwald, van der Waals und Anderen entwickelt und umgestaltet worden. Vielleicht wird folgende Untersuchung, trotz so vielen ausgezeichneten Arbeiten, nicht ganz überflüssig erscheinen.

§ 1. Es werden untersucht die Eigenschaften einer „einfachen“ Lösung, d. h. eines homogenen Gemenges, das aus zwei Körpern, dem „Lösungsmittel“ und dem gelösten Körper, besteht. Diese Lösung soll mit einer Quantität desselben reinen Lösungsmittels in Berührung stehen, welches in der Lösung enthalten ist; der Zustand dieses ist beliebig. Vorläufig werden Temperatur und Druck als gleichmässig angenommen. Wir bezeichnen die Masse des gelösten Körpers mit m' , diejenige des in der Lösung enthaltenen Lösungsmittels mit m , diejenige des reinen Lösungsmittels mit M , die absolute Temperatur mit t und mit p den Druck.

Ist zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel ein Gleichgewicht möglich, so müssen sich die dazu erforderlichen Bedingungen aus den allgemeinen Sätzen über thermodynamische Potentiale ergeben. Wir wollen jene Sätze in der Gestalt hier benützen, in welcher sie in der Abhandlung „über thermodynamische Potentiale“ (Rozprawy der Akademie zu Krakau, 24, 137; siehe diese Zeitschr. 10, 733) angeführt worden sind. Das totale Volumen des Systems soll als einzige Variable q_i (in der dortigen Bezeichnungsweise) gelten; dasselbe hat den Wert

$$V + MW, \quad (1)$$

¹⁾ Rozprawy Wydz. Mat. Przyr. Akademii Um. w Krakowie, 24, 313.

falls mit V das totale Volumen der Lösung, mit W das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels bezeichnet wird. Alsdann ist p als der entsprechende Faktor P_i zu betrachten. Zu unabhängigen Variablen wählen wir:

$$p, t, m, m'; \quad (2)$$

die Temperaturen $t^{(e)}$ reduzieren sich auf t . Unter solchen Verhältnissen ist es natürlich am vorteilhaftesten für die damalige Summe $\delta \Pi$ die Form (26) zu wählen; und dann stellt Gleichung (44) daselbst die allgemeine Bedingung der Umkehrbarkeit aller Vorgänge vor. Dementsprechend wollen wir mit Ψ das isothermisch-isodynamische Potential des gesamten Systems, mit S die totale Entropie der Lösung, mit Σ die spezifische Entropie des reinen Lösungsmittels bezeichnen und die allgemeine Gleichung aufstellen:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial p_j} + (S + M\Sigma) \frac{\partial t}{\partial p_j} - (V + MW) \frac{\partial p}{\partial p_j} = 0. \quad (3)$$

Hierin bedeutet p_j irgend eine unter den Variablen (2).

Aus der allgemeinen Gleichung (3) ergeben sich somit folgende:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial p} = V + MW; \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -(S + M\Sigma); \quad (5)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial m} = 0; \quad (6)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial m'} = 0. \quad (7)$$

Betrachten wir nun das Potential Ψ des gesamten Systems. Zunächst setzen wir

$$\Psi = \Phi + M\psi(p, t), \quad (8)$$

indem wir mit Φ das totale Potential der Lösung, und mit $\psi(p, t)$ das spezifische, für die Masseneinheit berechnete isothermisch-isodynamische Potential des reinen Lösungsmittels (in dem Zustande, in welchem es gerade vorhanden ist) bezeichnen. Ferner setzen wir für die Konzentration der Lösung die Bezeichnung fest

$$h = \frac{m'}{m} \quad (9)$$

und nehmen an, dass sich Φ als homogene Funktion ersten Grades in Bezug auf m und m' darstellen lässt. Daher ist

$$\Phi = m\varphi(h, p, t) + m'\varphi'(h, p, t), \text{ worin} \quad (10)$$

$$\varphi(h, p, t) = \frac{\partial \Phi}{\partial m}; \quad (11)$$

$$\varphi'(h, p, t) = \frac{\partial \Phi}{\partial m'}. \quad (12)$$

Wird die Grösse Ψ aus den Gleichungen (8) und (10) berechnet und in (4) und (5) eingesetzt, so kommt

$$m \frac{\partial \varphi}{\partial p} + m' \frac{\partial \varphi'}{\partial p} + M \frac{\partial \psi}{\partial p} = V + MW; \quad (13)$$

$$m \frac{\partial \varphi}{\partial t} + m' \frac{\partial \varphi'}{\partial t} + M \frac{\partial \psi}{\partial t} = -(S + M\Sigma). \quad (14)$$

Nun ist aber $\partial \psi / \partial p = W$ und $\partial \psi / \partial t = -\Sigma$ und deswegen

$$m \frac{\partial \varphi}{\partial p} + m' \frac{\partial \varphi'}{\partial p} = V; \quad (15)$$

$$m \frac{\partial \varphi}{\partial t} + m' \frac{\partial \varphi'}{\partial t} = -S. \quad (16)$$

Das mittlere spezifische Volumen der Lösung v und die mittlere spezifische Entropie derselben s lassen sich endlich mit den Gleichungen

$$V = (m + m')v \quad (17)$$

$$S = (m + m')s \quad (18)$$

einführen, wodurch die Beziehungen

$$\frac{\partial \varphi}{\partial p} = v - h(1 + h) \frac{\partial v}{\partial h}; \quad (19)$$

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial p} = v + (1 + h) \frac{\partial v}{\partial h} \quad (20)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -s + h(1 + h) \frac{\partial s}{\partial h}; \quad (21)$$

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial t} = -s - (1 + h) \frac{\partial s}{\partial h} \quad (22)$$

erhalten werden.

Aus Gleichung (6) folgt als Bedingung des umkehrbaren Übertrittes des Lösungsmittels zwischen Lösung und reiner Substanz die Gleichung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m} - \psi(p, t) = 0, \quad (23)$$

denn $\partial M / \partial m$ ist $= -1$; und daraus

$$\varphi(h, p, t) - \psi(p, t) = 0. \quad (24)$$

Durch eine Beziehung zwischen den Variablen kann die Gleichung (7) nicht befriedigt werden. Dies war aus den gemachten Annahmen im voraus ersichtlich. Wir finden einfach unsere Voraussetzung, die Masse des gelösten Körpers müsse in der Lösung konstant bleiben, wieder.

Wegen einer späteren Anwendung obiger Theoreme auf den Fall des osmotischen Gleichgewichtes wollen wir den angeführten Beweis etwas verallgemeinern, indem wir jetzt annehmen wollen, dass das reine Lösungsmittel dem Drucke p_0 , die Lösung dagegen dem Drucke p_1 ausgesetzt ist. In diesem Falle werden zwei Variablen q_i und zwar

$$q_0 = MW; \quad q_1 = V \quad (25)$$

gewählt werden müssen, und die entsprechenden Faktoren P_i werden sein:

$$P_0 = p_0; \quad P_1 = p_1. \quad (26)$$

Unsere allgemeine Gleichung hat daher die Gestalt

$$\frac{\partial \Psi}{\partial p_j} + (S + M\Sigma) \frac{\partial t}{\partial p_j} - MW \frac{\partial p_0}{\partial p_j} - V \frac{\partial p_1}{\partial p_j} = 0 \quad (27)$$

und hierin bedeutet p_j

$$p_0, p_1, t, m \text{ oder endlich } m'. \quad (28)$$

Anstatt der früheren Gleichung (8) wird

$$\Psi = \Phi(h, p_1, t) + M\psi(p_0, t) \quad (29)$$

werden; und setzen wir z. B. $p_j = p_0$, so kommt aus (27), da Φ von p_0 unabhängig ist,

$$M \frac{\partial \psi}{\partial p_0} = MW; \quad (30)$$

ebenso folgt für $p_j = p_1$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_1} = V; \quad (31)$$

kurz, es ergeben sich die früheren Gleichungen, wobei ψ , W und Σ nur von p_0 und t , und φ , φ' , V und v , S und s von h , p_1 und t abhängig erscheinen. Die Gleichung (24) hat die Gestalt

$$\varphi(h, p_1, t) - \psi(p_0, t) = 0. \quad (32)$$

§ 2. Bekanntlich können auch gasförmige und sogar auch feste Körper jene Auflösungswirkung üben, welche am stärksten in den tropfbaren Flüssigkeiten auftritt; und deshalb darf der Begriff einer Lösung auf beliebige Aggregatzustände ausgedehnt werden. Indessen sollen die folgenden Betrachtungen nur für den gewöhnlichen und auch wichtigsten Fall einer tropfbar flüssigen Lösung entwickelt werden. Mit $\zeta(p, t)$ sei das isothermisch-isodynamische Potential für die Masseneinheit des

reinen flüssigen Lösungsmittels bezeichnet. Ferner sei folgende Funktion gebildet

$$f(h, p, t) = \zeta(p, t) - \varphi(h, p, t), \quad (33)$$

worin φ die für das Lösungsmittel in der Lösung gebildete Funktion (11) bedeutet. Unsere Untersuchung wird hauptsächlich darauf gerichtet sein, die Eigenschaften der Funktion f kennen zu lernen. Zunächst stellen wir uns die Aufgabe, den Wert derselben auf verschiedenem Wege zu berechnen.

§ 3. Es befinde sich die betrachtete Lösung mit dem Dampfe des reinen Lösungsmittels im Gleichgewicht. Mit W , Σ und $\vartheta(p, t)$ sei das Volumen, die Entropie und das isothermisch-isodynamische Potential für die Masseneinheit des dampfförmigen Lösungsmittels bezeichnet; mit w , σ und (wie gesagt) mit $\zeta(p, t)$ die gleichen Größen für die Masseneinheit des flüssigen reinen Lösungsmittels. Die Bedingung des Gleichgewichtes ist in Gleichung (24) gegeben; sie soll umgeformt werden, indem $\varphi(h, p, t)$ aus (33) entnommen, und die allgemeine Funktion $\psi(p, t)$ mit der speziell sich auf Dampfzustand beziehenden $\vartheta(p, t)$ ersetzt wird. Es kommt

$$\zeta(p, t) - f(h, p, t) = \vartheta(p, t). \quad (34)$$

Einem jeden Konzentrationsgrade h wird hiernach eine besondere Dampfspannungskurve entsprechen. Für das reine Lösungsmittel werden wir die Dampfspannungskurve

$$\zeta(p, t) = \vartheta(p, t) \quad (35)$$

finden, und wir wollen die Kurven (34) mit jener Grenzkurve in der Folge vergleichen. Inzwischen sei bemerkt, dass in der Gleichung (34) die Funktion f die einzige ist, die von den Eigenschaften des gelösten Körpers abhängt.

Nur wenig ist bis auf den heutigen Tag über den gesamten Verlauf der Kurven (34) bekannt. Meistenteils hat man sich, in experimenteller Hinsicht, darauf beschränkt, gewisse Punkte jener Kurven mit den entsprechenden Punkten der Normalkurve (35) zu vergleichen. Aus diesem Grunde wäre es inzwischen noch zwecklos, allgemeine Eigenschaften jener Kurven zu entwickeln, und wir wollen uns in dieser Beziehung auf nur eine Bemerkung beschränken. Aus der Gleichung

$$\varphi(h, p, t) - \vartheta(p, t) = 0 \quad (36)$$

folgt, für konstante Konzentration, mit Rücksicht auf (19) und (21)

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_h = \frac{\Sigma - s + h(1+h) \frac{\partial s}{\partial h}}{W - v + h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h}}. \quad (37)$$

Mit U und u sei die innere Energie für die Masseneinheit des reinen dampfförmigen Lösungsmittels, resp. der Lösung bezeichnet, so dass $(m + m')u$ die totale innere Energie der Lösung repräsentiert. Dann ist U eine von p und t , u eine von h , p und t abhängige Funktion. Eine unendlich kleine Menge $\delta M = -\delta m$ des Lösungsmittels werde in umkehrbarer Weise aus der Lösung verdampft, wobei Druck und Temperatur konstant bleiben. Dieser Vorgang muss von der Aufnahme der Wärmemenge

$$\left\{ U - u + h(1+h) \frac{\partial u}{\partial h} + p \left[W - v + h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h} \right] \right\} \delta M \quad (38)$$

von aussen begleitet werden; und wird dieselbe mit $E \delta M$ bezeichnet, so ist E die Verdampfungswärme der Lösung. Nun ist

$$\vartheta(p, t) = U + pW - t\Sigma; \quad (39)$$

$$\varphi(h, p, t) = u - h(1+h) \frac{\partial u}{\partial h} + p \left[v - h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h} \right] - t \left[s - h(1+h) \frac{\partial s}{\partial h} \right] \quad (40)$$

und aus den Gleichungen (36), (39) und (40) wird erhalten

$$E = t \left[\Sigma - s + h(1+h) \frac{\partial s}{\partial h} \right], \quad (41)$$

wodurch (37) die Form annimmt

$$t \left(\frac{dp}{dt} \right)_h = \frac{E}{W - v + h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h}}; \quad (42)$$

in derselben erkennen wir leicht die Verallgemeinerung der Clapeyronschen Gleichung.

Um uns an die Grenzen der vorliegenden Versuche zu halten, wollen wir einzelne Punkte der Dampfspannungskurve für das reine Lösungsmittel mit entsprechenden Punkten der nächstliegenden Kurven, die für verdünnte Lösungen gelten, vergleichen. Erstens wollen wir zwei derartige Punkte vergleichen, die auf einer der Temperaturen-Axe parallelen Geraden sich befinden. Das reine Lösungsmittel soll sich mit seinem Dampfe bei der Temperatur t_0 und dem Dampfdrucke p_0 im Gleichgewichte befinden; für das Gleichgewicht der Lösung mit demselben Dampfe sei beim gleichen Dampfdrucke p_0 die Temperatur t erforderlich. Damit dies möglich sei, müssen die Gleichungen

$$\zeta(p_0, t_0) = \vartheta(p_0, t_0) \quad (43)$$

$$\zeta(p_0, t) - f(h, p_0, t) = \vartheta(p_0, t) \quad (44)$$

und daher auch

$f(h, p_0, t) = \{\zeta(p_0, t) - \zeta(p_0, t_0)\} - \{\vartheta(p_0, t) - \vartheta(p_0, t_0)\}$ (45)
 erfüllt sein. Wir wollen die Ausdrücke in (45) in Reihen entwickeln und an den Gliedern

$$\zeta(p_0, t) - \zeta(p_0, t_0) = - (t - t_0) \sigma \quad (46)$$

$$\vartheta(p_0, t) - \vartheta(p_0, t_0) = - (t - t_0) \Sigma \quad (47)$$

stehen bleiben; indem wir dies in (45) einsetzen und beachten, dass der Unterschied der Entropien sich durch die Verdampfungswärme q des reinen Lösungsmittels bei t_0 folgendermassen ausdrücken lässt

$$\Sigma - \sigma = \frac{q}{t_0}, \quad (48)$$

finden wir

$$f(h, p_0, t) = (t - t_0) \frac{q}{t_0}. \quad (49)$$

In zweiter Annäherung wäre

$$f(h, p_0, t) = (t - t_0) \frac{q}{t_0} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{t - t_0}{t_0} \left(1 - \frac{t_0}{q} \frac{\partial q}{\partial t} \right) \right\}. \quad (50)$$

Auf denselben zwei Kurven wollen wir zweitens zwei Punkte betrachten, die auf einer der Druck-Axe parallelen geraden Linie sich befinden. Es mögen die Dampfdrucke bei derselben Normaltemperatur t_0 für das reine Lösungsmittel p_0 und für die Lösung p betragen. Dann haben wir

$$\zeta(p_0, t_0) = \vartheta(p_0, t_0) \quad \text{und} \quad (51)$$

$$\zeta(p, t_0) - f(h, p, t_0) = \vartheta(p, t_0); \quad \text{somit} \quad (52)$$

$$f(h, p, t_0) = \{\zeta(p, t_0) - \zeta(p_0, t_0)\} - \{\vartheta(p, t_0) - \vartheta(p_0, t_0)\}. \quad (53)$$

Wir setzen, ähnlich wie früher

$$\zeta(p, t_0) - \zeta(p_0, t_0) = (p - p_0) w \quad (54)$$

$$\vartheta(p, t_0) - \vartheta(p_0, t_0) = (p - p_0) W, \quad (55)$$

woraus sich ergibt

$$f(h, p, t_0) = (p_0 - p) (W - w). \quad (56)$$

In zweiter Annäherung hätte diese Gleichung die Gestalt

$$f(h, p, t_0) = (p_0 - p) (W - w) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{p_0 - p}{W - w} \frac{\partial (W - w)}{\partial p} \right\}. \quad (57)$$

Werden die Gleichungen (49) und (56) untereinander verglichen, so kann eine interessante Näherungsformel angegeben werden. Es sollen die Differenzen $(t - t_0)$ und $(p_0 - p)$ sehr klein sein; dann wollen wir den Unterschied zwischen $f(h, p_0, t)$ und $f(h, p, t_0)$ ganz vernachlässigen. Die Berechtigung dazu wird später ersichtlich werden. Wir erhalten

$$(t - t_0) \frac{q}{t_0} = (p_0 - p) (W - w). \quad (58)$$

Nun sind aber die Temperaturen t und t_0 ausserordentlich nahe einander, und deshalb dürfen wir, den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei t mit p_t bezeichnend, die Gleichung

$$(p_t - p_0)(W - w) = (t - t_0) \frac{q}{t_0} \quad (59)$$

aufstellen, woraus sich die Näherungsgleichung

$$p_t - p_0 = p_0 - p \quad (60)$$

ergiebt. Ein Beispiel sei dafür angeführt. Nach Tammanns Angabe¹⁾ erweist sich für eine Lösung von 5.25 Teilen Borsäure in 100 Teilen Wasser die Dampfdruckverminderung bei 100° gleich 10.1 mm Hg. Beckmann²⁾ hat nun andererseits die Siedepunktserhöhung unter normalem Druck für Borsäure in Wasser gemessen; zwar findet sich in dessen Tabelle die Konzentration 0.0525 nicht, doch aus den für 0.0238, für 0.0488, für 0.0742 angegebenen Daten lässt sich für die fragliche Konzentration die Erhöhung $t - t_0$ zu 0.40° ermitteln. Wendet man sich an die Brochschen Tabellen, so findet man, dass bei 100° einem Temperaturintervalle von 0.40° ein Dampfdruckzuwachs von 10.9 mm Hg. entspricht, und diese Zahl stimmt annähernd mit der von Tammann für $(p_0 - p)$ gefundenen überein.

§ 4. Es befinde sich die betrachtete Lösung mit dem festen Lösungsmittel im Gleichgewichte. Auf diesen Fall kann die frühere Betrachtungsweise ohne wesentliche Änderung übertragen werden. Wir wollen hier neue Bezeichnungen annehmen, um den Formeln erforderliche Klarheit zu verleihen. Es sei T_0 der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels beim Drucke P_0 ; derselbe Punkt sei für die Lösung T bei demselben Drucke. Mit P sei umgekehrt derjenige Druck bezeichnet, dem man die Lösung unterwerfen muss, damit sein Gefrierpunkt $= T_0$ bleibe. Die Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur T_0 sei Q ; man beachte, dass diese Grösse nicht genau der früheren Verdampfungswärme q analog sein kann, da sie in entgegengesetzter Richtung berechnet wird. Das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels im festen Zustande heisse Ω .

Wird die Behandlungsweise des vorangegangenen Paragraphen hier angewandt, so kommt

$$f(h, P_0, T) = (T_0 - T) \frac{Q}{T_0}; \quad (61)$$

$$f(h, P, T_0) = (P_0 - P)(\Omega - w). \quad (62)$$

¹⁾ Tammann, Mémoires de l'Académie de St. Pétersbourg (7) 35, Nr. 9, S. 69. 1887. ²⁾ Beckmann, Diese Zeitschr. 6, 460. 1890.

Es lehrt die Erfahrung, dass für sämtliche Lösungsmittel, die uns bekannt sind, die Wärmemengen q und Q positiv ausfallen; und für sämtliche Lösungen sind alle Werte der Funktion f , zu deren Kenntnis wir gelangen können, ebenfalls positiv. Aus den Gleichungen (49), (56), (61) und (62) lässt sich somit das Zeichen der Differenzen $(t - t_0)$, $(p_0 - p)$, $(T_0 - T)$ und $(P_0 - P)$ beurteilen. Wir schliessen, dass der Siedepunkt einer Lösung höher gelegen sein muss, als derjenige des reinen Lösungsmittels unter gleichem Drucke; dass der Gefrierpunkt einer Lösung tiefer liegen muss als derjenige des reinen Lösungsmittels unter gleichem Drucke; dass der Dampfdruck für die Lösung bei gleicher Temperatur stets kleiner als für das Lösungsmittel ist, während der Gefrierdruck kleiner oder grösser ausfallen kann, je nachdem das Lösungsmittel im festen Zustande ein grösseres oder kleineres spezifisches Volumen besitzt als im flüssigen. Einen theoretischen Grund könnten wir indessen für die Behauptung nicht anführen, dass die Wärmemengen q und Q , sowie die Funktion f niemals negativ werden können; unsere Gleichungen zeigen die Richtung an, in welcher sich die genannten Differenzen ändern müssten, wenn ein derartiger Fall thatsächlich vorkommen sollte.

Dank den wichtigen Arbeiten Raoult's und anderer ist bekanntlich die Bedeutung von Siedepunkts-, Gefrierpunkts- und Dampfdrucksänderungen für die Theorie der Lösungen festgestellt worden. Die Änderungen des Gefrierdruckes scheinen noch nicht, wenigstens nicht für eigentliche Lösungen, Gegenstand einer Untersuchung gewesen zu sein. Nach der Gleichung (62) zu schliessen, dürfte bereits für sehr verdünnte Lösungen eine beträchtliche Differenz $P_0 - P$ erwartet werden. Dieselbe wird in vielen Fällen bereits für 0° die Grösse einer Atmosphäre übersteigen; sodann kann die (wässrige) Lösung bei 0° überhaupt nicht mit Eis im Gleichgewichte verbleiben; oder vielleicht wäre dies unter Anwendung des negativen Druckes $(P_0 - P) - P_0$ erreichbar.

§ 5. In van't Hoff's Theorie spielt der „osmotische Druck“ eine wichtige Rolle. Eine semipermeable Membran sei gegeben, welche für den gelösten Körper undurchdringlich ist, dem Lösungsmittel dagegen freien und (bei geeigneter Druckanordnung) umkehrbaren Übertritt gestattet. Lastet auf der Lösung ein Druck p_1 , und auf dem reinen flüssigen Lösungsmittel der geringere Druck p_0 , so kann zwischen beiden Gleichgewicht bestehen durch Vermittlung der osmotischen Wand. Der osmotische Druck beträgt

$$\pi = p_1 - p_0; \quad (63)$$

die Temperatur des Systems sei mit t_0 bezeichnet. Der Gleichung (32) gemäss findet Gleichgewicht unter der Bedingung statt

$$\varphi(h, p_1, t_0) = \zeta(p_1, t_0) - f(h, p_1, t_0) = \zeta(p_0, t_0), \quad (64)$$

woraus sich ergibt

$$f(h, p_1, t_0) = \zeta(p_1, t_0) - \zeta(p_0, t_0) \quad (65)$$

$$= (p_1 - p_0) \frac{\partial \zeta}{\partial p} + \frac{1}{2} (p_1 - p_0)^2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial p^2} + \dots \quad (66)$$

Bezeichnen wir wie früher das spezifische Volumen des reinen flüssigen Lösungsmittels mit w , so können wir somit in erster Annäherung

$$f(h, p_1, t_0) = \varpi w \quad (67)$$

setzen, während die genauere Gleichung lauten würde:

$$f(h, p_1, t_0) = \varpi w \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{\varpi}{w} \frac{\partial w}{\partial p} \right\}. \quad (68)$$

Für die meisten Anwendungen wird die einfachere Gleichung genügen. Diese Gleichung (67) könnte bereits das besondere Gewicht rechtfertigen, das wir bei den vorliegenden Betrachtungen auf das Studium der Funktion f legen. Aus derselben folgt, dass diese Funktion und der osmotische Druck in genau derselben Weise von der Konzentration abhängig sind, da sie bei konstantem Druck und konstanter Temperatur einander proportional bleiben. Vom Drucke und von der Temperatur werden beide Grössen nicht genau in derselben Weise abhängig sein, doch auch hier bleibt ihre Proportionalität angenähert gewahrt, so lange wir von der kritischen Temperatur des Lösungsmittels entfernt sind.

§ 6. In der Folge werden wir uns vorwiegend mit der Frage beschäftigen, welche Gestalt das Gesetz besitzt, das die Abhängigkeit der Funktion f von den Variablen h , p und t regelt. Wir glauben, dass dieses Gesetz weder aus thermodynamischen Prinzipien, noch aus irgend anderen bis jetzt bekannten allgemeinen Grundsätzen abgeleitet werden kann, vielmehr aus der Erfahrung zu entnehmen ist. Der reinen Thermodynamik ist jenes Problem ebenso fremd, wie das Problem der allgemeinen, exakten Zustandsgleichung einheitlicher Körper, als dessen Fortsetzung im Gebiete der Lösungen es angesehen werden muss.

Dementsprechend werden wir uns darauf beschränken, die von der Erfahrung gegebene, auf das vorgelegte Problem bezügliche Antwort theoretisch zu formulieren zu suchen.

§ 7. Der osmotische Druck scheint, so viel bekannt, von den Absolutwerten von p_0 und p_1 unabhängig zu sein. Versuchen wir daher

die Voraussetzung einzuführen, dass die Funktion f den Druck p gar nicht enthält. Übrigens wollen wir dabei die Gleichung (62), die ja keine praktische Anwendung gegenwärtig finden kann, bei Seite lassen. Wir haben

$$f(h, t) = (t - t_0) \frac{q}{t_0}; \quad (69)$$

$$f(h, t_0) = (p_0 - p)(W - w); \quad (70)$$

$$f(h, T) = (T_0 - T) \frac{Q}{T_0}; \quad (71)$$

$$f(h, t_0) = \varpi w. \quad (72)$$

In der letzten Gleichung bedeutet ϖ den osmotischen Druck für jede beliebige Temperatur t_0 . Diese letztere kann mit der Temperatur t in der Gleichung (69), oder mit derjenigen t_0 in (70), oder endlich mit T in (71) identisch sein; dann wird sich eine Beziehung zwischen osmotischem Drucke und Siedepunktserhöhung, resp. Dampfdruckverminderung oder Gefrierpunktserniedrigung in ein und derselben Lösung ergeben. Untersuchen wir den Dampfdruck bei tiefen Temperaturen, oder lassen wir die Lösung unter vermindertem Drucke sieden, so können wir t_0 in Gleichung (70) oder t in Gleichung (69) bis auf T herabsinken lassen, wobei sich dann aus unseren Gleichungen ein Zusammenhang zwischen $(p_0 - p)$ oder $(t - t_0)$ und $(T_0 - T)$ für dieselbe Lösung ableiten lässt. Werden die Werte der Funktion f für t und t_0 als nahezu identisch genommen, so folgt die aus § 3 bekannte Näherungsgleichung. Weitere Beziehungen werden endlich sich nach obigen Gleichungen aufstellen lassen, sobald wir die Abhängigkeit der Funktion f von der Temperatur wenigstens in erster Annäherung erkennen werden. Schon hier sei mitgeteilt, dass in erster Annäherung jene Abhängigkeit sich auf direkte Proportionalität reduziert. In dieser Weise lässt sich eine Menge von Beziehungen aus den Gleichungen (69) bis (72) gewinnen, die wir nicht einzeln aufzustellen brauchen. Überall in denselben bezeichnen Q , q , W und w Grössen, die einzig durch das Lösungsmittel bestimmt werden und von der Natur des gelösten Körpers vollkommen unabhängig sind.

Eine interessante Beziehung, die sich dabei ergibt, ist folgende:

$$\varpi w = (p_0 - p)(W - w). \quad (73)$$

Nun ist aber bei der Herleitung dieser Gleichung die Temperatur t_0 in (72) mit t_0 in (70) identifiziert worden; es ist also vorausgesetzt worden, dass beim osmotischen Gleichgewichte auf das reine Lösungsmittel der Druck p_0 wirkt, der normale Druck des gesättigten Dampfes, wel-

cher der herrschenden Temperatur t_0 entspricht. Das Lösungsmittel sei z. B. Wasser; dann ist bei 0° der Faktor $(W-w)$ etwa 210000 mal, bei 100° noch 1648 mal grösser als der Faktor w , und unsere Gleichung verlangt, dass der osmotische Druck in demselben Verhältnis zur Dampfdruckverminderung stehe. Wesentlich anders gestalten sich diese Verhältnisse in der Nähe des kritischen Punktes (etwa 365° für Wasser); dort nimmt bekanntlich $(W-w)$ schnell ab und nähert sich der Null.

Die Gleichung (73) lässt sich schreiben

$$(p_1 - p) w = (p_0 - p) W. \quad (74)$$

Eine etwas genauere Form finden wir folgendermassen. Wir bezeichnen wie oben das spezifische Potential des Lösungsmittels mit ζ resp. mit ϑ , je nachdem es als Dampf resp. als tropfbare Flüssigkeit auftritt. Es gelten daher die drei Bedingungen: für das osmotische Gleichgewicht:

$$\varphi(h, p_1, t_0) = \zeta(p_0, t_0); \quad (75)$$

für das Gleichgewicht der Lösung mit dem Dampfe:

$$\varphi(h, p, t_0) = \vartheta(p, t_0); \quad (76)$$

und für das Gleichgewicht des Lösungsmittels mit dem Dampfe:

$$\zeta(p_0, t_0) = \vartheta(p_0, t_0). \quad (77)$$

Daraus folgt

$$\varphi(h, p_1, t_0) - \varphi(h, p, t_0) = \vartheta(p_0, t_0) - \vartheta(p, t_0). \quad (78)$$

Nun ist

$$\varphi(h, p_1, t_0) - \varphi(h, p, t_0) = (p_1 - p) \frac{\partial \varphi}{\partial p} \quad (79)$$

$$= (p_1 - p) \left\{ v - h(1 + h) \frac{\partial v}{\partial h} \right\}. \quad (80)$$

Andererseits ist ebenfalls

$$\vartheta(p_0, t_0) - \vartheta(p, t_0) = (p_0 - p) W, \quad (81)$$

und daher liefert die Gleichung (78) folgende

$$(p_1 - p) \left\{ v - h(1 + h) \frac{\partial v}{\partial h} \right\} = (p_0 - p) W, \quad (82)$$

eine exaktere Form der Gleichung (74).

§ 8. In einer anderen Beziehung führt die Annahme, dass

$$f = \zeta(p, t) - \varphi(h, p, t) \quad (83)$$

die Variable p nicht enthalte, zu ungenügend genauen Resultaten. In der That folgt ja aus derselben, dass

$$\frac{\partial \zeta}{\partial p} - \frac{\partial \varphi}{\partial p} = 0 \quad (84)$$

ist, woher

$$w - v + h(1 + h) \frac{\partial v}{\partial h} = 0; \quad (85)$$

daraus folgt

$$w - v = \frac{ch}{1 + h}, \quad (86)$$

wo c eine bei konstantem Drucke und konstanter Temperatur konstante Grösse bezeichnet. Wir wollen das Zeichen k statt des Bruches $h/(1+h)$ einführen; k hat somit die Bedeutung des Verhältnisses: Masse des gelösten Körpers / Masse der Lösung. Augenscheinlich ist die Gleichung (86) viel zu einfach, um die Abhängigkeit zwischen spezifischem Gewicht und Konzentration in Lösung darzustellen. Danach würde jede Masseneinheit des gelösten Körpers, von dem Lösungsmittel und dem übrigen Teile des gelösten unabhängig, ihr eigenes Volum in der Lösung einnehmen.

Für Zuckerlösungen in Wasser gilt indessen diese Gleichung mit bemerkenswerter Annäherung. Aus den von Balling bei 17.5° ausgeführten, von Brix berechneten¹⁾ Bestimmungen des spezifischen Gewichtes von wässerigen Zuckerlösungen sind folgende Werte des Verhältnisses c/w berechnet worden; w hat hier die Bedeutung des Volumens von 1 g Wasser bei 17.5° .

$100k = 1 \dots c/w = 0.38650$	$100k = 6 \dots c/w = 0.38632$
2 0.38649	10 0.38591
3 0.38646	15 0.38524
4 0.38643	20 0.38443
5 0.38639	25 0.38359

Für Chlornatrium, in Wasser gelöst, findet man dagegen:

$100k = 1 \dots c = 0.804$	$100k = 5 \dots c = 0.716$
2 0.759	10 0.692
3 0.737	15 0.674

§ 9. Die Verdünnungswärme L soll für die betrachtete Lösung berechnet werden.

Wir führen der Lösung in umkehrbarer Weise die Menge δm des Lösungsmittels zu, während Temperatur und Druck konstant bleiben. Die Wärmemenge, die hierbei von aussen aufgenommen wird, soll $L\delta m$ betragen. Bezeichnet man die innere Energie und die Entropie für die Masseneinheit des reinen flüssigen Lösungsmittels mit u_0 und s_0 , so lässt sich leicht L in folgender Weise berechnen:

¹⁾ Physikalisch-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, S. 152. 1883.

$$L = u - h(1+h) \frac{\partial u}{\partial h} - u_0 + p \left[v - h(1+h) \frac{\partial v}{\partial h} - w \right] \quad (87)$$

$$= \varphi(h, p, t) - \zeta(p, t) + t \left[s - h(1+h) \frac{\partial s}{\partial h} - s_0 \right] \quad (88)$$

$$= \varphi(h, p, t) - \zeta(p, t) - t \frac{\partial}{\partial t} [\varphi(h, p, t) - \zeta(p, t)] \quad (89)$$

$$= -f(h, p, t) + t \frac{\partial}{\partial t} f(h, p, t). \quad (90)$$

Für eine Lösung, die insoweit verdünnt ist, dass ihre Verdünnungswärme vernachlässigt werden kann, muss mithin die Funktion f der absoluten Temperatur proportional sein. In diesem Falle ist also

$$f = t F(p, h) \quad (91)$$

oder auch

$$f = t F(h), \quad (92)$$

falls die Annahme des § 7 zugezogen wird. Das gleiche wird natürlich von den Ausdrücken gelten, welche wir in §§ 3—5 und in § 7 mit der Funktion f in Zusammenhang gebracht haben; beispielsweise wird πw der absoluten Temperatur proportional erscheinen. Insofern also das spezifische Volumen des Lösungsmittels sich mit der Temperatur nur langsam verändert, kann der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional in äusserst verdünnten Lösungen gesetzt werden. Bekanntlich ist von van't Hoff derselbe Satz aufgestellt worden, jedoch ohne die auf das Volumen w bezügliche Beschränkung. Ist z. B. eine wässrige Lösung gegeben, so soll für dieselbe, laut unserem Satze, das Produkt πw von 0° bis 100° im Verhältnisse 273:373 = 1:1.366 zunehmen, während w gleichzeitig im Verhältnisse 1:1.043 wächst. In den bisherigen Grenzen der osmotischen Versuche hat somit der Unterschied zwischen der obigen und der ursprünglichen Fassung des van't Hoff'schen Satzes keine praktische Bedeutung; anders wäre es, wenn es möglich werden sollte, den osmotischen Druck für Temperaturen zu bestimmen, die nicht mehr sehr weit vom kritischen Punkte des Lösungsmittels abstehen.

§ 10. Wir wollen jetzt isothermische Werte der Funktion f für verschiedene Konzentrationen auszurechnen suchen, und zwar werden wir für diese Berechnung möglichst verschiedene Wege in Anwendung bringen; in dieser Weise werden wir gleichzeitig die in § 7 erwähnten Beziehungen der Prüfung unterwerfen, sowie die Natur des Zusammenhanges erkennen, der zwischen der Funktion f und der Konzentration

existiert. In diesen Rechnungen werden die Differenzen $(p_0 - p)$, $(t - t_0)$, $(T_0 - T)$ auf kleine Werte beschränkt bleiben, so dass wir die Unabhängigkeit der Funktion f vom Drucke, sowie deren Proportionalität zur absoluten Temperatur voraussetzen dürfen. Dadurch gewinnen wir die Möglichkeit von den Werten $f(h, t)$ und $f(h, T)$, die immer höheren Temperaturen t oder immer tieferen Temperaturen T (je grösser die Konzentration) entsprechen, zu isothermischen Werten $f(h, t_0)$ und $f(h, T_0)$ überzugehen. Aus unseren Tabellen wird ersichtlich sein, wie gering die fraglichen Korrekturen ausfallen.

Die Annahme der Proportionalität zwischen f und t gestattet von der Gleichung

$$f(h, t) = (t - t_0) \frac{q}{t_0} \quad (93)$$

zur neuen

$$f(h, t_0) = (t - t_0) \frac{q}{t} \quad (94)$$

überzugehen; und in derselben Weise folgt aus (71)

$$f(h, T_0) = (T_0 - T) \frac{Q}{T}. \quad (95)$$

Bestimmungen der Dampfdruckverminderung sowie des osmotischen Druckes ergeben isothermische Werte von f , ohne einer Korrektur zu bedürfen.

Zunächst wollen wir Lösungen von Rohrzucker in Wasser betrachten, da für dieselben die ausführlichsten und vielseitigsten Versuche vorliegen. So sind von Pfeffer¹⁾ Messungen des osmotischen Druckes ausgeführt worden. In der folgenden Tabelle sind die Werte zusammengestellt, die von Pfeffer an verschiedenen Stellen als osmotischer Druck einer einprozentigen Lösung angeführt werden. Diese Werte sind bei Temperaturen gefunden, die zwischen 6.8° und 36.0° schwanken; daher sind überall die Quotienten $\pi w/t$ berechnet worden, um das van't Hoff'sche Gesetz beurteilen zu können. In besonderen Abteilungen der Tabelle sind Werte eingetragen, die mit verschiedenen Membranen erhalten sind.

Tabelle I.

Temperatur		w	π	πw	$\left(\frac{\pi w}{t}\right)$
13.6°	286.6 (abs.)	1.00065 cm ³ /gm	53.2 cm Hg.	53.24	0.1858
13.7°	286.7	1.00066	53.8	53.84	0.1877
14.6°	287.6	1.00079	53.5	53.54	0.1862

¹⁾ Osmotische Untersuchungen, Studien zur Zellmechanik v. Dr. W. Pfeffer. Leipzig 1877. S. 110, 113—114, 111.

Temperatur		w	π	πw	$\left(\frac{\pi w}{t}\right)$
13.5°	286.5 (abs.)	1.00064 cm ³ /gm	51.1 cm Hg.	51.13	0.1785
14.8°	287.8	1.00082	50.9	50.94	0.1770
32.0°	305.0	1.00486	54.4	54.66	0.1792
6.8°	279.8	1.00006	50.5	50.50	0.1805
13.2°	286.2	1.00060	52.1	52.13	0.1821
13.8°	286.8	1.00068	52.2	52.24	0.1821
14.2°	287.2	1.00073	53.1	53.14	0.1850
22.0°	295.0	1.00216	54.8	54.92	0.1862
15.1°	288.1	1.00086	52.0	52.04	0.1806
15.9°	288.9	1.00098	52.1	52.15	0.1805
36.0°	309.0	1.00621	56.7	57.05	0.1846
15.2°	288.2	1.00088	52.6	52.65	0.1827
16.6°	289.6	1.00111	52.7	52.76	0.1822

Aus diesen Zahlen kann die Zuverlässigkeit osmotischer Daten beurteilt werden.

In der folgenden Tabelle ist die osmotische Isotherme für die Temperatur 14° berechnet. Dabei sind nur die drei ersten Zahlen der obigen Tabelle benutzt worden, und daraus der Mittelwert für die Konzentration $h = 0.01$ genommen, und zwar aus dem Grunde, dass diese Zahlen mit derselben Membran erhalten worden sind, auf die sich die folgenden Angaben für höhere Konzentrationen beziehen. Die Produkte πw sind mit $287/t$ multipliziert worden, um isothermische, für 14° geltende Werte zu gewinnen; endlich sind diese letzteren in den Einheiten

$$1 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2} = \frac{\text{Erg}}{\text{Gramm}}$$

ausgedrückt worden; dieselben wollen wir für f stets in Anwendung bringen.

Tabelle II.

h	Temperatur		w	π	πw	$\left(\frac{287 \pi w}{t}\right)$	$\left(\frac{287 \pi w}{t}\right)$
0.01	14.0°	287 (abs.)	1.00070 $\frac{\text{cm}^3}{\text{gm}}$	53.5 $\frac{\text{cm}}{\text{Hg.}}$	53.55	53.55	0.0714 · 10 ⁷ $\frac{\text{erg}}{\text{gm}}$
0.02	14.0°	287.0	1.00070	101.6	101.7	101.7	0.1356
0.0274	13.5°	286.5	1.00064	151.8	151.9	152.2	0.2029
0.04	13.8°	286.8	1.00068	208.2	208.3	208.5	0.2780
0.06	14.7°	287.7	1.00080	307.5	307.7	307.0	0.4094

In der letzten Spalte haben wir somit eine auf 14° bezügliche Isotherme. Eine ähnliche Isotherme kann für 0° aus den Beobachtungen berechnet

werden, die Raoult¹⁾ über den Gefrierpunkt wässriger Rohrzuckerlösungen mitgeteilt hat. In der Tabelle III folgen zunächst die Ergebnisse Raoults, ferner die auf die veränderlichen Temperaturen T sich beziehenden f -Werte, die isothermischen für 0° geltenden Werte, sowie endlich die für 14° , die Temperatur der osmotischen Isotherme, berechneten.

Tabelle III.

h	$(T_0 - T)$	$\frac{(T_0 - T)Q}{T_0} = f_T$	$\frac{(T_0 - T)Q}{T} = f_0$	$\frac{287(T_0 - T)Q}{T_0 T} = f_{14}$
0.00683	0.042°	0.0515.10 ⁷ erg	0.0515.10 ⁷ erg	0.0542.10 ⁷ erg
0.01462	0.086°	0.1055 gm	0.1055 gm	0.1109 gm
0.02154	0.128°	0.1570	0.1571	0.1651
0.02848	0.168°	0.2060	0.2061	0.2167
0.04329	0.252°	0.3090	0.3093	0.3252
0.05859	0.340°	0.4170	0.4175	0.4389
0.07297	0.422°	0.5175	0.5183	0.5449
0.11132	0.652°	0.7996	0.8015	0.8426
0.16098	0.956°	1.1724	1.1765	1.2369
0.39040	2.474°	3.0340	3.0617	3.2188

Bei der Berechnung ist angenommen worden:

$$Q = \frac{79.25 \times 4.2436 \times 10^7}{1.0045} = 334.80.10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gm}}$$

Eine ganz gleiche Tabelle ist aus den von Arrhenius²⁾ mitgeteilten Daten abgeleitet.

Tabelle IV.

h	$(T_0 - T)$	$\frac{(T_0 - T)Q}{T_0} = f_T$	$\frac{(T_0 - T)Q}{T} = f_0$	$\frac{287(T_0 - T)Q}{T_0 T} = f_{14}$
0.01537	0.091°	0.1116.10 ⁷ erg	0.1116.10 ⁷ erg	0.1174.10 ⁷ erg
0.03312	0.200°	0.2453 gm	0.2460 gm	0.2580 gm
0.05827	0.337°	0.4133	0.4138	0.4350
0.11548	0.670°	0.8217	0.8237	0.8659
0.18735	1.113°	1.3649	1.3706	1.4409
0.3280	2.057°	2.5226	2.5417	2.6721
0.4288	2.740°	3.3602	3.3943	3.5684

Arrhenius hat nicht unmittelbar die Konzentration h angegeben, sondern die Substanzmenge, die in einem gegebenen Volumen aufgelöst war.

Aus den angeführten Tabellen ist das Verfahren ersichtlich, das wir anwenden, um die Werte, die für f auf verschiedenen Wegen gefunden werden können, untereinander zu vergleichen. In den Versuchs-

¹⁾ Raoult, Diese Zeitschr. 9, 346. 1892.

²⁾ Arrhenius, Diese Zeitschr. 2, 495. 1888.

reihen mehrerer Forscher ist es in der Regel unmöglich Daten aufzufinden, die zu denselben Konzentrationen gehörten; und somit scheint die einzig korrekte Methode in der Berechnung von ganzen Kurven zu bestehen, und zwar für jede Experimentenreihe besonders. Darauf werden die erhaltenen Kurven untereinander verglichen. In dieser Weise findet man, dass die Reihen von Raoult und Arrhenius in vorzüglicher Übereinstimmung sich befinden und gute Übereinstimmung mit Pfeffers osmotischer Isotherme aufweisen.

Für wässrige Rohrzuckerlösungen können noch die Versuche von Beckmann¹⁾ zur Berechnung der für 100° geltenden Isotherme verwendet werden; Beckmann hat nämlich die Siedepunktserhöhung unter normalem Druck gemessen. In der folgenden Tabelle ist die frühere Anordnung beibehalten worden; q ist zu $2260 \cdot 10^7$ erg/gm angenommen.

Tabelle V.

h	$(t - t_0)$	$(t - t_0) q/t_0 = f_t$	$(t - t_0) q/t = f_{100}$	$287(t - t_0) q/t_0 t = f_{14}$
0.0486	0.069°	0.4181.10 ⁷ erg/gm	0.4180.10 ⁷ erg/gm	0.3216.10 ⁷ erg/gm
0.0725	0.103°	0.6241	0.6239	0.4801
0.1206	0.169°	1.0240	1.0235	0.7876
0.1675	0.242°	1.4663	1.4653	1.1275
0.2168	0.317°	1.9207	1.9191	1.4766

Denken wir uns die h als Abscissen, die f_{100} oder f_{14} als Ordinaten aufgetragen. Die Beckmannsche Kurve für 14° befindet sich dann etwas unterhalb der Raoult-Arrheniusschen und stimmt mit der osmotischen vollkommen überein. Jedenfalls scheint sich das Temperaturgesetz selbst in den ziemlich weiten Grenzen von 14° bis 100° gut zu bewähren.

Nur eine Angabe über die Dampfdruckverminderung bei Zuckerlösungen habe ich auffinden können, und zwar ist dieselbe in einer Abhandlung Dieterici's²⁾ gelegentlich enthalten. Für $h = 0.682$ ist $(p_0 - p) = 0.181$ mm Hg. bei 0° gefunden worden. Daraus folgt f_0 zu $5.086 \cdot 10^7$ erg/gm, ein Wert, der mit den früheren ganz verträglich ist.

Somit bestätigen sich in befriedigendster Weise die thermodynamischen Beziehungen, die oben gefunden worden sind. In den folgenden Paragraphen werden wir noch fernereren derartigen Beispielen begegnen, weswegen hier nur ein ähnlicher Fall erwähnt werden soll. Adie³⁾ hat den osmotischen Druck für eine Reihe von Lösungen untersucht, indessen gehört die Mehrzahl der benutzten Salze zu den dios-

¹⁾ Beckmann, Diese Zeitschr. 6, 459. 1890.

²⁾ Dieterici, Wied. Ann. 42, 536. 1891.

³⁾ Adie, Journal of the Chemical Society of London, Vol. LIX, S. 344. 1891.

mierenden Körpern, wie von van't Hoff¹⁾ gezeigt worden ist. Am wenigsten scheint Ferrocyankalium zu diosmieren, weshalb es hier gewählt werden soll. Mit den aus Adies Zahlen sich ergebenden f -Werten sind diejenigen verglichen, die aus den van't Hoff'schen Gefrierpunktsbeobachtungen²⁾ folgen. Ausnahmsweise sind hier die Konzentrationen in einer von der gewöhnlichen abweichenden Weise angegeben, nämlich als Multipla der Quantität: 368.6/160 Gramm pro Liter der Lösung. Diese Quantität soll der Kürze wegen mit ε bezeichnet werden.

Tabelle VI.

(pro l)	ϖ	ϖw (bei 17°)	(pro l)	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T)q/T = f_0$
1 ε gm	0.50 Atm.	0.0507.10 ⁷ erg/gm	2 ε gm	0.086°	0.1055.10 ⁷ erg/gm
2	0.95	0.0964	4	0.162°	0.1988
2.5	1.27	0.1289	8	0.30°	0.3683
2.6	1.49	0.1512	16	0.552°	0.6783
3.3	1.68	0.1705			
4	1.92	0.1948			
6	2.57	0.2608			
8	3.44	0.3491			

Zwischen beiden Kurven findet ein geringer Unterschied statt, welcher ein wenig zunehmen müsste bei der Reduktion auf gleiche Temperatur. Indessen ist dieser Unterschied durch die Unsicherheit der Versuche vollkommen erklärbar. Tammann's Beobachtungen über den Dampfdruck von Ferrocyankaliumlösungen im Wasser lassen sich hier nicht verwerten, da sie sich auf viel höhere Konzentrationsgrade beziehen.

§ 11. Aus den Tabellen II—V geht unmittelbar hervor, dass in erster Annäherung zwischen f_0 und h direkte Proportionalität stattfindet. Dies wollen wir prüfen, indem wir überall den Quotienten f_0/h untersuchen.

Tabelle VII.

1. Aus Pfeffers osmotischen Beobachtungen. (Tabelle II.)

Für 14° gültig.

h	$10^{-7} f_{14}/h$
0.01	7.143
0.02	6.782
0.0274	7.407
0.04	6.950
0.06	6.823

¹⁾ van't Hoff, Diese Zeitschr. 9, 483. 1892.

²⁾ van't Hoff, ibidem 484.

2. Aus Arrhenius' Gefrierpunktsbeobachtungen. (Tabelle IV.)

h	Für 0° gültig.	$10^{-7} f_0 / h$
0.01537		7.263
0.03312		7.411
0.05827		7.101
0.11548		7.132
0.18735		7.316
0.3280		7.749
0.4288		7.916

3. Idem nach Raoult. (Tabelle III.)

h	Für 0° gültig.	$10^{-7} f_0 / h$
0.00683		7.542
0.01462		7.216
0.02154		7.291
0.02848		7.237
0.04329		7.146
0.05859		7.126
0.07297		7.105
0.11132		7.200
0.16098		7.309
0.39040		7.843

4. Aus Beckmanns Siedepunktsbestimmungen. (Tabelle V.)

h	Für 100° gültig.	$10^{-7} f_{100} / h$
0.0486		8.601
0.0725		8.606
0.1206		8.487
0.1675		8.748
0.2168		8.852

Die aus diesen Zahlen sich ergebenden Kurven (und zwar besonders die Kurven (2) und (3)) sind so regelmässig, dass man über das Gesetz des Zusammenhanges zwischen f_0 und h schwerlich im Zweifel sein kann. Bei konstanter Temperatur und wachsender Konzentration nimmt zuerst der Quotient f_0 / h ab, und zwar ziemlich stark bei sehr geringen Konzentrationsgraden, später immer langsamer, erreicht ein Minimum, um endlich angenähert proportional einem Linearausdrucke $a + bh$ (oder etwas langsamer) mit der Konzentration zuzunehmen.

Das Wüllnersche Gesetz der Dampfdruckverminderung, das Blagden-Rüdorffsche Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung, das Boylevan't Hoffsche Gesetz des osmotischen Druckes, — lassen sich in dem Satze zusammenfassen, dass sich die Funktion f_0 mit der Konzentration proportional ändert. An die Stelle dieses Satzes muss nun, wie wir

glauben, der eben mitgeteilte treten. Ja hierin könnte man, vom van't Hoff'schen Standpunkte aus, einen neuen Beweis für die Analogie erblicken, die zwischen den Eigenschaften gelöster und gasförmiger Körper angenommen werden darf. Ersetzen wir nämlich f_0 durch ϖw und h durch m'/m , so folgt

$$\frac{f_0}{h} = \frac{\varpi w}{\frac{m'}{m}} = \varpi \frac{mw}{m'} \quad (96)$$

nun bedeutet aber mw/m' dasjenige Volumen des Lösungsmittels, in welchem sich die Masseneinheit des gelösten Körpers löst, woraus folgt, dass man den Quotienten f_0/h dem bei der Betrachtung gasförmiger Körper so oft gebrauchten Ausdrucke pv (Druck mal spezifisches Volumen) an die Seite stellen darf. Seit Cailletets, Andrews' und Amagats klassischen Untersuchungen ist aber bekannt, dass bei konstanter Temperatur pv zuerst mit zunehmender Dichte abnimmt, ein Minimum erreicht und dann in stetiger Weise wächst, genau wie unsere Grösse f_0/h mit zunehmender Konzentration. Nach dem Verhalten der Zuckerlösungen zu urteilen (weitere sichere Beispiele konnten nicht aufgefunden werden) reicht diese Analogie noch weiter: in beiden Fällen verschiebt sich das Minimum nach den grösseren Verdichtungen (Dichten, Konzentrationen) hin, wenn die Temperatur steigt. So ist es z. B. für Zuckerlösungen bei 0° in der Nähe von $h=0.08$, dagegen bei 100° in der Nähe von $h=0.12$ gelegen.

Um die Analogie mit voller Strenge durchzuführen, hätte man statt des Quotienten f_0/h den Ausdruck

$$\varpi \frac{(m + m')v}{m'} \quad (96a)$$

zu betrachten; bei geringer Konzentration unterscheidet sich diese Grösse kaum von der früheren (96), bei grösseren würde sie schnellere Zunahme aufweisen. Mit der weiteren Entwicklung des vorliegenden Problems dürfte dieser Umstand an Bedeutung gewinnen; gegenwärtig jedoch ist unsere Kenntnis der fraglichen Eigenschaften von Lösungen noch ziemlich dürftig und unsicher.

§ 12. Sind wir im Stande über die Abhängigkeit der Funktion f_0 von der Konzentration etwas theoretisches auszusagen? Das Boylesche Gesetz wird von van't Hoff empirisch angewendet¹⁾, indem einige wenige Ergebnisse von Pfeffer und de Vries angeführt und gewisse

¹⁾ van't Hoff, Diese Zeitschr. 1, 483. 1887.

ganz allgemein gehaltene Betrachtungen über die Natur des osmotischen Druckes entwickelt werden. Dagegen ist von Planck¹⁾ eine eingehende, sehr bemerkenswerte Theorie gegeben worden, die jedoch mit Unrecht für einen thermodynamischen Beweis der Ergebnisse derselben gehalten werden würde. Unter anderen wird von Planck vorausgesetzt, dass gewisse Glieder in dem Ausdrucke für die Entropie einer Lösung ihre Form in Bezug auf die Konzentration nicht ändern würden, falls Temperatur und Druck sich derartig ändern sollten, dass sich die gesamte Lösung in die Form eines gasförmigen Gemenges überführen liesse. Dieser Satz dürfte wohl kaum als evident hingestellt werden; wir möchten ihn durch folgende Hypothese ersetzen: die Analogie zwischen verdünnten Lösungen und Gasen hat darin ihren Grund, dass die Funktion φ (für das Lösungsmittel in der Lösung, vgl. § 1) und das entsprechende Potential eines Gases in einem Gasgemenge — von der Zusammensetzung der Lösung, resp. des Gemenges, in derselben Weise abhängig sind. Daraus lässt sich eine Modifikation der Planckschen Theorie in folgender Weise gewinnen.

Ein Gas, welches mit anderen Gaskörpern gemengt ist, soll die Masse m_i , das Molekulargewicht μ_i und die relative Zahl n_i von Molekülen besitzen. Mit t sei die Temperatur, mit p der Gesamtdruck, mit V das Gesamtvolumen der Mischung bezeichnet, und R sei die Gaskonstante. Das totale isothermisch-isodynamische Potential der Mischung Φ hat bekanntlich den Wert

$$\Phi = \sum_{(i)} \Phi_i, \quad (97)$$

wenn Φ_i die Bedeutung hat

$$\Phi_i = m_i \left\{ \xi_i(t) - \frac{Rt}{\mu_i} \log \frac{V}{m_i} \right\} = m_i \left\{ \xi_i(t) - \frac{Rt}{\mu_i} \log \frac{Rt \sum n_i}{p n_i \mu_i} \right\}; \quad (98)$$

mit $\xi_i(t)$ ist eine Funktion der Temperatur bezeichnet, die unbestimmt bleiben kann. Es bedeute $\eta_i(p, t)$ eine ebensolche unbekannte Funktion des Druckes und der Temperatur, dann können wir

$$\Phi_i = m_i \left\{ \eta_i(p, t) - \frac{Rt}{\mu_i} \log \left(\frac{\sum n_i}{n_i} \right) \right\} \quad (99)$$

setzen. Berechnen wir die Grösse φ_i , die wir, ähnlich wie früher φ und φ' , durch den Ansatz

$$\varphi_i = \frac{\partial \Phi}{\partial m_i} = \frac{\partial \sum \Phi_i}{\partial m_i} \quad (100)$$

¹⁾ Planck, Wied. Ann. 32, 485. 1887.

definieren. Geben wir dem Buchstaben j die Bedeutung, dass er sämtliche Indices mit alleiniger Ausnahme des einen i bezeichne, so können wir schreiben

$$\varphi_i = \frac{\partial \Phi_i}{\partial m_i} + \sum_{(j)} \frac{\partial \Phi_j}{\partial m_i}. \quad (101)$$

Aus (99) ergibt sich nun

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial m_i} = \eta_i(p, t) - \frac{Rt}{\mu_i} \log \left(\frac{\sum n_i}{n_i} \right) + \frac{Rt}{\mu_i} \left(1 - \frac{n_i}{\sum n_i} \right); \quad (102)$$

$$\frac{\partial \Phi_j}{\partial m_i} = - \frac{Rt}{\mu_i} \frac{n_j}{\sum n_i}; \quad \text{daher} \quad (103)$$

$$\sum_{(j)} \frac{\partial \Phi_j}{\partial m_i} = - \frac{Rt}{\mu_i} \frac{\sum n_i - n_i}{\sum n_i} = - \frac{Rt}{\mu_i} \left(1 - \frac{n_i}{\sum n_i} \right) \quad (104)$$

und somit findet sich aus (101)

$$\varphi_i = \eta_i(p, t) - \frac{Rt}{\mu_i} \log \left(\frac{\sum n_i}{n_i} \right). \quad (105)$$

Die obenerwähnte Hypothese kann jetzt in folgender Weise ausgesprochen werden: Die für das Lösungsmittel einer Lösung zu bildende Funktion φ kann eine unbekannte, von Druck und Temperatur abhängige Funktion $\zeta_i(p, t)$ enthalten, die von der obigen $\eta_i(p, t)$ völlig verschieden sein mag: die Zahl n_i und die übrigen n_j kann sie dagegen nur in der Form eines Gliedes

$$- \frac{Rt}{\mu_i} \log \left(\frac{\sum n_i}{n_i} \right) \quad (106)$$

enthalten. Wird diese Voraussetzung angenommen und die Definitionsgleichung

$$f(h, p, t) = \zeta(p, t) - \varphi(h, p, t) \quad (107)$$

zu Hilfe gezogen, so folgt, dass für eine Lösung von nur einem gelösten Körper

$$f(h, p, t) = \frac{Rt}{\mu} \log \frac{n + n'}{n} \quad (108)$$

$$= \frac{Rt}{\mu} \log \left(1 + \frac{\mu h}{\mu'} \right), \quad (109)$$

wo n und n' die Molekülzahlen, μ und μ' die Molekulargewichte für das Lösungsmittel, resp. für den gelösten Körper bezeichnen. Sind mehrere gelöste Körper vorhanden, so ist

$$f(h, p, t) = \frac{Rt}{\mu} \log \left(\frac{\sum n_i}{n} \right). \quad (110)$$

Von der Gleichung (105) wollen wir Gebrauch machen, um das allgemeine Gesetz des chemischen Gleichgewichtes in Gaskörpern abzuleiten. Dieses Gesetz folgt aus der Bedingung, dass für beliebige umkehrbare Variationen δn_i die entsprechende Variation des Gesamtpotentials Φ verschwinde. Da aber

$$\Phi = \sum_{(i)} m_i \varphi_i = \sum_{(i)} \mu_i n_i \varphi_i, \quad (111)$$

so folgt

$$\delta \Phi = 0 = \sum_{(i)} \mu_i n_i \delta \varphi_i + \sum_{(i)} \mu_i \varphi_i \delta n_i. \quad (112)$$

Ziehen wir die erste Summe

$$\sum_{(i)} \mu_i n_i \delta \varphi_i = \sum_{(i)} \mu_i n_i \sum_{(j)} \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} \delta n_j \quad (113)$$

in Betracht. Aus (105) findet man

$$\mu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_i} = R t \left(\frac{1}{n_i} - \frac{1}{\sum n_i} \right); \quad (114)$$

$$\mu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} = - R t \frac{1}{\sum n_i}; \quad (115)$$

daraus

$$\mu_i \sum_{(j)} \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} \delta n_j = - R t \left(\frac{\sum \delta n_i}{\sum n_i} - \frac{\delta n_i}{n_i} \right) \quad (116)$$

und ferner

$$\sum_{(i)} \mu_i n_i \sum_{(j)} \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} \delta n_j = - R t \left(\sum_{(i)} n_i \frac{\sum \delta n_i}{\sum n_i} - \sum_{(i)} n_i \frac{\delta n_i}{n_i} \right) \quad (117)$$

$$= - R t (\sum \delta n_i - \sum \delta n_i) = 0. \quad (118)$$

Es bleibt somit nur die Bedingung übrig

$$\sum_{(i)} \mu_i \varphi_i \delta n_i = 0; \quad (119)$$

bezeichnet man mit a_i ganze Zahlen, die den δn_i proportional sind, mit H eine von den η_i abhängige Funktion und mit Ξ eine von den ξ_i abhängige, so kann man der Gleichung (119) die bekannten Formen geben:

$$\Pi_{(i)} n_i^{a_i} = H(p, t); \quad (120)$$

$$\Pi_{(i)} n_i^{a_i} = V^{\sum a_i} \Xi(t); \quad (121)$$

$\Pi_{(i)}$ soll hierin das Produkt sämtlicher $n_i^{a_i}$ andeuten. Die letztere Gleichung werden wir weiter unten zu benutzen Gelegenheit finden.

Kehren wir zur Betrachtung einer gewöhnlichen Lösung zurück. Die für die Funktion f gefundene Formel (109) fügt sich beiden Annahmen, die in dem ersten, allgemeineren Teile der Abhandlung über

die Natur dieser Funktion gemacht worden sind: sie stellt dieselbe als vom Druck unabhängig, der absoluten Temperatur proportional dar. Entwickeln wir den Logarithmus und begnügen wir uns mit dem ersten Gliede, so kommt

$$f(h, t) = \frac{Rt}{\mu'} h, \quad (122)$$

das gewöhnliche Proportionalitätsgesetz, welches indessen nicht genau zum Blagdenschen Gesetze führt, da $f(h, T_0)$, wie bekannt, nicht genau proportional der Differenz $(T_0 - T)$ sich ändert. Gleiches gilt für das Gesetz der Siedepunktserhöhung, während das Wüllnersche Gesetz sowie das Boyle-vant Hoffsche sich aus (122) genau ergeben. Nun ist aber aus § 11 und aus vielen anderen Beispielen bekannt, dass das Gesetz (122) sehr weit davon entfernt ist, die thatsächlichen Verhältnisse wiederzugeben.

Aus seinen Dampfdruckbeobachtungen hat Raoult¹⁾ geschlossen, dass anstatt h (oder n'/n) in dem Wüllnerschen Gesetze der Quotient $n'/(n + n')$ vorkommen sollte. Aus (108) kann diese Form für f leicht gewonnen werden auf folgende Weise:

$$f(h, t) = \frac{Rt}{\mu} \log \left(\frac{n + n'}{n} \right) = - \frac{Rt}{\mu} \log \left(1 - \frac{n'}{n + n'} \right) \quad (123)$$

$$= \frac{Rt}{\mu} \frac{n'}{n + n'}, \text{ das Raoultsche Gesetz; oder auch} \quad (124)$$

$$= \frac{Rt}{\mu'} \frac{h}{1 + \mu h / \mu'}. \quad (125)$$

Die Gleichung Raoults stimmt jedoch ebenfalls mit der Erfahrung nicht. Mit $\mu = 18$ und $\mu' = 342$ findet man folgende Grenzwerte des Gliedes $(1 + \mu h / \mu')$: für Arrhenius' Beobachtungen 1.000809 bei der kleinsten und 1.02257 bei der grössten Konzentration; und ebenso 1.000359 bis 1.02055 für Raoults Versuche. Man sieht, dass der Ausdruck $f_0 (1 + \mu h / \mu') / h$, genau wie der frühere f_0 / h , ein Minimum aufweisen wird und bei grösseren Konzentrationen nur stärker zunehmen kann.

Wir haben noch, der vollständigen Gleichung (109) gemäss, den Ausdruck

$$\frac{10^{-7} f_0}{\frac{\mu'}{\mu} \left\{ \log \text{ nat} \left(1 + \frac{\mu h}{\mu'} \right) \right\}} \quad (126)$$

¹⁾ Raoult, Ann. Chim. Phys. (6), Vol. XV, Nov. 1888; Vol. XX, Juillet 1890.

berechnet; der Faktor μ'/μ ist dem Nenner hinzugesetzt worden, um die Grösse des Ausdruckes den früheren (Tabelle VII) zu nähern. Die mit der Formel (126) erhaltenen Werte sind in der folgenden Zusammenstellung unter I. gegeben, während die früher nach der Formel $10^{-7} f_0/h$ berechneten unter II. angeführt werden.

Tabelle VIII.

Nach Arrhenius' Gefrierpunktsbeobachtungen; bei 0°. (Tab. IV und VII.)			Nach Raoult's Gefrierpunktsbeobachtungen; bei 0°. (Tab. III und VII.)		
h	I.	II.	h	I.	II.
0.01537	7.266	7.263	0.00683	7.543	7.542
0.03312	7.418	7.411	0.01462	7.220	7.216
0.05827	7.114	7.101	0.02154	7.295	7.291
0.11548	7.154	7.132	0.02848	7.243	7.237
0.18735	7.351	7.316	0.04329	7.154	7.146
0.3280	7.816	7.749	0.05859	7.137	7.126
0.4288	8.005	7.916	0.07297	7.117	7.105
			0.11132	7.221	7.200
			0.16098	7.339	7.309
			0.39040	7.923	7.843

Die Ergebnisse sind auch jetzt wesentlich dieselben. Noch einen Punkt wollen wir berühren: sollten wir für μ oder μ' einen unrichtigen Wert angenommen haben, sollten die Zucker- oder Wassermoleküle Association oder Dissociation irgend welcher Art erleiden, könnte dadurch der Gang unserer Rechnung ernstlich beeinflusst werden? Je kleiner der Wert von μ/μ' , um so mehr nähert sich

$$\chi = \frac{\mu'}{\mu} \log \left(1 + \frac{\mu h}{\mu'} \right) \quad (127)$$

dem Grenzwert h ; je grösser μ/μ' , um so mehr gehen beide Grössen auseinander. Nehmen wir den Fall $\mu = \mu'$ an, so findet sich:

$h = 0.01$	$\chi = 0.00995 = 0.995 h$	$h = 0.05$	$\chi = 0.04868 = 0.974 h$
0.02	$= 0.01980 = 0.990 h$	0.10	$= 0.09531 = 0.953 h$
0.03	$= 0.02956 = 0.985 h$	0.20	$= 0.18232 = 0.912 h$
0.04	$= 0.03922 = 0.981 h$		u. s. w.;

folglich würde (126) nur noch rascher zunehmen.

§ 13. Nicht nur hat van't Hoff das Boylesche und das Gay-Lussacsche Gesetz auf den osmotischen Druck übertragen; er hat noch ferner gezeigt, dass sich auch das Avogadrosche Gesetz auf diesen Druck anwenden lässt, und auch dann merkwürdigerweise gültig bleibt, wenn mit einem osmotischen Drucke ein Gasdruck verglichen wird. Mit

anderen Worten, die Konstante R in der Gleichung eines vollkommenen Gases $pv = Rt/\mu'$ und diejenige R , die in (122) oder in

$$\varpi \frac{mw}{m'} = \frac{Rt}{\mu'} \quad (128)$$

sich befindet, sind untereinander identisch. Demzufolge wollen wir die neue Grösse

$$i = \frac{\left(\frac{f_0}{h}\right)}{\left(\frac{Rt}{\mu'}\right)} \quad (129)$$

fortan betrachten, bei deren Berechnung R aus den den Gaszustand betreffenden Daten genommen werden soll. Dann muss i , wenn das Avogadro-van't Hoff'sche Gesetz richtig ist, den Wert 1 erhalten. Setzt man

$$R = 8.31374 \cdot 10^7 \frac{\text{Erg}}{\text{Gramm} \cdot \text{Grad } C},$$

so folgt für Rt/μ' (bei $t = 273$ und mit $\mu' = 342$) der Wert $6.636 \cdot 10^7$ Erg/Gramm. In der Tabelle IX folgen die Werte von i für wässrige Zuckerlösungen.

Tabelle IX.

1. Nach Pfeffers osmotischen Versuchen. Bei 14°.		3. Nach Raoult's Gefrierpunktsbeobachtungen. Bei 0°.	
h	i	h	i
0.01	1.024	0.00683	1.136
0.02	0.972	0.01462	1.087
0.0274	1.062	0.02154	1.099
0.04	0.996	0.02848	1.091
0.06	0.978	0.04329	1.077
		0.05859	1.074
		0.07297	1.071
		0.11132	1.085
		0.16098	1.101
		0.39040	1.182
2. Nach Arrhenius' Gefrierpunktsbeobachtungen. Bei 0°.		4. Nach Beckmann's Siedepunktsbestimmungen. Bei 100°.	
h	i	h	i
0.01537	1.095	0.0486	0.949
0.03312	1.117	0.0725	0.949
0.05827	1.070	0.1206	0.936
0.11548	1.075	0.1675	0.965
0.18735	1.102	0.2168	0.976
0.3280	1.168		
0.4288	1.193		
5. Nach Dieterici's Dampfdruckbeobachtung. Bei 0°.			
h	i		
0.682	1.124		

§ 14. Ganz ähnliche Werte findet man für viele andere Lösungen; immer ist das mit den gewöhnlichen Molekulargewichten berechnete i wenig von der Einheit entfernt. Es giebt dagegen bekanntlich eine zahlreiche Klasse von Körpern, nämlich die Elektrolyte, die für i beträchtlich höhere Werte ergeben. Dieser Umstand ist es gewesen, welcher zur Theorie der elektrolytischen Dissociation Arrhenius Anlass gab; einer Theorie, die nicht nur aus den van't Hoff'schen Sätzen sich mit Notwendigkeit ergibt, sondern auch an und für sich die besten Dienste leistet. Vorausgesetzt, wir hätten in der Lösung ein teilweise gespaltetes Elektrolyt; der Einfachheit wegen mag dasselbe nur in zwei Ionen zerfallen. Wir bezeichnen die Zahl der Wassermoleküle mit n , die Zahl der Moleküle der beiden Ionen mit n' und n'' , die Zahl der unzersetzten Moleküle mit n''' ; die entsprechenden Molekulargewichte sollen μ , μ' , μ'' und μ''' heissen. In der Lösung sind mithin

$$n' + n'' + n''' = 2n' + n''' \quad (130)$$

besondere Moleküle vorhanden, während es nur

$$n' + n''' \quad (131)$$

gegeben hätte, falls keine Dissociation eingetreten wäre. Nach Arrhenius bedeutet i das zwischen der thatsächlichen (130) und der möglichen (131) Zahl von Molekülen bestehende Verhältnis. Es ist nämlich

$$\mu' n' + \mu'' n'' + \mu''' n''' = \mu''' (n' + n''') = m' = \mu n h; \quad (132)$$

aus der allgemeinen Gleichung (110) findet sich aber

$$f_0 = \frac{Rt}{\mu} \log \left\{ 1 + \frac{2n' + n'''}{n} \right\} \quad (133)$$

$$= \frac{Rt}{\mu} \frac{2n' + n'''}{n}, \quad (134)$$

und aus (132) und (134) ergibt sich, wie gesagt,

$$i = \frac{\mu''' f_0}{h R t} = \frac{2n' + n'''}{n' + n'''} \quad (135)$$

Zieht man es vor, den Weg einzuschlagen, welcher zu den Raoult'schen Formeln (Gleichung (123) u. ff.) führt, so kann man setzen

$$f_0 = -\frac{Rt}{\mu} \log \left(\frac{n}{n + 2n' + n'''} \right) = -\frac{Rt}{\mu} \log \left\{ 1 - \frac{2n' + n'''}{n + 2n' + n'''} \right\} \quad (136)$$

$$= \frac{Rt}{\mu} \frac{2n' + n'''}{n + 2n' + n'''}, \quad (137)$$

woraus

$$\frac{\mu''' f_0}{h (Rt - \mu f_0)} = \frac{2n' + n'''}{n' + n'''} \quad (138)$$

gefunden wird. Dann hat man anstatt i die neue Grösse

$$j = \frac{i}{1 - i\mu h / \mu'''} \quad (139)$$

als das Mass des Dissociationsgrades abgehend anzusehen.

Es mögen hier einige Zahlenangaben Platz finden, die sich auf ein Anelektrolyt (Borsäure) und einige Elektrolyte beziehen. Sie sind in gleicher Weise wie für Zuckerlösungen berechnet worden.

Lösung von Borsäure in Wasser. Es wurden Tammanns¹⁾ Beobachtungen über den Dampfdruck, Beckmanns²⁾ Siedepunktmessungen und Arrhenius'³⁾ Resultate, den Gefrierpunkt betreffend, benutzt. Aus Tammanns Daten, die sich auf 99.73° beziehen, ist folgende Isotherme berechnet; dabei ist $W = 1649.6 \text{ cm}^3/\text{gm}$ und $\mu' = 62$ angenommen worden.

Tabelle X.

h	$(p_0 - p)$	$(p_0 - p)(W - w) = f_{100}$	$10^{-7} f_{100}/h$	i
0.0525	10.1 mm Hg.	2.2208.10 ⁷ erg/gm	42.30	0.846
0.1121	22.9	5.035	44.92	0.899
0.1311	26.1	5.739	43.77	0.876
0.2001	40.6	8.927	44.61	0.893
0.2736	55.6	12.225	44.68	0.894

Aus Beckmanns Versuchen folgt für 100°:

h	$(t - t_0)$	$(t - t_0) q / t_0 = f_t$	$(t - t_0) q / t = f_{100}$	$10^{-7} f_{100}/h$	i
0.0238	0.185°	1.1209.10 ⁷ erg/gm	1.1204.10 ⁷ erg/gm	47.07	0.941
0.0488	0.380	2.3024	2.3001	47.13	0.942
0.0742	0.589	3.5688	3.5631	48.02	0.960
0.1219	0.980	5.938	5.922	48.58	0.971
0.1727	1.390	8.422	8.391	48.59	0.971

Aus den von Arrhenius gefundenen Daten folgen die für 0° gültigen Zahlen:

h	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T) Q / T_0 = f_T$	$(T_0 - T) Q / T = f_0$	$10^{-7} f_0/h$	i
0.00412	0.129°	0.1582.10 ⁷ erg/gm	0.1583.10 ⁷ erg/gm	38.42	1.049
0.01035	0.318	0.3900	0.3904	37.74	1.031
0.01736	0.532	0.6524	0.6537	37.67	1.029

¹⁾ Tammann, Mémoires de l'Académie de St. Pétersbourg (7) XXXV, Nr. 9. S. 69. 1887.

²⁾ Beckmann, Diese Zeitschr. 6, 460. 1890.

³⁾ Arrhenius, Diese Zeitschr. 2, 495. 1888.

Kadmiumjodid in Wasser. Aus Tammanns¹⁾, Beckmanns²⁾ und Arrhenius³⁾ Versuchen sind die Isothermen für 99.90°, für 100° und für 0° berechnet worden; μ''' ist gleich 365.8° gesetzt. Die Beckmannschen Resultate zerfallen in zwei besondere Reihen.

Tabelle XI.

(Bei 99.90°.)

h	$(p_0 - p)$	$(p_0 - p)(W - w) = f_{100}$	$10^{-7} f_{100}/h$	i
0.2935	12.4 mm Hg.	2.7265.10 ⁷ erg/gm	9.29	1.096
0.4333	17.5	3.848	8.88	1.048
0.5956	26.4	5.805	9.75	1.150
0.8748	41.1	9.037	10.33	1.219

(Bei 100° (A))

h	$(t - t_0)$	$(t - t_0)q/t_0 = f_t$	$(t - t_0)q/t = f_{100}$	$10^{-7} f_{100}/h$	i
0.0436	0.062°	0.3757.10 ⁷ erg/gm	0.3756.10 ⁷ erg/gm	8.61	1.016
0.0847	0.121	0.7331	0.7329	8.65	1.021
0.1275	0.181	1.0967	1.0962	8.60	1.014
0.2120	0.303	1.836	1.834	8.65	1.021

(Bei 100° (B))

h	$(t - t_0)$	$(t - t_0)q/t_0 = f_t$	$(t - t_0)q/t = f_{100}$	$10^{-7} f_{100}/h$	i
0.0471	0.073°	0.4423.10 ⁷ erg/gm	0.4422.10 ⁷ erg/gm	9.39	1.107
0.0960	0.143	0.8664	0.8661	9.02	1.064
0.1431	0.212	1.2845	1.2838	8.97	1.058
0.2385	0.353	2.139	2.137	8.96	1.057

h (Bei 0°)	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T)Q/T_0 = f_T$	$(T_0 - T)Q/T = f_0$	$10^{-7} f_0/h$	i
0.0199	0.161°	0.1975.10 ⁷ erg/gm	0.1976.10 ⁷ erg/gm	9.92	1.599
0.0500	0.320	0.3924	0.3929	7.85	1.266
0.1268	0.715	0.8769	0.8792	6.93	1.117
0.2567	1.523	1.868	1.878	7.32	1.179

Essigsäure in Wasser gelöst; aus Arrhenius' Versuchen⁴⁾ über den Gefrierpunkt folgt für 0°, mit $\mu''' = 60$:

Tabelle XII.

h	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T)Q/T_0 = f_T$	$(T_0 - T)Q/T = f_0$	i
0.0082	0.268°	0.3287.10 ⁷ erg/gm	0.3290.10 ⁷ erg/gm	1.064
0.0206	0.655	0.8033	0.8052	1.035
0.0528	1.61	1.9745	1.9862	0.994
0.0907	2.68	3.287	3.319	0.967

¹⁾ Tammann, Mémoires de l'Ac. de St. Pétersb. (7) XXXV, Nr. 9, 123. 1887.

²⁾ Beckmann, Diese Zeitschr. 6, 460. 1890.

³⁾ Arrhenius, Diese Zeitschr. 2, 496. 1888.

⁴⁾ Arrhenius, Diese Zeitschr. 2, 495. 1888.

Salpetersaures Natron in Wasser gelöst; aus Tammanns¹⁾ Versuchen über den Dampfdruck ergibt sich, mit $\mu''' = 85$, folgende Isotherme für 99.84°:

Tabelle XIII.

h	$(p_0 - p)$	$(p_0 - p)(W - w) = f_{100}$	i
0.0616	15.7 mm Hg.	3.452.10 ⁷ erg/gm	1.537
0.1102	30.0	6.596	1.642
0.2250	60.7	13.347	1.627
0.3711	97.8	21.505	1.589
0.4653	119.5	26.276	1.549

Chlornatrium in Wasser gelöst. Für diesen Körper wurden benutzt: Tammanns²⁾ Angaben über den Dampfdruck, bei 100.16°; Arrhenius³⁾ Gefrierpunktmessungen (0°). Fernere Versuche von Emden⁴⁾ und Dieterici⁵⁾ über den Dampfdruck, sowie solche von Rüchardt⁶⁾ den Gefrierpunkt betreffend, konnten keine Anwendung finden, teils weil sie sich auf beträchtlich höhere Konzentrationsgrade beziehen, teils wegen ungenügender Genauigkeit ihrer Resultate. Angenommen ist $\mu''' = 58.5$.

Tabelle XIV.

(Bei 100.16°) h	$(p_0 - p)$	$(p_0 - p)(W - w) = f_{100}$	i
0.0582	25.2 mm Hg.	5.541.10 ⁷ erg/gm	1.795
0.1155	50.6	11.126	1.816
0.1705	79.1	17.393	1.924
0.2257	107.7	23.682	1.978
0.2799	136.4	29.992	2.020

(0°) h	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T) Q/T_0 = f_T$	$(T_0 - T) Q/T = f_0$	i
0.00273	0.117°	0.1435.10 ⁷ erg/gm	0.1435.10 ⁷ erg/gm	1.354
0.00683	0.424	0.5200	0.5208	1.964
0.0114	0.687	0.8425	0.8446	1.910
0.0190	1.135	1.3920	1.3977	1.894
0.0318	1.894	2.3228	2.3390	1.894

Die Änderungen, die die Grösse f_0/h oder der derselben proportionale Koeffizient i mit wechselnder Konzentration erfahren, sind hier im allgemeinen denjenigen ähnlich, die für Zuckerlösungen konstatiert worden

¹⁾ Tammann, Mémoires Ac. St. Pétersbourg (7) 35, Nr. 9. S. 39. 1887.

²⁾ Tammann, Mémoires Ac. St. Pétersbourg (7) 35, Nr. 9. S. 24. 1887.

³⁾ Arrhenius, Diese Zeitschr. 2, 496. 1888.

⁴⁾ Emden, Wied. Ann. 31, 162. 1887.

⁵⁾ Dieterici, Wied. Ann. 42, 525. 1891.

⁶⁾ Vgl. Ostwalds Lehrbuch der allgem. Chemie I, 744. (1891.)

sind. Bei geringen Konzentrationsgraden nehmen f_0/h und i ab, bei grossen nehmen sie zu; ein Minimum scheint überall vorhanden zu sein, obwohl es nicht immer streng nachgewiesen werden kann. Kurz, was bei den Elektrolyten anormal erscheint, ist nicht die Art und Weise, in welcher sich i mit der Konzentration ändert, sondern der absolute Wert jener Grösse. Dies legt die Vermutung nahe, dass bei den Elektrolyten, ganz unabhängig von der Dissociation, dieselben Ursachen wirksam sind, die bei den Anelektrolyten die Abweichungen vom Boyle-van't Hoff'schen Gesetz, das Minimumwerden von f_0/h und das spätere Ansteigen dieser Grösse bedingen. Die Änderungen, die in dem Werte von i aus dieser Quelle entspringen, scheinen einen etwaigen Einfluss der Dissociation vollständig zu verdecken; nur bei äusserster Verdünnung scheint letzterer wahrnehmbar zu werden.

Die Grösse $(2n' + n''')/(n' + n''')$, und somit auch, der Gleichung (135) zufolge, der Koeffizient i (oder aber, der Gl. (138) zufolge, der Koeffizient j) hat eine Bedingung zu erfüllen, die leicht zu finden ist, wenn vorausgesetzt wird, dass sie nur durch Dissociation beeinflusst werden kann. Dann ist nämlich das Gesetz (121) anwendbar und man hätte

$$\frac{n'''}{n'n''} = \frac{\theta(t)}{V}; \quad (140)$$

mit V ist das Gesamtvolumen der Lösung, mit $\theta(t)$ eine unbekannte Funktion der Temperatur bezeichnet. Nun ist $n' = n''$ und $n' + n'''$ hat einen konstanten Wert, der N heissen möge; daher ist, wenn man die Beziehungen

$$\frac{n'''}{N} = 2 - i; \quad (141)$$

$$\frac{n'}{N} = i - 1 \quad (142)$$

beachtet, die Gleichung (140) in die Gestalt

$$\frac{2 - i}{(i - 1)^2} = \frac{N\theta(t)}{V} \quad (143)$$

überzuführen. Mithin müsste der Ausdruck $(2 - i)V/(i - 1)^2$ konstant sein; diese Konstante müsste mit der Konstanten $1/K$ in dem bekannten, von Ostwald (auf Grund derselben Gleichung (140)) aufgestellten Gesetze der elektrischen Leitfähigkeit identisch sein. Die Gültigkeit dieser Beziehung zu prüfen bietet noch heute erhebliche Schwierigkeit; sicherlich sind unsere Werte von i mit verhältnismässig starken Fehlern behaftet, und ein solcher übt augenscheinlich auf der linken Seite der

Gleichung (143) den stärksten Einfluss aus. Ebenso wichtig ist die genaueste Kenntniss von R . Ohne diese Umstände ausser acht zu lassen, wollen wir $(2-i)V/(i-1)^2$ für wässrige Lösungen von Essigsäure (Tab. XII) berechnen; dabei kommen nur die zwei ersten Versuche von Arrhenius in Betracht, da die folgenden auf i -Werte führen, die kleiner sind als eins. Wir haben für V Relativzahlen eingesetzt, die sich aus den spezifischen Gewichten ergeben. Das Ergebnis der Rechnung war folgendes: von $h = 0.0082$ bis $h = 0.0206$ ändert sich $(2-i)V/(i-1)^2$ im Verhältnis 280:394. Es ist dies ein wenig befriedigendes Ergebnis, um so mehr, weil für denselben Körper in demselben Lösungsmittel, und bei genau denselben Konzentrationsgraden, das Ostwaldsche Gesetz gültig ist, wie von Ostwald¹⁾ und van't Hoff²⁾ bewiesen wurde.

Aus den Arrheniusschen Versuchen sind für Chlornatrium (Tabelle XIV) folgende Grössen abgeleitet und in der folgenden Tabelle zusammengestellt worden: die Grösse i , die Grösse j (Gl. 139) und die Grössen

$$C_i = \frac{2-i}{(i-1)^2} V; \quad C_j = \frac{2-j}{(j-1)^2} V \quad (144)$$

Nach Gleichung (143) müsste C_i , resp. C_j , konstant bleiben.

Tabelle XV.

h	i	j	C_i	C_j
0.00683	1.964	1.972	5.61	4.25
0.0114	1.910	1.923	9.52	7.95
0.0190	1.894	1.915	6.99	5.34
0.0318	1.894	1.930	4.19	2.57

(In der ersten Angabe von Arrhenius, die sich auf $h = 0.00273$ bezieht, scheint ein Versehen vorgekommen zu sein.) Man sieht, dass die Benutzung von j keine Vorteile bietet.

§ 15. Es soll hier nur die Frage aufgeworfen werden, ob die thermodynamischen Kurven, die oben erhalten worden sind, jenes eigentümliche Verhalten nicht erkennen liessen, welches in dem Satze über thermodynamische Übereinstimmung zum Ausdrucke gelangt und sogar bei gewissen Lösungen konstatiert werden konnte. Hoffentlich wird jene Frage in bejahendem Sinne Erledigung finden; wir aber wollen uns hier mit der folgenden diesbezüglichen Bemerkung begnügen. Für zehn wäs-

¹⁾ Ostwald, Diese Zeitschr. 2, 278. 1888.

²⁾ van't Hoff, Diese Zeitschr. 2, 779. 1888.

serige Lösungen scheint das Minimum des Quotienten f_0/h (dessen Analogie mit dem Ausdrucke pv für Gaskörper wir früher hervorhoben) gleichen Werten von $\mu h/\mu' = n'/n$ zu entsprechen. Es liegt nämlich das Minimum bei folgenden Werten von n'/n für wässrige Lösungen der folgenden Körper:

Rohrzucker:	0.005	Isobutylalkohol:	0.009
Borsäure:	0.005	Acetamid:	0.008
Chlornatrium:	0.007	Chloralhydrat:	0.006
Methylalkohol:	0.005	Mannit:	0.005
Propylalkohol:	0.008	Natriumacetat:	0.006.

Diese Zahlen sind für 0° gültig, mit der Ausnahme der beiden letzteren, die sich auf 100° beziehen. Demzufolge müsste für das Minimum von f_0/h in demselben Volumen eines gegebenen Lösungsmittels dieselbe Anzahl von gelösten Molekülen sich vorfinden, ganz ohne Rücksicht auf deren chemische Beschaffenheit. Nur weitere Untersuchungen können entscheiden, inwiefern dieser Satz strenge und allgemeine Gültigkeit beanspruchen darf. —



Biblioteka Śląska w Katowicach

Id: 0030000724810



II 43863