Über die osmotisch-kinetische Theorie der verdünnten Lösungen.

Von
G. Jäger.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Unter obigem Titel hat K. Jellinek in dieser Zeitschrift 92, 169 bis 212 (1916) eine Abhandlung veröffentlicht, in der er zu wiederholten Malen Anlass nimmt, sich auf meine Arbeit „Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes und der Raoult'schen Gesetze“¹⁾ zu beziehen und auf angebliche Irrtümer, nicht stichhaltige Überlegungen und Fehler in meinen Beweisführungen hinzuweisen. Bei der Bedeutung, die mir die kinetische Theorie der Lösungen zu haben scheint, dürfte es deshalb hier am Platze sein, auf den genannten Gegenstand neuerdings einzugehen, ihn möglichst zu klären und die Beweise so streng durchzuführen, als es physikalische und mathematische Behelfe derzeit gestatten.

1. Der osmotische Druck.

Wir gehen von einer Überlegung aus, die ich bereits früher gemacht habe²⁾ und der sich im wesentlichen auch K. Jellinek³⁾ angeschlossen hat.

Wir wollen annehmen, wir hätten ein allseits geschlossenes poröses Gefäß. In diesem befinde sich ein Gas von einem bestimmten Drucke. Die Poren des Gefäßes lassen die Molekeln des Gases ohne Hindernis durch. Es wird sich also der Gasdruck nur erhalten können, wenn das poröse Gefäß von demselben Gas unter gleichem Druck und von gleicher Temperatur umgeben wird. Der Ruhezustand des Gases im Inneren des

¹⁾ Wien, Ber. (IIa) 122, 979—992 (1913). Ann. d. Phys. [4] 41, 854—865 (1913).

²⁾ Loc. cit. S. 854ff. Anm. Alle Zitate meiner Arbeit beziehen sich auf die Veröffentlichung in den Ann. d. Phys.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 92, 181 (1916).

Gefäßes ist dann dadurch gewährleistet, dass in derselben Zeit durch die Poren ebensoviel Molekeln heraus als hinein gehen.

Wir fügen nun dem Gas im Gefäße noch eine kleine Menge eines zweiten Gases hinzu, dessen Molekeln jedoch die Poren des Gefäßes nicht passieren können. Für dieses zweite Gas hat also das Gefäß undurchlässige Wände. Ist das erste Gas ebenfalls in verdünntem Zustand, so dass also auch das Gasgemisch als ein verdünntes Gas aufgefasst werden kann, so werden die Bewegungen der Molekeln des ersten Gases gerade so erfolgen, als wäre das zweite Gas gar nicht vorhanden, d. h. vom ersten Gase werden in der Sekunde ebensoviel Molekeln die Flächeneinheit der Wand treffen, als wäre es nur allein da. Den Gesamtdruck des Gases erhalten wir also einfach nach dem Daltonschen Gesetz als die Summe der Partialdrucke. Auch die Zahl der Molekeln des ersten Gases, welche die Wände passieren, ändert sich nicht. Soll daher die Zahl der heraus- und hineinfliegenden Molekeln gleich sein, so darf sich im Zustand des umgebenden Gases ebenfalls nichts ändern. Was den Partialdruck des zweiten Gases anbelangt, so berechnet er sich ohne weiteres aus dem Boyle-Charleschen Gesetz. Der Druck des Gemisches wird also um den Druck des zweiten Gases höher sein als der Druck des umgebenden Gases.

So weit stimmt K. Jellineks Darstellung mit der meinigen überein. Unsere Darstellungsweisen trennen sich bei dem Punkt, wo angenommen wird, dass wir das erste Gas als so dicht ansehen, dass es das Boyle-Charlessche Gesetz nicht mehr befolgt.

Zur Führung eines lückenlosen Beweises sei vorerst gestattet, eine Druckformel zu begründen für ein Gas, dessen Molekeln als vollkommen elastische Kugeln angenommen werden, welche aufeinander, abgesehen vom Stoss, keine wie immer gearteten Kräfte ausüben. Ich habe dieses Problem bereits in der Abhandlung „Die Gasdruckformel mit Berücksichtigung des Molekularvolumens“¹⁾ behandelt. Meine diesbezüglichen Ausführungen sind im wesentlichen folgende.

Unter dem Druck eines Gases versteht man nach der kinetischen Theorie jene Bewegungsgrösse, welche die Molekeln infolge der Zusammenstösse mit der Wand in der Zeiteinheit an die Flächeneinheit abgeben. Sind in der Volumeinheit eines Gases n Molekeln von der Masse m mit einer Geschwindigkeitskomponenten ξ senkrecht gegen die Wand, so treffen $n\xi$ solche Molekeln in der Zeiteinheit die Flächen-

¹⁾ Wien. Ber. (IIa), 105, 15—21 (1896).

einheit der Wand und geben an dieselbe die Bewegungsgrösse $2nm\xi^2$ ab, welche, über alle Molekeln summiert, den Gasdruck darstellt. Dieser Druck ist im Gesamtraum des Gases vorhanden. Wir können ihn also auch auf eine beliebige Ebene beziehen, die wir uns durch das Gas gelegt denken, und können ihn jetzt als die Gesamtbewegungsgrösse definieren, welche senkrecht zur Ebene durch die Flächeneinheit derselben sowohl nach der einen als nach der anderen Richtung von den Molekeln getragen wird. Für ein ruhendes Gas — und nur diesen Fall wollen wir in Betracht ziehen — geht natürlich gleich viel Bewegungsgrösse sowohl in der einen als in der entgegengesetzten Richtung durch die Ebene. Schreiben wir den Molekeln Kugelgestalt von nicht zu vernachlässigender Ausdehnung zu, so hat dies zur Folge, dass mehr Bewegungsgrösse in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Ebene getragen wird; denn denken wir uns z. B. den Fall, mehrere vollkommen elastische Kugeln — als solche wollen wir uns die Molekeln vorstellen — seien in einer geraden Linie aufgestellt, und nun treffe die erste mit der Geschwindigkeit c auf die zweite, so wird die erste zur Ruhe kommen, die zweite aber sofort die Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsrichtung der ersten annehmen; diese stösst dann auf die dritte, wobei sich derselbe Vorgang abspielt usw. Der Effekt ist nun derselbe, als hätte sich die erste Kugel allein bewegt, jedoch bei jedem Zusammenstoss sofort eine Wegstrecke gleich dem Durchmesser σ einer Molekel übersprungen. Das heisst, es wird in diesem Fall eine gewisse Strecke rascher durchlaufen, als es ohne Zusammenstösse geschähe. Dasselbe erfolgt, wenn zwei Kugeln zentral gegeneinander fliegen. Sie trennen sich mit vertauschten Geschwindigkeiten in entgegengesetzter Richtung. Es ist gerade so, als wären die Kugeln durcheinander hindurch geflogen, nur hat dabei wieder jede die Strecke σ übersprungen.

In einem ruhenden Gas sind nun die Bewegungsrichtungen der Molekeln über den Raum gleichmässig verteilt und es wird diese Verteilung durch die Zusammenstösse der Molekeln nicht gestört. Die Komponenten der Gesamtbewegungsgrösse der Molekeln nach einer bestimmten Richtung, wobei nur die positiven Werte gezählt werden sollen, ist daher von der Richtung selbst vollständig unabhängig und es hätte, wenn wir auf die Ausdehnung der Molekeln keine Rücksicht nähmen, die Komponente der normal durch die Flächeneinheit der Ebene in der Zeiteinheit getragenen Bewegungsgrösse den Wert:

$$\Sigma nm\xi^2.$$

Dieser Wert wird vergrössert, wenn wir den Einfluss der Zusammen-

stösse der Molekeln in Betracht ziehen und wir wollen diesen Einfluss mit dem Namen: Förderung der Bewegungsgrösse bezeichnen.

Stossen zwei Molekeln mit der relativen Geschwindigkeit r gegeneinander und bildet r mit der Verbindungsgeraden der Mittelpunkte der beiden Molekeln, welche wir die Zentrillinie nennen wollen, den (spitzen) Winkel χ , so erfährt dadurch die Bewegungsgrösse $mr \cos \chi$ eine Förderung $\sigma mr \cos \chi$, wenn wir unter σ die Entfernung der Mittelpunkte der Molekeln beim Stoss, also den Durchmesser einer Molekel verstehen. Bildet dabei die Zentrillinie mit der Normalen zu unserer Ebene, für welche wir den Druck berechnen wollen, den Winkel α , so erfährt die Bewegungsgrösse senkrecht zur Ebene die Förderung:

$$\sigma mr \cos \chi \cos^2 \alpha,$$

da wir dann anstatt σ den Wert $\sigma \cos \alpha$, sowie $mr \cos \chi \cos \alpha$ für $mr \cos \chi$ zu setzen haben. Und zwar entfällt dabei ein Teil dieser Förderung auf die eine Richtung, der andere auf die entgegengesetzte. Wir brauchen aber diese beiden Teile nicht zu trennen, da ja nach dem Obigen der Druck durch die Summe der von beiden Seiten durch die Ebene getragenen Bewegungsgrössen bestimmt wird.

Wollen wir nun die Förderung der Bewegungsgrösse wissen, welche die in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln in der Zeiteinheit erfahren, so brauchen wir bloss obigen Beitrag eines Stosses über die Zahl der Zusammenstösse per Zeit- und Volumeinheit zu summieren, was uns dann jenen Betrag liefert, um welchen der Druck zu erhöhen ist, wenn wir auf die Ausdehnung der Molekeln Rücksicht nehmen.

Ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, welche eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzen, $f(c)dc$, $f(c')dc'$ die Zahl jener, denen eine Geschwindigkeit zwischen c' und $c' + dc'$ zukommt, und schliessen die Bewegungsrichtungen beider den Winkel φ ein, so ist die Zahl der Zusammenstösse, welche die eine Art der Molekeln mit den anderen in der Sekunde macht, falls wir den Durchmesser gegenüber den Wegen der Molekeln vernachlässigen können:

$$\frac{\pi \sigma^2}{2} f(c)dc f(c')dc' r \sin \varphi d\varphi.$$

Wird die mittlere Weglänge der Molekeln immer kleiner, so wird der Einfluss der Ausdehnung der Molekeln auf die Korrektur der Stosszahl immer grösser. Wir können jedoch eine solche Korrektur anbringen, wenn wir den Ausdruck für die Zahl der Zusammenstösse mit $1 + F\left(\frac{b}{v}\right)$ multiplizieren¹⁾, wobei die Funktion $F\left(\frac{b}{v}\right)$ die Eigenschaft

¹⁾ Loc. cit. S. 21.

hat, dass sie mit wachsendem Volumen v , welches das Gas besitzt, immer kleiner und für $v = \infty$ Null wird, während sie mit abnehmendem v immer grösser und bevor es den Wert b (Molekularvolumen) erreicht, unendlich gross wird.

Gewisse Zusammenstösse werden unter der Bedingung erfolgen, dass die relative Geschwindigkeit mit der Zentrillinie zweier Molekeln beim Stoss den Winkel χ einschliesst. Die Zahl derselben erhalten wir, wenn wir den letzten Ausdruck mit $2 \sin \chi \cos \chi d\chi$ multiplizieren. Wollen wir dann von dieser neuen Zahl noch die Zahl jener kennen lernen, für welche die Zentrillinie mit der Normalen zu unserer Ebene den (spitzen) Winkel α einschliesst, so haben wir noch mit $\sin \alpha d\alpha$ zu multiplizieren. Diese Zahl ist also:

$$\pi \sigma^2 \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right) \right] f(c) dc f(c') dc' r \sin \varphi d\varphi \sin \chi \cos \chi d\chi \sin \alpha d\alpha.$$

Bei jedem solchen Stoss erfährt die Bewegungsgrösse eine Förderung:
 $\sigma m r \cos \chi \cos^2 \alpha.$

Daher ist die Förderung für alle Stösse gleich:

$$\pi \sigma^3 \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right) \right] f(c) dc f(c') dc' m r^2 \sin \varphi d\varphi \sin \chi \cos^2 \chi d\chi \sin \alpha \cos^2 \alpha d\alpha.$$

Dabei ist zu beachten, dass:

$$r^2 = c^2 + c'^2 - 2cc' \cos \varphi$$

ist. Wollen wir nun die Gesamtförderung kennen lernen, so haben wir diesen Ausdruck nach α und χ zwischen den Grenzen 0 und $\frac{\pi}{2}$, nach φ zwischen 0 und π und nach c und c' zwischen 0 und ∞ zu integrieren. Integrieren wir zuerst über die verschiedenen Winkel, so erhalten wir:

$$\frac{2}{9} \pi m \sigma^3 \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right) \right] (c^2 + c'^2) f(c) f(c') dc dc'.$$

Integrieren wir nun diesen Ausdruck nach c und c' zwischen den Grenzen 0 und ∞ , so rechnen wir jeden Zusammenstoss zweimal. Wir haben also, um den richtigen Wert der Förderung der Bewegungsgrösse zu erhalten, dann noch durch 2 zu dividieren. Dies ergibt:

$$\frac{\pi m \sigma^3}{9} \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right) \right] \int_0^\infty \int_0^\infty (c^2 + c'^2) f(c) f(c') dc dc' = \frac{2\pi m N^2 \sigma^3 \bar{c}^3}{9} \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right) \right],$$

indem nämlich:

$$\int_0^\infty f(c) dc = \int_0^\infty f(c') dc' = N$$

und:
$$\int_0^{\infty} c^2 f(c) dc = \int_0^{\infty} c'^2 f(c'^2) dc' = N\bar{c}^2$$

ist, wenn wir unter N die Gesamtzahl der Molekeln in der Volumeinheit und unter $\bar{c}^2$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat derselben verstehen.

Haben wir n Molekeln im Volumen v , so:

$$N = \frac{n}{v},$$

obige Grösse wird also:

$$\frac{2\pi m n^2 \sigma^3 \bar{c}^2}{9v^2} \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right) \right].$$

Um diese Grösse haben wir den Druck:

$$\frac{Nm\bar{c}^2}{3} = \frac{nm\bar{c}^2}{3v}$$

zu vermehren und erhalten dadurch den wahren Wert des Druckes:

$$p = \frac{nm\bar{c}^2}{3v} \left\{ 1 + \frac{2\pi n\sigma^3}{3v} \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right) \right] \right\} = \frac{nm\bar{c}^2}{3v} \left\{ 1 + \frac{4b}{v} \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right) \right] \right\},$$

wenn wir unter:

$$4b = \frac{2}{3} n \pi \sigma^3$$

das vierfache Volumen verstehen, welches die Molekeln wirklich mit Materie ausfüllen.

Setzen wir:
$$\frac{4b}{v} \left[1 + F\left(\frac{b}{v}\right) \right] = \psi,$$

so wird:

$$p = \frac{nm\bar{c}^2}{3v} (1 + \psi),$$

wobei ψ mit wachsendem v sich der Null nähert, während bei abnehmendem es immer grösser und, bevor v den Wert b erreicht, unendlich gross wird¹⁾.

Ist n gleich der Zahl der Molekeln eines Mols, also gleich der Loschmidtschen Zahl²⁾, so lässt sich die Gleichung für den Druck in der gebräuchlichen Form:

$$pv = RT(1 + \psi)$$

¹⁾ Zur Vermeidung von Missverständnissen sei der Leser besonders darauf aufmerksam gemacht, dass wir mit b immer das einfache Molekularvolumen bezeichnen, während dieser Buchstabe häufig wie z. B. auch von K. Jellinek zur Bezeichnung des vierfachen Molekularvolumens verwendet wird.

²⁾ Man versteht vielfach unter der Loschmidtschen Zahl die Zahl der Molekeln eines Gases in 1 ccm beim Druck einer Atmosphäre und der Temperatur 0° C. Praktischer ist es, die Zahl auf 1 Mol zu beziehen. Die so definierte Zahl nennt

oder, wenn wir N Mole des Gases in Betracht ziehen:

$$pv = NRT(1 + \psi)$$

schreiben.

Wir denken uns jetzt durch unser verdichtetes Gas eine ideale Ebene gelegt. Durch die Flächeneinheit derselben wird in der Sekunde die Gesamtbewegungsgrösse $NRT \frac{1 + \psi}{v}$ befördert. Diese Bewegungsgrösse setzt sich aus zwei streng voneinander zu unterscheidenden Teilen zusammen. Der erste $\frac{NRT}{v}$ ist jener, den die Molekeln hindurchtragen, indem sie selbst die Ebene passieren, der zweite jener, der infolge blosser Zusammenstösse, ohne dass dabei die Molekeln die Ebene passieren müssen, hindurchgeht, also infolge jener Erscheinung, die wir früher Förderung der Bewegungsgrösse genannt haben.

Wir definieren einen Durchgang einer Molekel durch die Ebene so, dass dabei der Mittelpunkt der durchgehenden Molekel von einer Seite der Ebene zur anderen gelangt, nicht dass die ganze Molekel die Ebene passieren muss. Während also für letzteren Fall die Molekel zumindest einen Weg gleich ihrem Durchmesser σ zurücklegen müsste, genügt für den von uns definierten ein unendlich kleiner Weg. So oft aber eine Molekel in diesem Sinn die Ebene passiert, sagen wir, es sei die Bewegungsgrösse $m\xi$, falls m die Masse, ξ die Geschwindigkeit der Molekel senkrecht zur Ebene ist, von ihr hindurchgetragen worden.

Das blosse Passieren von Bewegungsgrösse ohne Passieren einer Molekel sei durch Fig. 1 erläutert. EE ist unsere ideale Ebene. Sie schneidet die Molekel I. Die Molekel II trifft von links kommend die Molekel I. Diese übernimmt durch den Stoss Bewegungsgrösse von I, fliegt gegen III und überträgt Bewegungsgrösse auf III. Auf diese Weise wird Bewegungsgrösse von II auf III, d. h. durch die Ebene EE übergehen, ohne dass in unserem

Fig. 1.

man häufig die Avogadrosche Zahl, was eine ungerechte Bezeichnungsweise ist, da Avogadro diese Zahl nicht bestimmt hat. Da wir heutzutage fast in allen Arbeiten die Molekelzahl bezogen auf 1 Mol benutzen, so kann es zu keinem Missverständnis mehr kommen, wenn wir konsequent diese Zahl die Loschmidtsche Zahl nennen.

Sinn eine Molekel die Ebene EE passiert hat; denn der Mittelpunkt O_1 der Molekel I hat sich rechts von der Ebene EE nur um eine kleine Strecke verschoben. Es braucht wohl nicht eigens darauf hingewiesen zu werden, dass schon beim Stoss von II auf I dieser Durchgang der Bewegungsgrösse in dem von uns beschriebenen Fall erfolgt. Dieser Teil der Bewegungsgrösse bezogen auf ein verdichtetes Gas und die Flächeneinheit unserer Ebene EE besitzt die Grösse $\frac{NRT}{v} \psi$.

Um alle Zweifel zu heben, sei der erste Teil der Bewegungsgrösse noch besonders berechnet. Vorerst wollen wir der Übersichtlichkeit halber weniger streng vorgehen, doch soll dieser vereinfachten Darstellung dann sofort die strenge folgen.

Wir denken uns wieder durch das Gas eine ideale Ebene gelegt. Wir nehmen an, dass sich ein Drittel der Gasmolekeln senkrecht zu dieser Ebene, die als yz -Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems angesehen werden soll, ein Drittel parallel zur y -, ein Drittel parallel zur x -Achse bewegt. Die Ebene werden dann nur Molekeln passieren, die sich senkrecht zu ihr bewegen. Die Weglänge der Molekeln sei l . Jede Molekel macht also eine hin- und hergehende Bewegung von der Doppelamplitude l . Es können somit nur die Mittelpunkte jener Molekeln unsere Ebene passieren, die im Mittel nicht mehr als um die Strecke $\frac{l}{2}$ von der Ebene entfernt sind.

Ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit n , so nehmen $\frac{n}{3}$ an der Bewegung parallel zur x -Achse teil. Das Volumen, in dem sich jene Molekeln befinden, welche die Flächeneinheit unserer Ebene passieren, ist das Volumen eines Zylinders von der Basis Eins und der Höhe l , indem sich die Grundflächen dieses Zylinders im Mittel um $\frac{l}{2}$ links und rechts von unserer idealen Ebene entfernt befinden. Die Anzahl der am Durchgang teilnehmenden Molekeln ist also $\frac{nl}{3}$.

Die Geschwindigkeit der Molekeln sei c , folglich passiert jede $\frac{c}{l}$ mal in der Sekunde die Ebene. Dabei trägt sie eine Bewegungsgrösse mc hindurch. Die von sämtlichen Molekeln durch die Flächeneinheit der Ebene in der Sekunde getragene Bewegungsgrösse entspricht dem Druck p . Es ist somit:

$$p = \frac{nl}{3} \cdot \frac{c}{l} \cdot mc = \frac{nmc^2}{3}.$$

Das ist die Druckformel, welche die kinetische Theorie für ein verdünntes Gas liefert.

In unserer Ableitung spielt die Dichte des Gases keine Rolle; denn die Grösse l , die für verdichtete Gase durch eine sehr komplizierte, allgemein überhaupt noch unbekannte Formel ausgedrückt wird, fällt aus unserer Rechnung heraus.

Auch ohne die einschränkenden Annahmen unserer Beweisführung mit Zugrundelegung der tatsächlichen Verhältnisse können wir das zuletzt gewonnene Resultat ableiten. Wir verallgemeinern die Sache noch dadurch, dass wir ein Gemisch von zwei Gasen annehmen. Wir legen parallel zur yz -Ebene zwei Ebenen durch unser Gas, welche um dx voneinander abstehen. Aus diesen Ebenen schneiden wir die Flächeneinheit derart heraus, dass ein Zylinder von der Grundfläche Eins und der Höhe dx entsteht. Derselbe wird demnach $N_1 dx$ Molekeln des ersten Gases enthalten. Dessen Molekeln besitzen die mittlere Weglänge l_1 und die Geschwindigkeit c_1 . Eine jede solche Molekel wird demnach in der Sekunde $\frac{c_1}{l_1}$ Stösse erfahren. In dem von uns konstruierten Zylinder finden also in der Zeiteinheit $\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$ Zusammenstösse derartiger Molekeln statt. Das können wir auch so auffassen, dass in der Zeiteinheit $\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$ Molekeln von diesem Zylinder ausfliegen. Von n Molekeln legen $n \alpha e^{-\alpha r} dr$ einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurück¹⁾, wobei wir unter α den reziproken Wert der mittleren Weglänge zu verstehen haben. Von unseren $\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$ Molekeln werden demnach:

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{l_1^2} dx dr$$

einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurücklegen. Alle Molekeln, deren Bewegungsrichtungen mit der negativen x -Achse einen Winkel ϑ einschliessen derart, dass $r \cos \vartheta > x$ ist, müssen die yz -Ebene passieren. Die Zahl der Molekeln, welche Richtungswinkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ haben, ist nun:

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx dr \sin \vartheta d\vartheta^2).$$

¹⁾ Siehe z. B. G. Jäger, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie, S. 21 ff. Braunschweig 1906.

²⁾ Loc. cit. S. 48.

Die Komponente der Bewegungsgrösse, welche eine Molekel senkrecht zur yz -Ebene hat, ist $m_1 c_1 \cos \vartheta$. Die in der Sekunde durch die Ebene getragene Bewegungsgrösse ist somit:

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx dr \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta.$$

Sehen wir von einem bestimmten Winkel ϑ ab, so ergibt die Integration nach ϑ die gesamte übertragene Bewegungsgrösse. Diese ist also:

$$\begin{aligned} \frac{N_1 m_1 c_1^2 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx dr \int_0^{\arccos \frac{x}{r}} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta &= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{2 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dx dr \left[-\frac{\cos^2 \vartheta}{2} \right]_0^{\arccos \frac{x}{r}} \\ &= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{4 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dx dr \left(1 - \frac{x^2}{r^2} \right). \end{aligned}$$

Wenn wir diesen letzten Ausdruck nach x innerhalb der Grenzen o und r integrieren, so finden wir die Bewegungsgrösse, welche sämtliche Molekeln übertragen, die aus einer Tiefe zwischen $x = o$ und $x = r$ kommen und die Flächeneinheit der yz -Ebene durchsetzen. Dies ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{N_1 m_1 c_1^2}{4 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dr \int_0^r \left(1 - \frac{x^2}{r^2} \right) dx &= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{4 l_1^2} e^{-\frac{r}{l_1}} dr \left[x - \frac{x^3}{3r^2} \right]_0^r \\ &= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1^2} r e^{-\frac{r}{l_1}} dr. \end{aligned}$$

Wenn wir nun noch den letzten Ausdruck zwischen 0 und ∞ integrieren, so erhalten wir die gesamte Bewegungsgrösse, die von den Molekeln des ersten Gases in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der yz -Ebene in der Richtung der negativen x -Achse getragen wird. Demnach erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1^2} \int_0^\infty r e^{-\frac{r}{l_1}} dr &= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1^2} \left[-r l_1 e^{-\frac{r}{l_1}} + l_1 \int_0^\infty e^{-\frac{r}{l_1}} dr \right] \\ &= \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1} \int_0^\infty e^{-\frac{r}{l_1}} dr = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6 l_1} \left[-l_1 e^{-\frac{r}{l_1}} \right]_0^\infty = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{6}. \end{aligned}$$

Ebensoviel an Bewegungsgrösse wie von rechts nach links wird von links nach rechts durch die Ebene getragen. Die Summe beider ist gleich dem Druck, das ist:

$$p_1 = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{3}.$$

Wiederum entspricht das jenem Druck, den die kinetische Gastheorie für ein verdünntes Gas finden lehrt.

Wir haben dabei nur noch zu bemerken, dass wir die Rechnung durchgeführt haben, als wäre c_1 für alle Molekeln konstant. Diese Bedingung können wir jedoch fallen lassen. Hätten wir etwa in der Volumeneinheit ν_1 Molekeln von einer Geschwindigkeit zwischen c_1 und $c_1 + dc_1$, so würden sie einen Druck:

$$\pi_1 = \frac{\nu_1 m_1 c_1^2}{3}$$

erzeugen. Analoge Ausdrücke würden wir für die übrigen Geschwindigkeiten erhalten, so dass schliesslich:

$$p_1 = \Sigma \pi_1 = \frac{m_1}{3} \Sigma \nu_1 c_1^2 = \frac{N_1 m_1 \bar{c}_1^2}{3}$$

wird, wobei jetzt $\bar{c}_1^2$ den Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeiten der Molekeln bedeutet.

Wir haben also wie früher durch die vereinfachte weniger strenge Betrachtungsweise das Resultat erhalten, dass jener Anteil des Druckes eines komprimierten Gases, der durch das Passieren der Molekeln an einer Ebene erzeugt wird, so berechnet werden kann, als kämen gar keine Zusammenstösse unter den Molekeln vor. Zu diesem Anteil kommt dann noch jener hinzu, welcher durch die Förderung der Bewegungsgrösse infolge der Zusammenstösse der Molekeln entsteht. Die Summe beider Teile bildet den Druck, der auf die Gefässwand ausgeübt wird.

Über den Mechanismus, wie das vor sich geht, brauchen wir uns keine Vorstellung zu machen; denn die Gefässwand bleibt in Ruhe, durch sie wird keine Bewegungsgrösse getragen, infolgedessen muss die an die Gefässwand in der Sekunde abgegebene Bewegungsgrösse gleich der oben berechneten sein und das entspricht der Grösse des Druckes.

Wir denken uns jetzt das Gefäss durch eine ideale Wand geteilt, die für das erste Gas durchlässig, für das zweite undurchlässig ist. Das erste Gas wird daher das ganze Gefäss gleichmässig ausfüllen, das zweite soll sich sehr verdünnt nur in einem Teil des Gefässes befinden. Gleichgewicht wird nur vorhanden sein, wenn in beiden Gefässtheilen das erste Gas denselben Druck ausübt; denn nur so können in einer gegebenen Zeit gleichviel Molekeln die Wand nach beiden Richtungen passieren. Die Anwesenheit des zweiten Gases in einem Teil des Gefässes ändert daran nichts; denn so oft sich eine Molekel dieses Gases unmittelbar an der Trennungswand befindet, bildet sie in gleicher Weise ein Hindernis für die eintretenden wie für die austretenden Molekeln des ersten Gases.

Es ist also nicht möglich, dass das erste Gas einen einseitigen Überdruck auf die Wand ausübt, wohl erfährt die Wand aber durch das zweite Gas einen einseitigen Druck. Dessen Grösse können wir leicht durch folgende Überlegung finden.

Wir denken uns unsere Zwischenwand als ideale Ebene EE (Fig. 2), parallel dazu eine zweite Ebene $E'E'$. Die Entfernung beider entspreche

Fig. 2.

dem Halbmesser einer Molekel des zweiten Gases, das sich auf der rechten Seite der Ebene EE befinden soll. Jede Molekel des ersten Gases soll EE ungehindert passieren können. Die Mittelpunkte des zweiten Gases befinden sich stets rechts von der Ebene $E'E'$. Nur dann, wenn eine Molekel die Ebene EE trifft, fällt deren Mittelpunkt mit der Ebene $E'E'$ selbst zusammen. In diesem Fall und zwar nur in diesem wird von den Molekeln des zweiten Gases Bewegungsgrösse an die Ebene abgegeben.

Dieses Reflektiertwerden des Mittelpunktes einer Molekel an der Ebene $E'E'$ können wir auch dadurch ersetzen, dass wir annehmen, die Molekel würde ihren Weg nach dem Treffen von EE in derselben Richtung fortsetzen, aber gleichzeitig träte eine andere Molekel, deren Bewegung das genaue Spiegelbild bezüglich der Ebene $E'E'$ ist, in den Gasraum rechts von EE ein.

Wollen wir jetzt den Druck wissen, den die auf die Wand EE auftreffenden Molekeln des zweiten Gases bewirken, so handelt es sich nur darum, genau so wie früher die Bewegungsgrösse zu suchen, welche von den Molekeln des zweiten Gases durch die Flächeneinheit der Ebene $E'E'$ in der Sekunde getragen werden wird. Wie aber bereits gezeigt wurde, berechnet sich dieser Druck so, als wäre nur das verdünnte zweite Gas vorhanden.

Die Förderung der Bewegungsgrösse durch die Molekeln des zweiten Gases kommt nämlich nicht in Betracht, da diese, wie aus Fig. 2 leicht ersichtlich ist, durch die Wand EE nicht gehemmt werden können. Es treffe z. B. die Molekel II des zweiten Gases auf die Molekel III des ersten. Das wird einen Sprung der Bewegungsgrösse durch die Ebene EE bewirken. Eine solche Förderung können aber nur die Molekeln des ersten Gases durch die Ebene EE hervorrufen. Da dies von beiden Seiten im selben Masse geschieht, so darf diese Förderung

für die Berechnung des Gesamtdruckes zwar nicht ausser acht gelassen werden, ein einseitiger Überdruck kann dadurch jedoch nicht entstehen. Erst wenn das zweite Gas so verdichtet wird, dass es auch für sich allein das Boylesche Gesetz nicht mehr befolgt, muss bei der Berechnung des Überdruckes auch auf die Ausdehnung der Molekeln Rücksicht genommen werden. Diesen Fall ziehen wir aber nicht in Betracht.

Auf eine verdünnte tropfbar flüssige Lösung angewendet stellt uns das erste Gas das Lösungsmittel, das zweite die gelöste Substanz dar. Der Überdruck, den das zweite Gas hervorbringt, ist identisch mit dem osmotischen Druck.

Es dürfte durch diese Beweisführung wohl einwandfrei dargetan worden sein, dass wir für die Berechnung des osmotischen Druckes so vorgehen können, als wäre das Lösungsmittel gar nicht vorhanden, während die gelöste Substanz allein im gasförmigen Zustand im Gefäss existieren würde.

Ich will nun wieder zur Darstellung zurückkehren, die ich in der früher erwähnten Abhandlung gegeben habe, anknüpfend an den Fall zweier verdünnter Gase sagte ich weiter: „Nicht ganz so einfach ist die Sache, wenn wir das erste Gas als so dicht ansehen, dass es das Boyle-Charlessche Gesetz nicht mehr befolgt. Wenn wir jetzt eine kleine Menge des zweiten Gases ins Gefäss bringen, wird der Gesamtdruck nicht mehr aus dem Daltonschen Gesetz berechnet werden können. Bekanntlich ist es bis auf den heutigen Tag trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, die Beziehung zwischen Druck und Volumen eines verdichteten Gases genau zu berechnen. Hat das Gas bereits eine gewisse Dichte erreicht, so nimmt der Druck durch Hinzufügen eines zweiten rascher zu, als aus dem Daltonschen Gesetz folgen würde, und zwar um so auffallender, je grösser bereits die Dichte des ersten Gases ist. Es werden somit weitaus mehr Molekeln dieses Gases in derselben Zeit gegen die Gefässwand fliegen als vorher. Soll daher die Zahl der Molekeln im Gefäss sich nicht ändern, so müssen auch von aussen entsprechend mehr Molekeln auf die Gefässwände auffliegen. Das heisst, wir müssen den Druck des äusseren Gases so lange erhöhen bis wiederum gleich viel Molekeln in derselben Zeit hinein- und herausfliegen.

Der Druck im Inneren des Gefässes wurde also durch Hinzubringung des zweiten Gases erstens um jenen Teil erhöht, um welchen wir den äusseren Druck erhöhen mussten, damit im Inneren die Menge des Gases erhalten bleibt. Zweitens wird von dem neu hinzugekommenen Gas ein Druck auf die Gefässwände ausgeübt. Dieser aber kann nach

dem Boyle-Charlesschen Gesetz berechnet werden, so lange die Menge dieses Gases genügend klein bleibt. Denn wiewohl die Zahl der Zusammenstöße, welche diese Gasmolekeln machen, nun eine weitaus grössere ist als früher, für die Rechnung ändern sie an der Durchschnittsbewegung der Gasmolekeln nichts, da ja wegen der gleichmässigen Verteilung der Stossrichtungen diese in ihrer Wirkung in derselben Weise sich kompensieren, wie wir eingangs für ein verdünntes Gas erörtert haben, so dass wir auch hier den Druck des zweiten Gases so rechnen können, als würden die Molekeln ungehindert das ganze Gefäss durchfliegen, bis sie auf eine Wand auftreffen. „Wie immer wir den Gesamtdruck im Gefäss nun gestalten, Gleichgewicht wird nur dann vorhanden sein, wenn das Gasgemisch im Gefäss gegenüber dem umgebenden Gas einen Überdruck aufweist, welcher gleich dem Druck ist, den das zweite Gas für sich allein im Gefäss ausüben würde.“

Ich gebe zu, dass den Lesern dieser Zeitschrift diese Darstellungsweise nicht genügend beweiskräftig erscheinen mag und deshalb habe ich mich auch bemüht, den eingangs gegebenen ausführlichen Beweis zu liefern, der aber vollständig mit dem übereinstimmt, was ich soeben in kurzen Worten aus meiner ursprünglichen Arbeit wiederholt habe.

K. Jellinek¹⁾ sagt nun: „Die Moleküle des verdünnt gelösten Stoffes bewegen sich also nicht etwa, wie vielfach irrtümlich von Gegnern der kinetischen Deutung, aber nicht von Anhängern der kinetischen Theorie angenommen wurde, in dem zur Verfügung stehenden Volumen wie die Moleküle eines verdünnten Gases, dem dieses Volumen frei zur Verfügung steht²⁾, sondern ihre Bewegung ist eine solche, wie sie die Moleküle eines stark komprimierten Gases nach van der Waals aufweisen.“

Ich glaube, dass mich diese Bemerkung nicht trifft; denn es ist doch wohl zu unterscheiden, ob behauptet wird, ein Vorgang spiele sich in Wirklichkeit in einer gewissen Weise ab oder es ändere für die Rechnung nichts, wenn wir den wirklichen Verlauf durch einen anderen ersetzen. Dass sich die Molekeln der gelösten Substanz in Wirklichkeit so bewegen, als wäre das Lösungsmittel gar nicht vorhanden, habe ich nirgends behauptet.

Es mag hier der Platz sein auf eine weitere Bemerkung K. Jellineks

¹⁾ Loc cit. S. 180.

²⁾ Hier macht K. Jellinek die Bemerkung: „Auch G. Jäger verfällt in diesen Irrtum.“

einzuweichen¹⁾. Er sagt: „Auch G. Jäger nimmt falscherweise den thermischen Partialdruck des gelösten Stoffes zu $\frac{nRT}{v}$ statt zu $\frac{nRT}{v-b}$ an.

Er nimmt also an, dass der gelöste Stoff sich in dem flüssigen Lösungsmittel wie in einem Vakuum bewegt. Jäger findet dann natürlicherweise den thermischen Partialdruck des gelösten Stoffes gleich dem experimentell festgestellten osmotischen Druck $P = \frac{nRT}{v}$. Aus der

vermeintlichen Gleichheit des bei der Pfefferschen Versuchsanordnung sich einstellenden osmotischen Überdruckes und des nach dem van 't Hoff'schen Gesetz angenommenen thermischen Partialdruckes vom gelösten Stoff folgert er dann die Gleichheit des thermischen Druckes von verdünnter Lösung und reinem Lösungsmittel, wobei er völlige Analogie zwischen einer idealen Gasmischung und einer verdünnten Lösung voraussetzt. Jäger folgert also aus dem zugrunde gelegten van 't Hoff'schen Gesetz falscherweise die Gleichheit des thermischen Druckes in verdünnter Lösung und reinem Lösungsmittel.“

Auch diese Behauptung widerlegt sich nach meinen früheren Erörterungen von selbst, doch soll im späteren noch einmal darauf zurückgekommen werden.

2. Der innere Druck einer verdünnten Lösung.

In meiner früher zitierten Arbeit findet sich folgende Ausführung²⁾: „Der Druck, welcher dem Stosse der Flüssigkeitsmolekeln das Gleichgewicht hält, setzt sich zusammen aus dem inneren Druck der Flüssigkeit und dem äusseren Druck, der für gewöhnlich der Luftdruck ist. Bringen wir eine Zelle mit halbdurchlässiger Wand, welche mit einer Lösung gefüllt ist, in das reine Lösungsmittel, so zeigt sich, dass das Lösungsmittel so lange in die Zelle diffundiert, bis im Inneren eine Druckerhöhung stattfindet, welche dem osmotischen Druck entspricht. Für diesen Fall ist also nach dem Früheren der Gesamtdruck der Lösung immer um den osmotischen Druck höher als der Gesamtdruck unter dem das Lösungsmittel steht. Daraus folgt unmittelbar, dass eine verdünnte Lösung denselben inneren Druck besitzen muss wie das reine Lösungsmittel. Dabei vernachlässigen wir natürlich die Volumsänderung, welche eine Lösung durch Erhöhung des äusseren

¹⁾ Loc. cit. S. 195.

²⁾ Loc. cit. S. 857.

Druckes um den osmotischen Druck erfährt; denn durch eine solche würde ja auch der osmotische Druck ein anderer.“

Wem dieser Beweisgang noch nicht genügend erscheint, den möge folgende Ableitung überzeugen. Wir konstruieren uns (Fig. 3) einen

Fig. 3.

Zylinder vom Querschnitt Eins, den in seiner Mitte eine halbdurchlässige Wand in zwei Teile teilt. Die linke Seite *F* enthalte eine reine Flüssigkeit, für welche die Wand *EE* durchlässig ist. Die rechte Seite *L* enthalte in dieser Flüssigkeit verdünnt eine Substanz

gelöst, für welche *EE* undurchlässig ist.

Der Druck, unter dem die Molekeln stehen und der gleicherweise von den Molekeln auf die Wand ausgeübt wird, ist gleich der Summe aus dem äusseren und inneren Druck, man nennt ihn passenderweise den thermischen Druck. Er ist in den beiden Teilen des Gefässes verschieden. Die thermischen Druckkräfte, die auf die Mantelfläche unseres Zylindergefässes wirken, halten sich wegen ihrer allseitigen Symmetrie zur Zylinderachse im Gleichgewicht.

Wie steht es nun mit den Kräften parallel zur Zylinderachse? Sie wirken senkrecht auf die Endflächen *G* und *G'* und die Zwischenwand *EE* des Gefässes. Der thermische Druck p_w in der reinen Flüssigkeit kann geschrieben werden:

$$p_w = p_a + p_i,$$

wenn p_a der äussere, p_i der innere Druck ist. Analog sei in der Lösung der thermische Druck:

$$p_w' = p_a + p_i$$

vorhanden. p_w sucht den Zylinder nach links zu bewegen, p_w' nach rechts. Auf die Zwischenwand wirkt, wie wir früher bewiesen haben, nur der osmotische Druck p , welcher das Gefäss nach links zu treiben sucht. Sämtliche Druckkräfte müssen im Gleichgewicht sein. Wäre dies nicht der Fall, so käme der Zylinder aus rein inneren Kräften in Bewegung, was gegen das Prinzip der Erhaltung des Schwerpunktes verstossen würde. Es muss demnach:

$$p_w + p = p_w'$$

oder:

$$p_a + p_i + p = p_a' + p_i'$$

sein. Nun ist aber:

$$p_a = p_a + p,$$

d. h. der äussere Druck, unter dem die Lösung steht, ist erfahrungsgemäss im Falle des Gleichgewichts um den osmotischen Druck grösser

als der äussere Druck für das reine Lösungsmittel. Daraus ergibt sich weiter:

$$p_i = p_i',$$

was zu beweisen war.

Die Sache wird vielleicht durch folgende Überlegung noch durchsichtiger. Wären keine Kohäsionskräfte vorhanden, so müsste der gesamte thermische Druck durch den äusseren Druck im Gleichgewicht gehalten werden. Der Druck der Lösung, gleichviel ob äusserer oder thermischer, ist um den osmotischen Druck grösser als jener des reinen Lösungsmittels. Wir führen nun wieder Kohäsionskräfte ein. Der Unterschied der äusseren Drucke soll sich nicht ändern. Die thermischen Drucke bleiben unverändert. Die äusseren Drucke müssen sich demnach um gleiche Grössen verringern, nämlich um den in Lösung und reinem Lösungsmittel gleich grossen inneren Druck.

Vielleicht ist es angezeigt, noch einen Blick auf den mechanischen Vorgang beim Druck auf eine undurchlässige und auf eine halbdurchlässige Wand zu werfen.

Infolge der Förderung der Bewegungsgrösse macht jede Flüssigkeitsmolekel unmittelbar an der Gefässwand eine weitaus grössere Zahl von Stössen auf diese, als aus dem Boyleschen Gesetz folgen würde. Dies trifft für das Lösungsmittel und die gelöste Substanz in gleicher Weise zu. Bei der halbdurchlässigen Wand gestalten sich aber die Verhältnisse ganz anders, und zwar aus dem Grund, weil sich an der halbdurchlässigen Wand die Molekeln des Lösungsmittels und des Gelösten nicht in gleicher Weise drängen wie an der undurchlässigen. Wir können nicht feststellen, wie gross der Anteil des Lösungsmittels, wie gross jener des Gelösten beim thermischen Druck auf eine für beide undurchlässige Wand ist. Sicher ist nur, dass hier der thermische Druck der gesamten Lösung an der Wand G' (Fig. 3) um den osmotischen Druck grösser ist als der thermische Druck des Lösungsmittels an der Wand G . Von einem inneren Druck des Lösungsmittels an der halbdurchlässigen Wand EE kann man überhaupt nicht sprechen. Deshalb ist der Druck, den das Gelöste auf die halbdurchlässige Wand ausübt, nicht identisch mit dem thermischen, sondern mit dem osmotischen Druck. Wie schon erwähnt, dass ich den thermischen Druck des Gelösten mit dem osmotischen Druck identifizieren würde, kann in meiner Abhandlung nirgends gefunden werden.

Dieses Resultat, dass der innere Druck für das reine Lösungsmittel und eine verdünnte Lösung derselbe, oder wie wir auch sagen können, dass bei gleichem äusseren Druck Lösung und Lösungsmittel denselben

thermischen Druck besitzen, ist für die Theorie der Lösungen sehr wichtig, so dass es angebracht erscheint, auch auf die Ableitung dieses Satzes, die K. Jellinek gibt, etwas näher einzugehen und zwar um so mehr, als er meint¹⁾: „Dieser Satz ist für kinetische Betrachtungen verdünnter flüssiger Lösungen bereits von G. Jäger jedoch auf Grund nicht stichhaltiger Überlegungen ausgesprochen worden.“

Nach der Erweiterung, die ich meinen Ausführungen hier gegeben habe, dürfte diese Behauptung Jellineks wohl kaum aufrecht gehalten werden können. Von seiner eigenen Beweisführung sagt K. Jellinek in einer Fussnote²⁾: „Die Überlegungen sind keineswegs streng, doch dürften genaue kinetische Überlegungen zu einem sehr annähernd gleichen Resultat führen. Jedenfalls dürfte das kinetische Zustandekommen des osmotischen Druckes mit obigen Ausführungen annähernd richtig getroffen sein.“

Wir könnten uns sehr kurz fassen. K. Jellinek wendet die van der Waalssche Zustandsgleichung auf verdichtete Gase und Flüssigkeiten an. Theoretisch gilt sie nur für verdünnte Gase, folglich lässt sich aus ihr kein zwingender Schluss für verdichtete Gase und Flüssigkeiten ziehen.

Wir wollen uns damit jedoch nicht begnügen, sondern auch die Schlussweise näher betrachten. Jellinek geht von der Hypothese aus, dass:

$$b = b_L + b_G,$$

d. h. die Volumkorrektur b der van der Waalsschen Zustandsgleichung für eine Lösung setzt sich additiv zusammen aus der Volumkorrektur b_L für das Lösungsmittel und b_G für den gelösten Stoff³⁾. Es wird gesetzt:

$$b_G = \frac{b' N}{N'}.$$

(b' Volumkorrektur des reinen Lösungsmittels für N' Mole, im selben Volumen der Lösung befinden sich N Mole des Lösungsmittels.) Ferner ist:

$$b_G = v_G - s_G$$

(v_G Volumen des im Volumen v Gelösten im reinen Zustand, i_G sein wirklich freier Spielraum). Es wird gefunden:

$$v_G = v \frac{N' - N}{N'}, \quad s_G = \frac{n(v - b'')}{N''}$$

(N'' Mole des Gelösten in v , b'' Volumkorrektur, n Mole der gelösten Substanz).

¹⁾ Loc. cit. S. 187.

²⁾ Loc. cit. S. 193.

³⁾ Loc. cit. S. 183.

K. Jellinek führt seine Rechnung nun so fort, dass er annimmt, $\frac{v-b''}{N''}$ sei von $\frac{v-b'}{N'}$ so wenig verschieden, dass man auch schreiben kann:

$$s_G = \frac{n(v-b')}{N'}.$$

Wir wollen jedoch die Rechnung ohne diese Vernachlässigung durchführen und erhalten:

$$\begin{aligned} b_G &= v_G - s_G = v \frac{N' - N}{N'} - \frac{n(v-b'')}{N''}, \\ b &= b_L + b_G = \frac{b'N}{N'} + v \frac{N' - N}{N'} - \frac{n(v-b'')}{N''}, \\ bN' &= b'N + v(N' - N) - \frac{n(v-b'')N'}{N''}, \\ N'(v-b) &= N(v-b') + \frac{nN'(v-b'')}{N''}. \end{aligned}$$

Wir addieren und subtrahieren auf der rechten Seite dieser Gleichung $n(v-b')$ und bringen sie in die Form:

$$\frac{N'}{v-b'} = \frac{N+n}{v-b} - \frac{n}{v-b} \left[1 - \frac{N'(v-b'')}{N''(v-b')} \right].$$

K. Jellinek zieht aus seiner Rechnung den Schluss, dass

$$\frac{N'}{v-b'} = \frac{N+n}{v-b}$$

ist. Dies ist nach unserer Ableitung nur möglich, wenn das negative Glied der rechten Seite Null, d. h. wenn:

$$\frac{N'(v-b'')}{N''(v-b')} = 1$$

wird. Daraus folgt aber:

$$\frac{N'}{v-b'} = \frac{N''}{v-b''}.$$

Nach K. Jellinek selbst ist nun $\frac{N'RT}{v-b'}$ der thermische Druck des Lösungsmittels. Analog wäre $\frac{N''RT}{v-b''}$ der thermische Druck der reinen gelösten Substanz. Da das zwei ganz willkürliche Körper sind, so würden wir das Resultat erhalten, dass alle Flüssigkeiten denselben thermischen oder bei gleichem äusseren denselben inneren Druck haben. Bei der gegenwärtigen Kenntnis des inneren Druckes der Flüssigkeiten

wird dieses Resultat kaum verteidigt werden können; hat doch Wasser der Grössenordnung nach den zehnfachen inneren Druck des Äthers, Quecksilber mehr als den doppelten des Wassers. Eine überzeugende Beweisführung liegt also hier wohl nicht vor.

3. Die Dampfspannung verdünnter Lösungen.

Für die Dampfspannungserniedrigung, welche eine Flüssigkeit bei Zusatz eines sich lösenden Stoffes erfährt, habe ich in meiner Abhandlung¹⁾ zwei Entwicklungen gegeben. Von der ersten, sehr einfachen und durchsichtigen Beweisführung macht K. Jellinek keine Erwähnung. Er scheint also damit einverstanden zu sein. Bei der zweiten weist er und zwar mit Recht auf Fehler in der Ableitung hin. Indem nun Jellinek den Versuch macht, eine neue Beweisführung zu geben, unterlaufen ihm leider Fehler ganz analoger Art, so dass ich es auch diesbezüglich am Platze finde, neuerdings eine Darstellung zu geben, die vielleicht als einwandfrei gelten kann. Weil aber für das Verständnis des neuen Beweises von grossem Vorteil, halte ich es für angezeigt, auch meinen ersten hier anzuführen.

Denken wir uns einen Teil, etwa 1 ‰ der Molekeln des reinen Lösungsmittels gekennzeichnet, ohne dass dadurch ihre Eigenschaften geändert würden, so werden sich diese „gezeichneten“ Molekeln gleichmässig in der Flüssigkeit verteilen. Für die Dampfspannung nehmen wir nun an, dass der Dampf gesättigt ist, wenn in der Sekunde ebensoviel Molekeln von der Flüssigkeit in den Dampf als umgekehrt übertreten. Wegen der gleichmässigen Verteilung der Molekeln wird dann auch im Dampfe 1 ‰ der Molekeln aus gekennzeichneten bestehen. Die „gezeichneten“ sollen jetzt bei Beibehaltung ihrer sonstigen Eigenschaften die Fähigkeit verlieren, sich aus der Flüssigkeit zu entfernen. Es muss dann der gesättigte Dampf die gekennzeichneten Molekeln verlieren, weil diese wohl in die Flüssigkeit hinein, aber nicht mehr heraus können. Zwischen den nicht gekennzeichneten Molekeln wird aber das Gleichgewicht bestehen bleiben; denn von diesen werden ja auch weiterhin ebensoviel nach der einen Richtung als entgegengesetzt fliegen. Der Dampfdruck ist also jetzt kleiner als früher.

An dieser Überlegung ändert sich nichts, wenn wir die „gezeichneten“ durch die Molekeln einer Substanz ersetzen, welche aus der Lösung in den Dampf nicht übergeht. In der Lösung spielen sie, wie wir gesehen haben, genau dieselbe Rolle wie früher die gekennzeichneten

¹⁾ Loc. cit. S. 858.

Molekeln. Es ist der innere Druck in einer verdünnten Lösung genau derselbe wie im reinen Lösungsmittel, die gelösten Molekeln können jedoch infolge der grossen Anziehungskräfte, welche die Flüssigkeit auf sie ausübt, die Oberfläche der Flüssigkeit nicht verlassen. Die Zahl der Molekeln des Lösungsmittels, die jetzt in der Sekunde in die Flüssigkeitsoberfläche kommen, ist im selben Masse kleiner wie in unserem fingierten Falle. Im selben Masse muss auch die Dichte des Dampfes und unter der Voraussetzung, dass für den Dampf das Boyle-Charlessche Gesetz gilt, der Dampfdruck kleiner werden. Nennen wir daher die Zahl der Molekeln des Lösungsmittels in der Volumseinheit N , die Zahl der darin befindlichen Molekeln der gelösten Substanz n , den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels p , jenen der Lösung p' , so muss die Dampfdruckerniedrigung $p - p'$ sich zum Druck p verhalten wie n zu $N + n$ oder, da wir bei verdünnten Lösungen n gegen N vernachlässigen können, erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n}{N},$$

ein Gesetz, das ja Raoult empirisch gefunden hat.

Wir können dieses Gesetz auch noch auf andere Weise erhalten. Um den Dampfdruck kinetisch zu berechnen, konstruieren wir uns eine „ideale“ Flüssigkeit, deren Volumen und Verdampfungswärme unabhängig von äusserem Druck und Temperatur sein soll. Ihr Dampf soll sich wie ein ideales Gas verhalten. Dessen Dichte sei gegenüber jener der Flüssigkeit sehr klein.

Nach Clapeyron und Clausius steht die Verdampfungswärme r einer Flüssigkeit mit der absoluten Temperatur T , dem Druck des gesättigten Dampfes p , dem spezifischen Volumen des Dampfes v und dem spezifischen Volumen der Flüssigkeit v' in der Beziehung:

$$r = T \frac{\partial p}{\partial T} (v - v'). \quad (1)$$

Wir wollen ferner das Boyle-Charlessche Gesetz:

$$pv = RT$$

in der Weise benutzen, dass R sich auf die Masseneinheit der Flüssigkeit bezieht. v' soll so klein sein, dass es gegen v vernachlässigt werden kann, so dass wir:

$$v - v' = \frac{RT}{p}$$

setzen können. Danach wird Gleichung (1):

$$r = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$$

oder:
$$\frac{dp}{p} = \frac{r}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Für die ideale Flüssigkeit sind in dieser Gleichung bloss p und T als Variable aufzufassen. Durch Integration erhalten wir somit:

$$\ln p = -\frac{r}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln C,$$

wobei $\ln C$ eine willkürliche Konstante bedeutet. Die letzte Gleichung lässt sich, indem wir für die Logarithmen die Numeri einführen, auch schreiben:

$$p = C \cdot e^{-\frac{r}{RT}}.$$

Ist a die Arbeit, die wir aufwenden müssen, um eine Molekel aus der Flüssigkeit in den Dampf zu bringen und ist n die Zahl der Molekeln in der Masseneinheit Flüssigkeit, so können wir $r = na$, ferner nach dem Boyle-Charlesschen Gesetz:

$$\frac{nmc^2}{3} = RT$$

setzen. Danach wird:

$$\frac{r}{RT} = \frac{3a}{mc^2}$$

und:

$$p = C \cdot e^{-\frac{3a}{mc^2}}.$$

p können wir nun dank unserer Definition einer idealen Flüssigkeit auch aus der kinetischen Theorie herleiten. Es besteht thermisches Gleichgewicht, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Molekeln aus dem Dampf in die Flüssigkeit übergehen, wie umgekehrt aus der Flüssigkeit in den Dampf. Ist ξ die Geschwindigkeitskomponente der Molekeln senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche, so ist $\frac{N\xi}{2}$ die Zahl der Molekeln, die in der Zeiteinheit durch die Oberflächeneinheit in die Flüssigkeit übertreten, wenn N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit des Dampfes ist, von denen wegen der gleichmässigen Verteilung der Geschwindigkeiten nach allen Richtungen des Raumes die eine Hälfte gegen die Flüssigkeitsoberfläche, die andere davon weg fliegt. Unter $\bar{\xi}$ verstehen wir somit den Mittelwert der gegen die Flüssigkeitsoberfläche gerichteten Komponenten ξ .

Um die Zahl der Molekeln zu finden, die in der Zeiteinheit durch

die Einheit der Oberfläche unserer Flüssigkeit in den Dampf übergehen, wollen wir wieder vom thermischen Druck der Flüssigkeit ausgehen. Wir fanden dafür:

$$P = \frac{nm\bar{c}^2}{3v}(1 + \psi).$$

Wir können diese Gleichung auch auf folgende Weise erhalten. Würden die Molekeln der Flüssigkeit einfach das Boylesche Gesetz befolgen, so könnten wir schliessen: Die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, die eine Geschwindigkeitskomponente zwischen ξ und $\xi + d\xi$ senkrecht zu einer idealen Ebene haben, ist nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten:

$$\frac{N_1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi^1).$$

N_1 ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Molekeln. Es passieren somit die Flächeneinheit unserer Ebene in der Sekunde:

$$\frac{N_1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi.$$

Molekeln. Jede derselben trägt durch die Ebene die Bewegungsgrösse $m\xi$, alle zusammen daher:

$$\frac{N_1 m}{\alpha\sqrt{\pi}} \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi.$$

Dazu kommt aber noch die früher erwähnte „Förderung der Bewegungsgrösse“, so dass die gesamte Bewegungsgrösse, welche die Ebene passiert, durch:

$$\frac{N_1 m (1 + \psi)}{\alpha\sqrt{\pi}} \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi$$

gegeben ist.

Kehren wir von der Bewegungsgrösse wieder zur Zahl der in der Zeiteinheit die Flächeneinheit passierenden Molekeln zurück, so haben wir den letzten Ausdruck nur durch $m\xi$ zu dividieren und erhalten:

$$\frac{N_1 (1 + \psi)}{\alpha\sqrt{\pi}} \xi e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi.$$

Jede Molekel muss, um aus der Flüssigkeit in den Dampf überzutreten zu können, die Arbeit α leisten. Das kann sie aber nur infolge ihrer kinetischen Energie, d. h. alle Molekeln, deren kinetische Energie

¹⁾ Siehe z. B. G. Jäger, Fortschritte usw. S. 14–16.

$\frac{m\xi^2}{2} > a$ ist, werden übertreten, die anderen werden in die Flüssigkeit zurückkehren. Die Grenze wird also jenes ξ bilden, für das $\frac{m\xi^2}{2} = a$ ist. Dies ergibt $\xi = \sqrt{\frac{2a}{m}}$. Um daher die Gesamtzahl der übertretenden Molekeln zu finden, haben wir unseren letzten Ausdruck zwischen den Grenzen $\sqrt{\frac{2a}{m}}$ und ∞ zu integrieren, also zu bilden:

$$Z = \frac{N_1(1+\psi)}{\alpha\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} \xi e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi.$$

Die Integration lässt sich leicht durchführen. Es ist ja:

$$\begin{aligned} \int \xi e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi &= \alpha^2 \int \frac{\xi}{\alpha} e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) = \alpha^2 \int x e^{-x^2} dx = -\frac{\alpha^2 e^{-x^2}}{2} \\ &= -\frac{\alpha^2 e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}}}{2}, \end{aligned}$$

indem wir $\frac{\xi}{\alpha} = x$ eingeführt haben. Führen wir den gewonnenen Wert in die Gleichung für Z ein, so erhalten wir:

$$Z = \frac{N_1(1+\psi)\alpha}{2\sqrt{\pi}} \left[-e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} \right]_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} = \frac{N_1(1+\psi)\alpha}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{2a}{m\alpha^2}} = \frac{N\xi}{2},$$

indem diese Grösse auch gleich der Zahl der aus dem Dampf in die Flüssigkeit übertretenden Molekeln $\frac{N\xi}{2}$ sein muss.

Es ist nun weiter¹⁾:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2c^2}{3}} \quad \text{und} \quad \bar{\xi} = \sqrt{\frac{2c^2}{3\pi}},$$

so dass wir unsere Gleichung umformen können in:

$$\frac{N}{2} \sqrt{\frac{2c^2}{3\pi}} = \frac{N_1(1+\psi)}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2c^2}{3}} e^{-\frac{3a}{m c^2}}$$

oder:

$$N = N_1(1+\psi) e^{-\frac{3a}{m c^2}}.$$

¹⁾ Loc. cit. S. 75.

Multiplizieren wir diese Gleichung beiderseits mit $\frac{m\bar{c}^2}{3}$, so lässt sie sich auch schreiben:

$$\frac{Nm\bar{c}^2}{3} = \frac{N_1m\bar{c}^2}{3}(1 + \psi)e^{-\frac{3na}{mn\bar{c}^2}},$$

was schliesslich durch Einführung des Dampfdruckes p und des thermischen Druckes der Flüssigkeit P ergibt:

$$p = Pe^{-\frac{r}{RT}}, \quad (2)$$

also genau dieselbe Gleichung, die wir durch Einführung einer idealen Flüssigkeit auf thermodynamischem Wege gefunden haben.

Wir können unsere Ableitung Satz für Satz auf eine verdünnte Lösung anwenden und erhalten:

$$p' = P'e^{-\frac{r'}{RT}}. \quad (3)$$

Hier ist für P' der thermische Druck zu setzen, den das Lösungsmittel für sich allein ausübt. Für r' ist die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels aus der Lösung zu nehmen.

Ich war der unrichtigen Ansicht, dass r' von r verschieden ist. K. Jellinek¹⁾ hat darauf aufmerksam gemacht und bewiesen, dass $r = r'$ sein muss. Es kann somit nach den Gleichungen (2) und (3) p' von p nur dann verschieden sein, wenn P von P' verschieden ist und es muss dann:

$$\frac{p}{p'} = \frac{P}{P'}$$

sein.

Wir haben nun erstens bewiesen, dass der thermische Druck einer verdünnten Lösung gleich jenem des reinen Lösungsmittels ist. Zweitens hat am thermischen Druck eine Molekel des Gelösten im Mittel denselben Anteil wie eine Molekel des Lösungsmittels. Das geht ohne weiteres aus unseren früheren Betrachtungen hervor. Wir fanden, dass sich der thermische Druck zusammensetzt aus einem Teil, der nach der kinetischen Formel des Boyle-Charlesschen Gesetzes berechnet wird, und jenem Teil, der aus der Förderung der Bewegungsgrösse entspringt. Der erste Teil ist nur von der Zahl der Molekeln, nicht aber von der Natur des Stoffes abhängig. Er ist deshalb im reinen Lösungsmittel und in der Lösung derselbe. Dann muss aber auch der zweite Teil in beiden Flüssigkeiten derselbe sein und da der Anteil, den die Molekeln des Lösungsmittels nehmen, in derselben Weise entsteht wie im reinen

¹⁾ Loc. cit. S. 204.

Lösungsmittel, also jede Molekel denselben Betrag liefert, sei es in der Lösung oder im reinen Lösungsmittel, so muss wiederum auch jede Molekel des Gelösten ebensoviel liefern wie eine des Lösungsmittels; denn nur so können sie sich zu dem Resultat gleicher thermischer Drucke in der Lösung und im Lösungsmittel ergänzen.

Haben wir daher n Mole in N Molen gelöst, so erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{P}{P'} = \frac{N+n}{N}$$

oder nach Gleichung (4):

$$\frac{p}{p'} = \frac{N+n}{N},$$

woraus wir leicht finden:

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{(N+n)-N}{N} = \frac{n}{N}.$$

Wir haben also auch auf diesem Wege das Raoultsche Gesetz erhalten.

Es mag nachträglich, indem wir das Raoultsche Gesetz als durch die Erfahrung gegeben betrachten, auf thermodynamischem Wege gezeigt werden, wie dieses mit der Gleichheit der Verdampfungswärmen r und r' steht und fällt. Wir gehen von der Clapeyron-Clausius'schen Gleichung aus. Wie wir bereits früher erwähnt haben, besagt diese, dass:

$$r = T \frac{\partial p}{\partial T} (u - u_1)$$

ist. Analog haben wir für die Lösung:

$$r' = T \frac{\partial p'}{\partial T} (u' - u'_1).$$

Aus dem Raoultschen Gesetz der Dampfspannungserniedrigung:

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

finden wir:

$$p' = \frac{N}{N+n} p.$$

Differenzieren wir diese Gleichung nach T , so bekommen wir:

$$\frac{\partial p'}{\partial T} = \frac{N}{N+n} \frac{\partial p}{\partial T}.$$

Ferner nehmen wir für den Dampf das Boyle-Charlessche Gesetz als gültig an. Dann können wir:

$$u - u_1 = \frac{RT}{p}, \quad u' - u'_1 = \frac{RT}{p'} = \frac{RT}{p} \cdot \frac{N+n}{N} = (u - u_1) \frac{N+n}{N}$$

setzen. Danach wird:

$$r' = T \frac{\partial p'}{\partial T} (u' - u_1') = T \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{N}{N+n} (u - u_1) \frac{N+n}{N} \\ = T \frac{\partial p}{\partial T} (u - u_1) = r.$$

Damit ist der Beweis erbracht, dass die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels gleich jener der Lösung ist.

Mit den zwei Ableitungen des Raoultischen Gesetzes durch K. Jellinek kann ich mich jedoch nicht einverstanden erklären. Wir könnten dasselbe einwenden wie früher bei der Ableitung des thermischen Druckes einer Lösung. Mit der van der Waalsschen Zustandsgleichung lässt sich da nichts Exaktes anfangen. K. Jellinek stellt für den Dampfdruck p des reinen Lösungsmittels und p' der Lösung Formeln auf, die nach unserer Schreibweise mit den Gleichungen (2) und (3) übereinstimmen. Bezieht sich r und R auf 1 g der Substanz und ist n die Zahl der Molekeln von 1 g Lösungsmittel, so können wir $r = na$ setzen, falls a die Arbeit ist, welche man leisten muss, um eine Molekel des reinen Lösungsmittels aus dem Inneren der Flüssigkeit in das Dampfinnere überzuführen. Ich schliesse nun weiter: „Ist a' die gesamte Arbeit, die wir aufwenden müssen, um eine Molekel des Lösungsmittels aus der Lösung in das Dampfinnere zu bringen, so ist $r' = na'$ die Verdampfungswärme des Lösungsmittels aus der Lösung. Da nun, wie früher gezeigt wurde, $r = r'$ ist, so würde ich folgern, dass auch $a = a'$ ist.

K. Jellinek schliesst anders. Er sucht darzutun, dass a' von a verschieden ist, und zwar ist $a' > a$. Nichtsdestoweniger ist für ihn $r = r'$. Er erhält auf diese Weise wieder in unserer Schreibart folgende zwei Gleichungen:

$$p = P e^{-\frac{r}{RT}}, \quad p' = P' e^{-\left(\frac{r}{RT} + \frac{n}{N}\right)}. \quad (5)$$

Indem er anstatt der Drucke vorerst die korrigierten Molekelzahlen einführt und dabei annimmt, dass die den Drucken P und P' entsprechenden Zahlen einander gleichzusetzen sind, erhält er aus den Gleichungen (5):

$$\frac{p}{p'} = e^{\frac{n}{N}} = 1 + \frac{n}{N},$$

da $\frac{n}{N}$ gegen Eins eine kleine Zahl ist. Daraus folgt:

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}.$$

Damit wäre das Raoult'sche Gesetz abgeleitet. Ich möchte dazu nur bemerken, dass das mit anderer Motivierung schliesslich auf dasselbe hinausläuft, was K. Jellinek bei mir als fehlerhaft bezeichnet. Er verwandelt aber seine Gleichungen, indem er sie mit RT und dem Molekulargewicht multipliziert, in die Gleichungen (5). Logischerweise sollte man nun erwarten, dass wie er früher die Molekelzahlen jetzt die thermischen Drucke P und P' einander gleichsetzt; denn diese sind ja aus den Molekelzahlen nur durch Multiplikation mit einundderselben Zahl entstanden. Dies tut er aber nicht, sondern jetzt setzt er, wie wir es oben ebenfalls getan haben:

$$P = P' \left(1 + \frac{n}{N} \right)$$

und er erhält die Gleichung:

$$\frac{P}{P'} = \left(1 + \frac{n}{N} \right) e^{\frac{n}{N}}.$$

Nun heisst es weiter¹⁾: „Vernachlässigt man den ersten Faktor wie früher, so bekommt man:

$$\ln \frac{P}{P'} = \frac{n}{N},$$

vernachlässigt man den zweiten Faktor, so bekommt man:

$$\frac{P - P'}{P'} = \frac{n}{N},$$

was mit der Gleichung:

$$\ln \frac{P}{P'} = \frac{n}{N}$$

identisch ist.“

Das ist wohl eine gänzlich unerlaubte Schlussweise. Da $\frac{n}{N}$ gegen Eins klein angenommen werden muss, so ist:

$$e^{\frac{n}{N}} = 1 + \frac{n}{N},$$

also:
$$\frac{P}{P'} = \left(1 + \frac{n}{N} \right) \left(1 + \frac{n}{N} \right) = \left(1 + \frac{n}{N} \right)^2 = 1 + 2 \frac{n}{N}.$$

Man kann doch von zwei gleichen Faktoren den einen nicht beliebig vernachlässigen. Tatsächlich folgt aus Jellineks Gleichung im Widerspruch mit dem Raoult'schen Gesetz:

$$\frac{P - P'}{P} = 2 \frac{n}{N}.$$

¹⁾ Loc. cit. S. 206.

Zur Ableitung des Gesetzes der Siedepunktserhöhung, die K. Jellinek im Anschluss an seine Ableitung für die Dampfspannungserniedrigung gibt, können wir in derselben Weise Stellung nehmen. Nach unserem Vorgang ergibt sich folgendes. Wir suchen für die Gleichung (5) jene Temperaturerhöhung ΔT , die den Dampfdruck der Lösung p' gleich dem Dampfdruck p des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur T macht. Aus den von uns gemachten Annahmen für eine ideale Flüssigkeit ist P von der Temperatur unabhängig. Stellen wir daher die Gleichungen:

$$p = P e^{-\frac{r}{RT}} \quad \text{und} \quad p' = p = P' e^{-\frac{r}{R(T+\Delta T)}}$$

auf, so haben wir unter P und P' Konstanten zu verstehen. Somit ist wieder:

$$P = P' \left(1 + \frac{n}{N}\right),$$

woraus wir die Gleichung:

$$\left(1 + \frac{n}{N}\right) e^{-\frac{r}{RT}} = e^{-\frac{r}{R(T+\Delta T)}}$$

erhalten. Für $1 + \frac{n}{N}$ schreiben wir $e^{\frac{n}{N}}$, dann ist:

$$e^{\frac{n}{N} - \frac{r}{RT}} = e^{-\frac{r}{R(T+\Delta T)}}$$

$$\text{oder:} \quad \frac{n}{N} - \frac{r}{RT} = \frac{-r}{RT\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right)} = -\frac{r}{RT} \left(1 - \frac{\Delta T}{T}\right);$$

das ergibt weiter:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{r} \cdot \frac{n}{N},$$

die für die Siedepunktserhöhung bekannte Formel.

4. Die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen.

K. Jellinek hat auch den Versuch gemacht, die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung auf kinetischem Wege zu berechnen. Er geht dabei von analogen Betrachtungen aus, wie ich sie in meiner Abhandlung dargestellt habe. Bei der Aufstellung seiner Formeln macht er aber denselben Schluss, wie bei der Ableitung der Dampfdruckerniedrigung, gegen den ich mich gewendet habe. Er meint auch hier, dass die Zahl der Molekeln, die aus dem Inneren des reinen Lösungsmittels an die Oberfläche kommen, so wenig verschieden sei von der

Zahl der Molekeln des Lösungsmittels, die aus dem Inneren der Lösung in derselben Zeit an die gleich grosse Oberfläche gelangen, dass diese beiden Zahlen einander gleich gesetzt werden können, was aber, wie er früher gezeigt hat, nicht der Fall ist. Dafür führt er, so wie er es oben beim Übertritt einer Molekel des Lösungsmittels aus der flüssigen Phase in die dampfförmige tat, indem er diese Arbeit für das reine Lösungsmittel und für die Lösung verschieden annimmt, auch verschiedene Arbeiten ein, die notwendig sind, um eine Molekel des festen Körpers in die Flüssigkeit überzuführen, je nachdem dies vom festen Körper in die reine Flüssigkeit oder in die Lösung geschieht. Berücksichtigen wir dies, so ergibt sich wie früher für die Dampfspannungs-erniedrigung auch jetzt für die Gefrierpunktserniedrigung der doppelte des wirklichen Wertes, nämlich:

$$\Delta T = \frac{2RT^2}{l} \cdot \frac{n}{N},$$

wobei l bekanntlich die Schmelzwärme bedeutet. Demgegenüber möchte ich hier doch im wesentlichen die von mir gegebene Beweisführung wiederholen.

Wir wollen uns den festen Körper unter möglichst einfachen Annahmen konstruieren. Wir denken uns, dass die Molekeln desselben kugelförmig und analog wie die Molekeln einer idealen Flüssigkeit oder eines Gases in lebhafter Bewegung sind. Kühlen wir eine Flüssigkeit bis zum Gefrierpunkt ab, so wird die Geschwindigkeit der Molekeln immer kleiner. Beim Gefrierpunkt haben wir nun anzunehmen, dass, sobald die Molekeln eine bestimmte Anordnung ihrer Lage besitzen, die Kräfte, die sie aufeinander ausüben, derartig gross sind, dass sie ihre gegenseitige Lage von selbst nicht mehr ändern können. Mit noch weiter abnehmender Temperatur soll sich an dieser Anordnung nichts ändern. Nichtsdestoweniger werden wir nicht eine Stabilität im gewöhnlichen mechanischen Sinne haben, sondern die Molekeln werden sich in lebhafter Bewegung um ihre Gleichgewichtslage befinden. Auch die Geschwindigkeiten der Molekeln werden sich beständig ändern und nur deren Mittelwert wird für eine bestimmte Temperatur ein konstanter sein.

Es wird daher an der Oberfläche des festen Körpers vorkommen, dass Molekeln Energien erlangen, die grösser sind als die Arbeit, die notwendig ist, um eine Molekel von der Oberfläche loszureissen, d. h. auch der feste Körper wird verdampfen können, respektive einen bestimmten Dampfdruck besitzen. Dessen Grösse können wir nun genau so bestimmen wie den Dampfdruck einer „idealen“ Flüssigkeit. Wir

können also die Vorgänge an der Oberfläche fester und flüssiger Körper für die Rechnung als vollständig identisch auffassen.

Für den Dampfdruck p_0 einer Flüssigkeit beim Gefrierpunkt, der für den festen und flüssigen Körper derselbe sein muss, weil sonst der Dampf bei gleichzeitiger Anwesenheit der festen und flüssigen Phase nicht im Gleichgewicht wäre, konnten wir die bereits erwähnte Formel aufstellen:

$$p_0 = Ce^{-\frac{r}{RT_0}},$$

wobei C eine Konstante, T_0 den Gefrierpunkt bedeutet. Für den festen Körper erhalten wir desgleichen:

$$p_0 = C'e^{-\frac{r+l}{RT_0}},$$

wobei $r+l$ jene Wärmemenge bedeutet, die aufgewendet werden muss, um 1 g der festen Substanz zu verdampfen; l ist also nichts anderes als die Schmelzwärme des festen Körpers. Die Gleichstellung dieser beiden Ausdrücke ergibt:

$$Ce^{-\frac{r}{RT_0}} = C'e^{-\frac{r}{RT_0}} \cdot e^{-\frac{l}{RT_0}}$$

oder:

$$C = C'e^{-\frac{l}{RT_0}}.$$

Wie für die Molekeln einer idealen Flüssigkeit müssen wir auch für jene des festen Körpers das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz annehmen.

Nennen wir ν die Zahl der Flüssigkeitsmolekeln, die in der Sekunde die Flächeneinheit einer durch sie gelegten idealen Ebene passieren, ν' dieselbe Zahl für den festen Körper, so muss, da C und C' die inneren Drucke beider Körper bedeuten:

$$\frac{\nu}{\nu'} = \frac{C}{C'}$$

sein, d. h. wir können auch schreiben:

$$\nu = \nu' e^{-\frac{l}{RT_0}}. \quad (6)$$

Denken wir uns die Flüssigkeit und den festen Körper in Berührung, so gilt für die Berührungsfläche, dass im Falle des Gleichgewichts ebensoviel Molekeln in der Sekunde von der Flüssigkeit zum festen Körper als umgekehrt fliegen müssen. Wir können nun ν auch als die Zahl der Flüssigkeitsmolekeln ansehen, welche in der Sekunde die Flächeneinheit der Oberfläche des festen Körpers treffen, und $\nu' e^{-\frac{l}{RT_0}}$

ist jener Teil der Zahl ν' der gegen die Flüssigkeit fliegenden Molekeln des festen Körpers, die tatsächlich in die Flüssigkeit übertreten, die also die Oberfläche des festen Körpers tatsächlich verlassen. Die letzte Gleichung gibt uns somit die Bedingung für den Fall des thermischen und mechanischen Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und festem Körper.

Haben wir den Körper in fester und flüssiger Phase und setzen der Flüssigkeit eine geringe Menge einer sich lösenden Substanz zu, so wird, wie wir früher gezeigt haben, die Zahl ν vermindert, und zwar so, dass die Verminderung zu ν sich verhält wie die in der Volumeneinheit der Lösung vorhandene Anzahl der Molekeln der gelösten Substanz zur Zahl der Molekeln, die das reine Lösungsmittel in demselben Volumen besitzt. Es werden somit vom festen Körper zur Flüssigkeit mehr Molekeln übertreten als umgekehrt. Wir haben kein Gleichgewicht mehr, es wird der feste Körper schmelzen. Wohl können wir aber das Gleichgewicht wieder herstellen, wenn wir die Temperatur des Ganzen erniedrigen.

Nach Gleichung (6) ist ja die Zahl der vom festen Körper in die Lösung übertretenden Molekeln $\nu' e^{-\frac{l}{RT_0}}$, die Zahl der aus der Lösung zum festen Körper übertretenden ist aber jetzt kleiner, nämlich $\nu - \frac{n}{N} \nu$, wenn sich wie früher n Molekeln der Substanz in N Molekeln des Lösungsmittels befinden. Soll das Gleichgewicht hergestellt werden, so haben wir nach Gleichung (6) die Temperatur T_0 um einen bestimmten Betrag ΔT zu erniedrigen, so dass:

$$\nu - \frac{n}{N} \nu = \nu' e^{-\frac{l}{R(T_0 - \Delta T)}}$$

wird. Nach unseren Voraussetzungen muss ΔT gegen T_0 ebenso wie n gegen N sehr klein sein. Wir können daher schreiben:

$$\frac{1}{T_0 - \Delta T} = \frac{1}{T_0 \left(1 - \frac{\Delta T}{T_0}\right)} = \frac{1}{T_0} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right) = \frac{1}{T_0} + \frac{\Delta T}{T_0^2}$$

Dies, auf obige Gleichung angewandt, ergibt:

$$\nu - \frac{n}{N} \nu = \nu' e^{-\frac{l}{RT_0}} \cdot e^{-\frac{l}{RT_0^2} \Delta T}$$

oder, wenn wir die letzte e -Potenz mit Berücksichtigung des früher Erwähnten entwickeln:

$$\nu - \frac{n}{N} \nu = \nu' e^{-\frac{l}{RT_0}} \left(1 - \frac{l}{RT_0^2} \Delta T\right)$$

Unter Heranziehung der Gleichung (6) erhalten wir weiter:

$$\frac{n\nu}{N} = \nu' e^{-\frac{l}{RT_0}} \cdot \frac{l}{RT_0^2} \Delta T$$

oder:
$$\frac{n}{N} = \frac{l}{RT_0^2} \Delta T,$$

also:
$$\Delta T = \frac{lT_0^2}{l} \cdot \frac{n}{N}.$$

Das ist aber nichts anderes als die von van 't Hoff zuerst aus thermodynamischen Betrachtungen gewonnene Gleichung für die Gefrierpunkterniedrigung von Lösungen.

Wir haben zu unseren Ausführungen nur noch folgendes zu bemerken. Bei der Ableitung der Dampfspannungserniedrigung benützten wir den Satz, dass die Verdampfungswärme dieselbe ist, ob wir das reine Lösungsmittel direkt oder aus einer verdünnten Lösung verdampfen. Dasselbe muss für die Schmelzwärme gelten, wenn wir unsere früheren Überlegungen als gültig ansehen wollen. Dass dies der Fall ist, lässt sich aber leicht nachweisen.

Wir wollen den Schmelzpunkt unter dem Druck einer Atmosphäre T_0 nennen. Die betrachtete Flüssigkeit sei Wasser — es lässt sich mit jeder anderen Flüssigkeit dieselbe Betrachtung durchführen — so wird bei höherem Druck der Schmelzpunkt erniedrigt. Für einen bestimmten Druck sei diese Erniedrigung ΔT . Wir nehmen nun folgenden Prozess vor. Wir erwärmen 1 g Eis von der Temperatur $T_0 - \Delta T$ auf die Temperatur T_0 und schmelzen es dann. Wir haben dabei die Wärmemenge $c_e \Delta T + l_0$ zuzuführen, wenn c_e die spezifische Wärme des Eises ist. Wir können aber auch unter höherem Druck bei der Temperatur $T_0 - \Delta T$ 1 g Eis schmelzen, was die Wärmemenge l' erfordern soll und das Wasser auf T_0 erwärmen. Die gesamte erforderliche Wärmemenge ist also $l' + c_w \Delta T$, wobei c_w die spezifische Wärme des Wassers ist. Die Arbeit beim Zusammendrücken bzw. Ausdehnen des Körpers haben wir als sehr klein vernachlässigt.

Da wir bei beiden Prozessen vom selben Anfangszustand ausgehen und zum gleichen Endzustand gelangen, so muss:

$$c_e \Delta T + l_0 = l' + c_w \Delta T$$

oder:
$$l' = l_0 - (c_w - c_e) \Delta T \quad (7)$$

sein. Wäre $c_w = c_e$, so würde $l' = l$, d. h. die Schmelzwärme wäre von der Temperatur unabhängig. In erster Annäherung werden wir das

annehmen können, wie wir es bei der Ableitung der Gleichung für den Dampfdruck des Eises getan haben.

Wir führen jetzt folgenden Prozess durch. Wir lassen 1 g Wasser gefrieren und entziehen ihm dabei die Wärmemenge l_0 . Wir kühlen das Eis um ΔT ab, was den Wärmeentzug $c_e \Delta T$ verlangt. Nun bringen wir das Eis mit einer verdünnten Lösung vom Gefrierpunkt $T_0 - \Delta T$ zusammen und schmelzen es. Das erfordert die Wärme l' . Jetzt erwärmen wir auf T_0 , müssen also noch die Wärmemenge $c_w \Delta T$ jenem Teil der Lösung zuführen, der durch das Schmelzen des Eises entstanden ist. Und nun pressen wir mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand 1 g Wasser aus der Lösung heraus und sind so zum Anfangszustand zurückgekehrt. Die algebraische Summe der zugeführten Energien muss für den ganzen Prozess gleich Null sein. Wir haben also:

$$-l_0 - c_e \Delta T + l' + c_w \Delta T = 0.$$

Die Arbeit beim Herauspressen des Wassers aus der Lösung haben wir nicht berücksichtigt, weil dafür eine äquivalente Wärmemenge der Lösung entzogen werden muss. Auch diese Gleichung ergibt:

$$l' = l_0 - (c_w - c_e) \Delta T, \quad (8)$$

nur ist jetzt l' nicht die Erstarrungswärme des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur $T_0 - \Delta T$, sondern die Erstarrungswärme des reinen Lösungsmittels in der Lösung. Beide Wärmemengen sind aber, wie die Gleichungen (7) und (8) zeigen und wie wir auch früher vorausgesetzt haben, dieselben. Allerdings haben wir die spezifische Wärme der Lösung gleich jener des reinen Lösungsmittels gesetzt. Wir können dies tun; denn „bei nicht allzu konzentrierten Lösungen kann man die Wärmekapazität nahe gleich derjenigen der Menge des in ihnen enthaltenen Wassers setzen“¹⁾.

5. Verteilung des Gelösten

in zwei einander berührenden Lösungsmitteln.

Im Anschluss an das Frühere wollen wir noch den Nernstschen Satz ableiten, dass für nicht dissoziierende Substanzen das Verhältnis der Konzentrationen in zwei einander berührenden Lösungsmitteln, das sich gegenseitig nur sehr wenig lösen, unabhängig von der Menge der gelösten Substanz ist.

Wie die Molekeln einer Flüssigkeit aufeinander Anziehungskräfte ausüben, so müssen solche auch zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und der gelösten Substanz bestehen, da sich letztere sonst aus

¹⁾ Nernst, Theoret. Chemie S. 102 (1913).

der Flüssigkeit vollständig verflüchtigen würde. Im Inneren des Lösungsmittels halten sich diese Kräfte nach allen Richtungen des Raumes im Gleichgewicht. An der Oberfläche der Lösung hingegen erfährt die gelöste Substanz einen Zug gegen das Innere. Um eine Molekel der gelösten Substanz aus der Lösung zu entfernen, ist daher ein bestimmter Arbeitsaufwand nötig, welcher der Verdampfungswärme analog ist, die notwendig ist, um eine Flüssigkeitsmolekel in Dampf zu verwandeln. Bringen wir eine Molekel der gelösten Substanz in die Lösung, so wird die entsprechende Arbeit wiedergewonnen.

Grenzen zwei Lösungsmittel, die sich nur wenig mischen, aneinander, so können die Molekeln der gelösten Substanz nach beiden Richtungen die Trennungsfläche durchsetzen. Im allgemeinen wird dabei nach der einen Richtung eine Arbeit aufgewendet werden müssen, die in entgegengesetzter immer wieder gewonnen wird.

Wir denken uns eine horizontale Trennungsfläche. Es wird dann zwischen den beiden Lösungen Gleichgewicht herrschen, wenn in der Zeiteinheit durch die Einheit der Trennungsfläche gleichviel Molekeln der gelösten Substanz von oben nach unten und von unten nach oben wandern. Wir haben hier ein Problem, das noch leichter zu lösen ist, als das des Dampfdruckes einer Flüssigkeit, indem die verdünnt gelöste Substanz rechnerisch wie ein Gas behandelt werden kann, welches das Boyle-Charlessche Gesetz befolgt.

Indem wir die früher gewählten Bezeichnungen auch hier anwenden, gelangen wir zu folgendem. Die Zahl der Molekeln, die in der Zeiteinheit die Flächeneinheit von oben nach unten passieren können, ist:

$$\frac{N' \bar{\xi}}{2}, \quad (9)$$

wobei $\bar{\xi}$ den Mittelwert der positiven Geschwindigkeitskomponenten der Molekeln senkrecht zur Trennungsebene vorstellt. In entgegengesetzter Richtung wandern entsprechend:

$$\frac{N}{\alpha \sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} \xi e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi = \frac{N\alpha}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{2a}{m a^2}} \quad (10)$$

Molekeln. Hier bedeutet a die Arbeit, die zur Überwindung der Molekularkräfte notwendig ist, wenn eine Molekel durch die Trennungsebene von unten nach oben geht.

Für das Gleichgewicht müssen nun die Ausdrücke (9) und (10) einander gleich, d. h.:

$$N' = N e^{-\frac{2a}{ma^2}} \quad (11)$$

sein, da $\xi = \frac{a}{\sqrt{\pi}}$ ist.

Die Arbeit a steht in naher Beziehung zu den Lösungswärmen. Es sei λ die Lösungswärme für ein Mol des Gelösten im unteren Lösungsmittel. Die Lösung soll dabei so verdünnt sein, dass bei weiterer Verdünnung keine Wärme mehr erfolgt. Analog sei λ' die Lösungswärme für das obere Lösungsmittel. Lösen wir daher im unteren ein Mol und entziehen oben ein Mol des Gelösten, so muss zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts ein Mol durch die Trennungsfläche vom unteren ins obere Lösungsmittel wandern. Beim Lösen wenden wir unten die Lösungswärme λ auf, beim Ausscheiden gewinnen wir oben λ' . Beim Überführen aus dem unteren in das obere Lösungsmittel ist der Arbeitsaufwand na notwendig, wenn n die Zahl der Molekeln eines Mols des Gelösten bedeutet. Rechnen wir die aufgewendeten Energien positiv, die gewonnenen negativ, so muss, da, nachdem unser Mol gelöster Substanz nach seiner Wanderung, desgleichen unsere Lösungen sich wieder in ihrem ursprünglichen Zustand befinden:

$$\lambda + na - \lambda' = 0$$

sein, oder es ist:

$$a = \frac{\lambda' - \lambda}{n}.$$

Wir können daher:

$$\frac{2a}{ma^2} = \frac{2(\lambda' - \lambda)}{nma^2} = \frac{\lambda' - \lambda}{RT}$$

setzen, so dass sich Gleichung (11) auch schreiben lässt:

$$\frac{N}{N'} = e^{\frac{\lambda' - \lambda}{RT}}.$$

Solange die Lösungen genügend verdünnt bleiben, sind die Lösungswärmen λ und λ' von der Konzentration der Lösungen unabhängig. Es ist daher bei konstanter Temperatur T auch $\frac{\lambda' - \lambda}{RT}$ eine von der Konzentration der Lösungen unabhängige Grösse und es wird:

$$\frac{N}{N'} = \text{konst.},$$

so wie es der Nernstsche Satz fordert.

Zusammenfassung.

Es wird eine Entwicklung des Zusammenhanges zwischen Druck und Volumen für ein komprimiertes Gas gegeben. Die van der Waals'sche Zustandsgleichung ist theoretisch nur für verdünnte Gase gültig. Es wird ausserdem durch eine vereinfachte und durch eine völlig strenge Entwicklung gezeigt, dass jener Anteil des Druckes eines komprimierten Gases, der durch Passieren der Molekeln an einer Ebene erzeugt wird, so berechnet werden kann, als kämen gar keine Zusammenstösse unter den Molekeln vor. Zu diesem Anteil kommt dann noch jener hinzu, welcher durch die „Förderung der Bewegungsgrösse“ infolge der Zusammenstösse der Molekeln entsteht. Die Summe beider Teile bildet den Druck, der auf die Gefässwand ausgeübt wird. Nach Einführung halbdurchlässiger Wände lässt sich zeigen, dass der osmotische Druck für die Rechnung das Resultat ergibt, als wären die Molekeln des Gelösten allein im Gefäss vorhanden. Es wird weiter gezeigt, dass eine verdünnte Lösung denselben inneren Druck besitzen muss wie das reine Lösungsmittel. Es werden dafür mehrfache Beweise geliefert, wohingegen von K. Jellineks Beweis gezeigt wird, dass er nicht befriedigt. Für die Dampfdruckerniedrigung einer Lösung gelingt es, zwei Beweise zu erbringen, sowie die Siedepunktserhöhung und die van 't Hoff'sche Gleichung der Gefrierpunktserniedrigung abzuleiten. Mit der Jellinekschen Ableitung dieser Gleichungen kann sich der Verfasser nicht einverstanden erklären. Endlich wird noch gezeigt, wie man auf kinetischem Wege zu dem Nernstschen Satz gelangt, dass für nicht dissoziierende Substanzen das Verhältnis der Konzentrationen in zwei einander berührenden Lösungsmitteln, die sich gegenseitig nur sehr wenig lösen, unabhängig von der Menge der gelösten Substanz ist.

Es ist nicht leicht, die Eigenschaften der Materie nach der kinetischen Theorie einwandfrei darzustellen. Fast jede Errungenschaft der kinetischen Gastheorie hat einen dornenvollen Weg hinter sich, der eine Reihe von Irrtümern darstellt, die beseitigt werden mussten, bis die reine Gestalt eines unanfechtbaren Beweises vor uns stand. Ähnliches zeigt sich auch bei der kinetischen Theorie der Lösungen. Wohl möchte ich glauben, dass mir die hier gegebenen Darstellungen möglichst einwurfsfrei gelungen sind. Behaupten möchte ich es aber nicht, sondern vielmehr die Fachgenossen zur Mitarbeit auf einem Gebiet ermuntern, auf dem es noch sehr viel zu tun gibt.

Wien, den 30. November 1917.