2. Die Bedeutung des osmotischen Druckes in der Thermodynamik der Lösungen; von N. Schiller.

(Mitgetheilt auf der X. Versammlung russischer Naturforscher.)

I. Zur Frage über die Aenderung der Dampfspannung durch einen äusseren Druck an der Trennungsoberfläche.

Man berechne die Arbeit, welche gegen die äusseren Kräfte geleistet wird, beim folgenden geschlossenen isothermischen Kreisprocess.

1. Es sei gegeben die Masseneinheit einer Flüssigkeit, welche sich unter dem Druck p_0 befindet, der der Spannkraft des aus der Flüssigkeit etwa sich bildenden Dampfes gleich sei. Man vergrößere den Druck p_0 bis auf die Grösse $p + q$, wobei q denjenigen Druck bezeichnet, welcher bei etwaiger Dampfbildung nur auf die Trennungsoberfläche wirkt und wobei p der durch den Druck q geänderten Dampfspannung gleich ist. Die besprochene Vergrößerung des äusseren Druckes um $p + q - p_0$ hat die Verminderung des specifischen Volumens der Flüssigkeit von σ_0 bis auf σ zur Folge, wobei

$$(1) \quad \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = -\frac{1}{k}(p + q - p_0)$$

und k den Volumenelasticitätscoefficienten bezeichnet.

Die gegen den äusseren Druck geleistete Arbeit L_1 lässt sich dabei in der Form

$$L_1 = \int_{\sigma_0}^{\sigma} (p + q - p_0) d\sigma + p_0(\sigma - \sigma_0)$$

darstellen, oder nach (1):

$$(2) \quad L_1 = -\frac{\sigma_0}{2k}(p + q - p_0)^2 - p_0 \frac{\sigma_0}{k} p + q - p_0.$$

2. Man lasse die ganze Flüssigkeitsmenge unter der fortwährenden Wirkung des Trennungsoberflächendruckes q und des

äusseren Druckes p verdampfen. Dann wird die gegen q und p geleistete Arbeit gleich sein:

$$\begin{aligned} L_2 &= p(s - \sigma) - q\sigma \\ (3) \quad &= p(s - \sigma_0) - q\sigma + (p + q)\frac{\sigma_0}{k}(p + q - p_0), \end{aligned}$$

wobei s das entsprechende spezifische Volumen des Dampfes bezeichnet.

3. Nachdem die Trennungsoberfläche verschwunden ist und deswegen die Einwirkung des Druckes q aufgehört hat, lasse man den Dampf sich weiter bis auf das Volumen s_0 ausdehnen, welches der Spannkraft p_0 entspricht. Findet dabei die Beziehung

$$ps = p_0 s_0$$

statt, so erhält man:

$$(4) \quad L_3 = \int_s^{s_0} p ds = p_0 s_0 \log \frac{p}{p_0}.$$

4. Man lasse den erhaltenen Dampf bei der Spannung p_0 und ohne Einwirkung des Druckes q sich condensiren. Dann wird die Arbeit

$$(5) \quad L_4 = -p_0(s_0 - \sigma_0)$$

gegen die äusseren Kräfte geleistet.

Da nun nach dem zweiten thermodynamischen Hauptsatz

$$L_1 + L_2 + L_3 + L_4 = 0,$$

so erhält man die gesuchte Beziehung:

$$(6) \quad p_0 s_0 \log \frac{p}{p_0} - (p + q - p_0)\sigma_0 - \frac{\sigma_0}{2k}(p + q - p_0)^2 = 0.$$

II. Eine Einwendung gegen den die Verdünnungswärme der Lösungen betreffenden Satz von Kirchhoff.¹⁾

Man kommt zum obenerwähnten Satz, indem man den Integralwerth des Zuwachses der inneren Energie $\int dU$ bei dem folgenden isothermischen Kreisprocess berechnet.

1. Zu einer Lösung komme eine Menge dm des entsprechenden Lösungsmittels hinzu, dessen spezifisches Vo-

1) Kirchhoff's Gesammelte Abhandlungen II. Abth. p. 476. 1882; C. Neumann, Vorles. über d. mech. Theorie d. Wärme Cap. 7. p. 192. 1875.

lumen σ , nach Kirchhoff's Voraussetzung, von der Concentration der Lösung unabhängig bleibt. Es sei dQ_1 die Wärmemenge, welche der Lösung zugeführt werden muss, damit die Temperatur derselben bei der oben erwähnten Verdünnung unverändert bleibe. Es ist einleuchtend, dass die dabei gegen die äusseren Kräfte geleistete Arbeit gleich

$$(7) \quad dL_1 = q \sigma dm$$

ist, wobei q die Grösse des osmotischen Druckes bezeichnet. Die entsprechende Aenderung der inneren Energie wird gleich

$$(8) \quad dU_1 = \frac{dQ_1}{A} - q \sigma dm$$

sein, wobei A das thermische Arbeitsäquivalent bezeichnet.

2. Man lasse eine Flüssigkeitsmenge dm , bei der absoluten Temperatur Θ und unter dem entsprechenden Druck p aus der Lösung verdampfen. Dabei erhält man:

$$(9) \quad \begin{cases} dL_2 = p(s - \sigma) dm, & dQ_2 = A\Theta \frac{\partial p}{\partial \Theta}(s - \sigma) dm, \\ dU_2 = \Theta \frac{\partial p}{\partial \Theta}(s - \sigma) dm - p(s - \sigma) dm, \end{cases}$$

wo s das durch den osmotischen Druck geänderte specifische Volumen des reinen Dampfes bezeichnet.

3. Die Einwirkung des osmotischen Druckes werde etwa mittels einer zwischen Dampf und Flüssigkeit eingeschobenen undurchdringlichen Membran beseitigt und man lasse den Dampf von dem durch die Grössen p und s charakterisirten Zustand in denjenigen übergehen, welcher durch die Spannung p_0 und durch das specifische Volumen s_0 bestimmt ist. Setzt man dabei voraus, dass $ps = p_0 s_0$, so erhält man

$$(10) \quad dL_3 = p_0 s_0 \log \frac{p}{p_0} dm = \frac{dQ_3}{A}, \quad dU_3 = 0.$$

4. Man lasse den erhaltenen Dampf, unter dem Druck p_0 , zu reiner Flüssigkeit sich condensiren; dann wird

$$(11) \quad \begin{cases} dL_4 = -p_0(s_0 - \sigma) dm, & dQ_4 = -A\Theta \frac{\partial p_0}{\partial \Theta}(s_0 - \sigma) dm, \\ dU_4 = -\Theta \frac{\partial p_0}{\partial \Theta}(s_0 - \sigma) dm + p_0(s_0 - \sigma) dm \end{cases}$$

sein. Da nun

$$dU_1 + dU_2 + dU_3 + dU_4 = 0,$$

so kommt man zur Gleichung:

$$(12) \quad \begin{cases} \frac{dQ_1}{A} - [q\sigma + p(s - \sigma) - p_0(s_0 - \sigma)] dm \\ + \Theta \left[\frac{dp}{d\Theta} (s - \sigma) - \frac{\partial p_0}{\partial \Theta} (s_0 - \sigma) \right] dm = 0. \end{cases}$$

Lässt man nun mit Kirchhoff zu, dass der Werth von σ gegen den von s_0 und s zu vernachlässigen sei, so muss man in der Gleichung (12)

$$q\sigma = p\sigma = p_0\sigma = \frac{\partial p}{\partial \Theta} \sigma = \frac{\partial p_0}{\partial \Theta} \sigma = 0$$

setzen, und da weiter, infolge der Gleichung

$$(13) \quad ps = p_0s_0 = R\Theta,$$

man

$$(14) \quad s \frac{\partial p}{\partial \Theta} - s_0 \frac{\partial p_0}{\partial \Theta} = p_0s_0 \frac{\partial}{\partial \Theta} \log \frac{p}{p_0}$$

hat, so geht die Gleichung (12) in die von Kirchhoff hergeleitete über:

$$(15) \quad dQ_1 + AR\Theta^2 \frac{\partial \log \frac{p}{p_0}}{\partial \Theta} dm = 0.$$

Es ist aber leicht zu beweisen, dass der von Kirchhoff berechnete Werth für die Verdünnungswärme dQ_1 von derselben Grössenordnung ist, wie der in der Rechnung vernachlässigte Werth von σ , infolge dessen sollte man, indem man $\sigma = 0$ annimmt, auch

$$\frac{\partial}{\partial \Theta} \log \frac{p}{p_0} = 0 \quad \text{und} \quad dQ_1 = 0$$

setzen, wobei die erstere Voraussetzung im Einklang mit dem von Babo bestätigten Gesetz steht.

Um die eben aufgestellte Behauptung zu beweisen, ziehen wir in Betracht, dass dem zweiten Hauptsatz gemäss

$$dL_1 + dL_2 + dL_3 + dL_4 = 0$$

sein muss, oder nach den Gleichungen (8) bis (11):

$$(16) \quad q\sigma + p(s - \sigma) + p_0s_0 \log \frac{p}{p_0} - p_0(s_0 - \sigma) = 0,$$

woraus man ersieht, dass die Werthe von σ und von $\log p/p_0$

von einer und derselben Grössenordnung sind. Differenzirt man weiter die Gleichung (16) und berücksichtigt man die Gleichung (13), so erhält man

$$(17) \quad \frac{\partial q}{\partial \Theta} \sigma + \frac{\partial (p - p_0)}{\partial \Theta} \sigma + R \log \frac{p}{p_0} + p_0 \sigma_0 \frac{\partial \log \frac{p}{p_0}}{\partial \Theta} = 0,$$

woraus man schliesst, dass die Werthe von

$$\frac{\partial}{\partial \Theta} \log \frac{p}{p_0} \text{ und } \sigma$$

von einer und derselben Grössenordnung sein müssen. Folglich darf man nicht den Werth von σ ausschliesslich vernachlässigen, indem man die Grösse von dQ_1 berechnet. Die regelrechte Transformation der Gleichung (12) dürfte also nur auf Grund der Annahme (13) oder (14) ausgeführt werden, und man würde erhalten:

$$dQ_1 + A \left(p_0 s_0 \log \frac{p}{p_0} + \Theta p_0 s_0 \frac{\partial \log \frac{p}{p_0}}{\partial \Theta} - \frac{\partial (p - p_0)}{\partial \Theta} \sigma \right) dm = 0$$

oder

$$(18) \quad dQ_1 + A \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(p_0 s_0 \log \frac{p}{p_0} - \sigma (p - p_0) \right) dm = 0,$$

und endlich nach (16):

$$(19) \quad dQ_1 - A \Theta \frac{\partial q}{\partial \Theta} \sigma dm = 0.$$

Man kommt zu demselben Schlusse, indem man berücksichtigt, dass dQ_1 sich jedenfalls in die Form

$$dQ_1 = c d\Theta + l \sigma dm$$

bringen lässt, und dass bei constanter Temperatur

$$dQ_1 = l \sigma dm,$$

wobei der Coefficient l aus dem Ausdruck für die gegen die äusseren Kräfte geleistete Arbeit,

$$dL_1 = q \sigma dm,$$

sich nach den Regeln der Thermodynamik auf folgende Weise berechnen lässt:

$$l = A \Theta \frac{\partial q}{\partial \Theta}.$$

III. Ein genauerer Ausdruck für die Verdünnungswärme von Lösungen.

Wir wollen nun die Aenderungen in Betracht ziehen, welche σ von der Temperatur und von der Concentration der Lösung erleidet. Die Rechnung lässt sich auf der Grundlage folgender thermodynamischer Regeln ausführen.¹⁾ Lässt sich die gegen äussere Kräfte geleistete Arbeit, bei thermodynamischen Aenderungen eines Systems, durch die Formel

$$(20) \quad dL = \sum p dv$$

vorstellen, so wird die dem System zuzuführende Wärmemenge durch

$$(21) \quad dQ = cd\Theta + \sum l dv$$

ausgedrückt, wobei für jedes l und jedes v die Gleichungen

$$(22) \quad l = A\Theta \frac{\partial p}{\partial \Theta} \quad \text{und} \quad \frac{\partial c}{\partial v} = A\Theta \frac{\partial^2 p}{\partial \Theta^2}$$

gelten. Wird aber die erwähnte Arbeit durch die Formel

$$(23) \quad dL = Kd\Theta + \sum p dv$$

ausgedrückt, so ist

$$(24) \quad dQ = Cd\Theta + \sum h dv,$$

wobei

$$(25) \quad h = A\Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} - \frac{\partial K}{\partial v} \right), \quad \frac{\partial C}{\partial v} = A\Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} - \frac{\partial K}{\partial v} \right).$$

Man stelle sich ein cylindrisches, an beiden Enden mit beweglichen Kolben versehenes Gefäss vor, welches mittels einer halbdurchdringlichen, den beiden Kolben parallelen und unbeweglichen Membran in zwei Abtheilungen getheilt ist, deren Volumeninhalt bez. mit v_0 und v bezeichnet sein möge. In v_0 befindet sich ein reines Lösungsmittel von specifischem Volumen σ_0 ; v enthält dagegen eine Lösung, worin das specifische Volumen desselben Lösungsmittels schon eine andere, von der Concentration abhängige Grösse σ hat. Auf den den Rauminhalt v_0 abschliessenden Kolben wirkt ein unveränderlicher Druck p_0 (welcher überhaupt nicht kleiner als die Spannkraft des aus der Lösung zu bildenden Dampfes sein

1) Vgl. N. Schiller, Abh. d. physik. Abth. d. kaiserl. Ges. Freunde d. Naturforschung 7. p 22. 1894.

darf); auf den den Rauminhalt v abschliessenden Kolben wirkt der Druck $p_0 + q$, wobei q die Grösse des betreffenden osmotischen Druckes bezeichnet. Die Mengen des Lösungsmittels in den Räumen v_0 und v seien entsprechend m_0 und m , wobei

$$(26) \quad m_0 + m = \text{const.}$$

Die Arbeit, welche gegen die äusseren Druckkräfte geleistet wird, während die Grössen v_0 und v sich um dv_0 und dv ändern, lässt sich in der Form ausdrücken:

$$(27) \quad dL = p_0 dv_0 + (p_0 + q) dv,$$

wobei v_0 und v durch die Bedingung

$$(28) \quad \frac{v_0}{\sigma_0} + \frac{v}{\sigma} = m_0 + m = \text{const.}$$

miteinander verbunden werden. Daraus folgt:

$$(29) \quad dv_0 = -\frac{\sigma_0}{\sigma} \left(1 - \frac{v}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial v}\right) dv + \sigma_0 \left(\frac{v_0}{\sigma_0^2} \frac{\partial \sigma_0}{\partial \Theta} + \frac{v}{\sigma^2} \frac{\partial \sigma}{\partial \Theta}\right) d\Theta,$$

wobei Θ die absolute Temperatur bezeichnet. Deshalb hat man:

$$(30) \quad \begin{cases} dL = \left[p_0 \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma} + \frac{\sigma_0 v}{\sigma^2} \frac{\partial \sigma}{\partial v} \right) + q \right] dv \\ \quad + p_0 \sigma_0 \left(\frac{v_0}{\sigma_0^2} \frac{\partial \sigma_0}{\partial \Theta} + \frac{v}{\sigma^2} \frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} \right) d\Theta, \end{cases}$$

woraus man ersieht, dass die thermodynamische Aufgabe in Bezug auf das betrachtete aus Lösung und reinem Lösungsmittel zusammengesetzte System nach der Formel (24) gelöst werden muss, und dass die Verdünnungswärme ermittelt wird, nachdem man die Function h gefunden hat. Nach den Formeln (25) und (30) erhält man aber:

$$(31) \quad \begin{cases} h = A\Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \left[p_0 \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma} + \frac{\sigma_0 v}{\sigma^2} \frac{\partial \sigma}{\partial v} \right) + q \right] \\ \quad - A\Theta \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{v_0}{\sigma_0^2} \frac{\partial \sigma_0}{\partial \Theta} + \frac{v}{\sigma^2} \frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} \right) p_0 \sigma_0, \end{cases}$$

oder

$$(32) \quad \left\{ h = A\Theta \left\{ p_0 \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma} \right) + \frac{\partial q}{\partial \Theta} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{p_0 \sigma_0}{\sigma} \left[\frac{\partial \log \frac{\sigma_0}{\sigma}}{\partial \Theta} + v \frac{\partial \log \sigma}{\partial v} \left(1 + \frac{\partial \log \sigma_0}{\partial \Theta} \right) \right] \right\} \right\}.$$

Bringt man nun dQ in die Form:

$$dQ = r dm,$$

wobei $d\Theta = 0$, so drückt r die Verdünnungswärme aus und ist

$$(33) \quad r = h \frac{\partial v}{\partial m}.$$

Die Formel (32) lässt sich wesentlich vereinfachen, indem man

$$(34) \quad \sigma = \sigma_0 (1 + \beta \zeta)$$

voraussetzt, wobei

$$(35) \quad \zeta = \frac{\alpha}{m}$$

und α die unveränderliche Quantität des gelösten Stoffes im Raume v bezeichnet; dabei ist β als eine kleine, von der Temperatur unabhängige Grösse erster Ordnung zu betrachten. Da nun aus (34) zuerst

$$\frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) = 0$$

folgt, so wird die Formel (32):

$$(36) \quad h = A \Theta \frac{\partial q}{\partial \Theta} + A \Theta \frac{\sigma_0}{\sigma} p_0 v \frac{\partial \log \sigma}{\partial v} \left(1 + \frac{\partial \log \sigma_0}{\partial \Theta} \right).$$

Man erhält weiter:

$$(37) \quad \frac{\partial \sigma}{\partial v} = \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial v} = - \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} \frac{\zeta}{m} \frac{\partial m}{\partial v} = - \beta \sigma_0 \frac{\zeta}{m} \frac{\partial m}{\partial v},$$

und, da bei $d\Theta = 0$

$$(38) \quad dv = \sigma \frac{\partial m}{\partial v} dv + m \frac{\partial \sigma}{\partial v} dv,$$

woraus nach (37)

$$(39) \quad 1 = \sigma \frac{\partial m}{\partial v} + \frac{v}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial v} = \sigma \frac{\partial m}{\partial v} - \sigma_0 \beta \zeta \frac{\partial m}{\partial v}$$

folgt, so erhält man:

$$(40) \quad \frac{\partial m}{\partial v} = \frac{1}{\sigma - \sigma_0 \beta \zeta} = \frac{1}{\sigma_0},$$

$$(41) \quad \frac{\partial \sigma}{\partial v} = - \frac{\beta \zeta}{m} = - \frac{\beta \zeta}{v} \sigma_0;$$

infolge dessen wird die Formel (36), indem man $\partial \sigma_0 / \partial \Theta$ auch als eine kleine Grösse erster Ordnung betrachtet und die Grössen zweiter Ordnung vernachlässigt:

$$(43) \quad \begin{cases} h = A \Theta \left(\frac{\partial q}{\partial \Theta} - p_0 \beta \zeta \right) \\ r = h \sigma_0 = A \Theta \left(\frac{\partial q}{\partial \Theta} - p_0 \beta \zeta \right) \sigma_0. \end{cases}$$

Die Wärmecapacität C des betrachteten Systems wird durch die Gleichung (25) bestimmt, welche nach (43) die Form

$$(44) \quad \frac{\partial C}{\partial v} = A \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{\partial q}{\partial \Theta} - p_0 \beta \zeta \right)$$

annimmt. Da aber die Abhängigkeit des osmotischen Druckes q von der Temperatur Θ und vom Volumen v der Lösung, bei unveränderlicher Menge des gelösten Stoffes, sich in der Form

$$q v = R_1 \Theta$$

ausdrücken lässt, so folgt:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Theta^2} = 0,$$

und da

$$\zeta = \frac{a}{m} = \frac{a \sigma}{v},$$

so erhält man:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \Theta} = \frac{a}{v} \frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} = \frac{\zeta}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \Theta},$$

infolge dessen ergibt sich aus (44):

$$(45) \quad \frac{\partial C}{\partial v} = - A \Theta p_0 \beta \frac{\zeta}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \Theta},$$

oder, indem man $\partial \sigma / \partial \Theta$ als eine Grösse von derselben Ordnung wie β betrachtet und die Grössen zweiter Ordnung vernachlässigt:

$$\frac{\partial C}{\partial v} = 0,$$

woraus folgt, dass die Wärmecapacität C von der Vertheilung des Lösungsmittels zwischen den Räumen v_0 und v unabhängig ist.

IV. Die Lösungswärme des durch eine Flüssigkeit absorbirten Gases.

Man stelle sich einen unveränderlichen Rauminhalt v vor, wovon der eine Theil v_1 mit einer Flüssigkeit vom specifischen Volumen σ gefüllt ist und der andere Theil v_2 den aus der Flüssigkeit gebildeten Dampf vom specifischen Volumen s enthält. Dem Dampfe ist eine Quantität Gas, unter dem Druck p' , beigemischt. Die Spannkraft des in der Flüssigkeit aufgelösten

Gases ist dabei gleich $\alpha p'$, wobei α den von der Temperatur und vom Druck unabhängigen Absorptionscoefficienten bezeichnet.¹⁾ Eine nur für das Gas durchdringliche Membrane trennt das Volumen v_2 von einem anderen, mit dem reinen Gas unter dem Druck p' , gefüllten Volumen w . Ein Kolben, mittelst dessen das Volumen w geändert werden kann, drückt das Gas durch die erwähnte halbdurchdringliche Membran in den Raum v_2 hinein, und ändert dadurch die Vertheilung des Gases zwischen den Räumen v_1 und v_2 . Es ist nun einleuchtend, dass der thermodynamische Zustand des betrachteten Systems durch die Temperatur Θ desselben und durch die Grösse des Volumens w vollständig bestimmt wird. Die gegen die äusseren Kräfte geleistete Arbeit lässt sich dabei in der Form ausdrücken:

$$(46) \quad dL = p' dw$$

und die entsprechende thermodynamische Aufgabe wird auf die Ermittlung der Coefficienten l und c als Functionen von Θ und w im Ausdruck

$$dQ = c d\Theta + l dw$$

zurückgeführt, wobei nach (22):

$$(47) \quad l = A \Theta \frac{\partial p'}{\partial \Theta}, \quad \frac{\partial c}{\partial w} = A \Theta \frac{\partial^2 p'}{\partial \Theta^2}$$

und die Lösungswärme ergibt sich gleich

$$(48) \quad r = l \frac{\partial w}{\partial m_1},$$

wobei m_1 die Menge des in der Flüssigkeit aufgelösten Gases bezeichnet. Der Differentialcoefficient $\partial p' / \partial \Theta$ lässt sich aus der Gleichung

$$(49) \quad (\alpha v_1 + v_2 + w) p' = R' \Theta$$

berechnen, indem man berücksichtigt, dass

$$(50) \quad \frac{v_1}{\sigma} + \frac{v_2}{s} = M, \quad v_1 + v_2 = v,$$

wobei M und v im voraus gegebene unveränderliche Grössen bezeichnen. Man erhält auf diese Weise:

1) Die Annahme der erwähnten Unabhängigkeit hat keine wesentliche Bedeutung für die nachfolgenden Betrachtungen, vereinfacht aber bedeutend die Rechnung.

$$(51) \quad \alpha \frac{Ms - v}{s - \sigma} \sigma + \frac{v - M\sigma}{s - \sigma} s + w = \frac{R' \Theta}{p'},$$

woraus folgt, indem man die Aenderung von σ vernachlässigt:

$$(52) \quad \frac{R' \Theta}{p'^2} \frac{\partial p'}{\partial \Theta} = \frac{R'}{p'} + \frac{(v - M\sigma)(1 - \alpha)}{(s - \sigma)^2} \sigma \frac{\partial s}{\partial \Theta},$$

oder, indem man die linke Seite von (51) mit V bezeichnet:

$$(53) \quad \frac{\partial p'}{\partial \Theta} = \frac{R'}{V} + \frac{R' \Theta}{V^2} \frac{(v - M\sigma)(1 - \alpha)}{(s - \sigma)^2} \sigma \frac{\partial s}{\partial \Theta}$$

und somit ist $\partial p' / \partial \Theta$ als Function von Θ , w , s und $\partial s / \partial \Theta$ dargestellt. Was nun die Grösse s betrifft, so unterscheidet sich dieselbe von der Grösse s_0 des specifischen Volumens, welches dem Dampfe reiner Flüssigkeit bei derselben Temperatur eigen ist, weil, infolge des an der Trennungsoberfläche zustandekommenden und in der Flüssigkeit nach innen gerichteten Druckes $p'(1 - \alpha)$, die Spannkraft des Dampfes von p_0 bis auf p vergrößert, dagegen das specifische Volumen von s_0 bis auf s verkleinert wird. Es bleibt aber dabei

$$(54) \quad p s = p_0 s_0 = R \Theta.$$

Die Beziehung zwischen p und p_0 wird durch die Formel (6) gegeben, wobei $q = p'(1 - \alpha)$ zu setzen und die Grösse von $1/k$ zu vernachlässigen ist. Man hat nämlich:

$$(55) \quad \frac{R \Theta}{\sigma} \log \frac{p}{p_0} - (p - p_0) = p'(1 - \alpha),$$

oder auch nach (54):

$$(56) \quad \frac{R \Theta}{\sigma} \log \frac{s_0}{s} - \frac{R \Theta}{s_0 s} (s_0 - s) = p'(1 - \alpha),$$

woraus folgt:

$$(56) \quad \frac{\partial p'}{\partial \Theta} (1 - \alpha) = \frac{p'}{\Theta} (1 - \alpha) + R \Theta \left(\frac{s_0 - \sigma}{s^2 \Theta} \frac{\partial s_0}{\partial \Theta} - \frac{s - \sigma}{s^2 \sigma} \frac{\partial s}{\partial \Theta} \right).$$

Eliminirt man $\partial s / \partial \Theta$ aus den beiden Gleichungen (57) und (52), so erhält man:

$$(58) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial p'}{\partial \Theta} \left(R \Theta \frac{s - \sigma}{s^2 \sigma} + (1 - \alpha)^2 \frac{p'^2}{R' \Theta} \frac{v - M\sigma}{(s - \sigma)^2} \sigma \right) \\ & = R p' \frac{s - \sigma}{s^2 \sigma} + \frac{p'^3}{R' \Theta^2} (1 - \alpha)^2 \frac{v - M\sigma}{(s - \sigma)^2} \sigma \\ & + \frac{R p'^2}{R'} (1 - \alpha) \frac{v - M\sigma}{(s - \sigma) s_0^2} \frac{\partial s_0}{\partial \Theta}, \end{aligned} \right.$$

woraus noch die Grösse s mittels der transcendenten Gleichung (56) zu eliminiren ist.

Was nun die Berechnung von $\partial w / \partial m_1$ betrifft, so kann dieselbe auf folgende Weise zu Stande gebracht werden. Bezeichnet man mit M' die Gasmenge im Raume $v_1 + v_2 + w$, mit m_1 und mit m_2 dieselben in den Räumen v_1 und v_2 und berücksichtigt man, dass die Gasdichtigkeiten in v_2 und w einander gleich bleiben, so findet man:

$$(59) \quad w = [M' - (m_1 + m_2)] \frac{v_2}{m_2},$$

oder da

$$\frac{v_2}{m_2} = \frac{v - v_2}{m_1} \alpha,$$

so folgt

$$(60) \quad w = \frac{M' (v - v_2) \alpha}{m_1} - \alpha v - v_2 (1 - \alpha)$$

und

$$(61) \quad \frac{\partial w}{\partial m_1} = - \frac{M' (v - v_2) \alpha}{m_1^2} - \left[\frac{\alpha M'}{m_1} + 1 - \alpha \right] \frac{\partial v_2}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial m_1},$$

wobei

$$(62) \quad m_1 = \frac{v_1 p' M'}{R' \Theta} = \frac{M s - v}{s - \sigma} \sigma \frac{p' M'}{R' \Theta},$$

$$(63) \quad v_2 = \frac{v - M \sigma}{s - \sigma} \sigma, \quad \frac{\partial v_2}{\partial w} = - \frac{v - M \sigma}{(s - \sigma)^2} \frac{\partial s}{\partial w}, \quad \frac{\partial s}{\partial w} = \frac{\partial s}{\partial p'} \frac{\partial p'}{\partial w},$$

und nach (56) und (57):

$$(64) \quad \frac{\partial s}{\partial p'} = - \frac{s}{p} \frac{\sigma}{s - \sigma} (1 - \alpha) = \frac{s^2}{R \Theta} \frac{\sigma}{s - \sigma} (1 - \alpha),$$

$$(65) \quad \frac{R' \Theta}{p'^2} \frac{\partial p'}{\partial \Theta} = (1 - \alpha) \frac{\sigma (v - M \sigma)}{(s - \sigma)^2} \frac{\partial s}{\partial w} - 1.$$

Die Elimination von p' aus den Gleichungen (62) bis (65) geschieht mit Hülfe der Gleichung (51) und die von s mit Hülfe der Gleichung (56).

Die Rechnung lässt sich bedeutend für den Fall vereinfachen, wo die Grösse von σ sehr klein gegen s_0 ist und somit s_0/s sich sehr wenig von Eins unterscheidet. Dann kann man der Gleichung (56) folgende Gestalt geben:

$$(66) \quad R \Theta \frac{s_0 - s}{s_0 s} = \frac{\sigma}{s_0 - \sigma} p' (1 - \alpha) = \frac{\sigma}{s_0} p' (1 - \alpha),$$

woraus folgt:

$$(67) \quad s = s_0 \left[1 - \frac{p'}{R \Theta} \sigma (1 - \alpha) \right],$$

$$(68) \quad \frac{\partial s}{\partial \Theta} = \frac{\partial s_0}{\partial \Theta} \left[1 - \frac{p'}{R \Theta} \sigma (1 - \alpha) \right],$$

indem man nur die Grössen erster Ordnung beibehält. Führt man die Werthe (67) und (68) in die Gleichung (53) ein, so ersieht man leicht, dass man im zweiten Glied der rechten Seite derselben nur einfach s_0 statt s und $\partial s_0 / \partial \Theta$ statt $\partial s / \partial \Theta$ zu schreiben hat; in das erste Glied ist dagegen statt s der Ausdruck (67) zu setzen. Auf dieselbe Weise geht die Gleichung (61) in die folgende über:

$$(70) \quad \frac{\partial w}{\partial m_1} = - \frac{M' \alpha v_1}{r_1^2 \left(\frac{p' M'}{R' \Theta} \right)^2} = - \frac{\alpha V^2}{M' v_1},$$

wobei noch s aus der Gleichung (67) in V und v_1 einzusetzen ist. Schliesslich erhält man:

$$(71) \quad r = - \frac{A R' \Theta \alpha}{M'} \left[\frac{(V s - \sigma)}{(M s - v) \sigma} = \frac{(v - M \sigma)(1 - \alpha)}{(M s - v)(s - \sigma)} \frac{\partial s_0}{\partial \Theta} \right].$$

V. Das Gesetz von Babo und die damit verbundenen Beziehungen.

Vernachlässigt man die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit und setzt man $k = \infty$ in der Formel (6), so erhält man:

$$(72) \quad p_0 s_0 \log \frac{p}{p_0} - \sigma (p - p_0) = \sigma q,$$

woraus man ersieht, dass $\log p/p_0$ eine Grösse von derselben Ordnung sein muss, wie σ/s_0 , falls nur $p + q$ nicht zu gross gegen p_0 ausfällt. Daraus schliesst man, dass wenn σ/s_0 klein genug ist, dann p/p_0 sehr wenig von Eins sich unterscheiden kann; infolge dessen kann man die Formel (72) durch eine angenäherte ersetzen:

$$(73) \quad p = p_0 + q \frac{\sigma}{s - \sigma},$$

wobei q positiv zu nehmen ist, wenn der Oberflächendruck in der Flüssigkeit nach innen gerichtet ist. Im Falle der Lösungen ist der Druck q durch einen von der Flüssigkeit nach aussen

gerichteten osmotischen Druck gegeben; ausserdem findet dabei die Beziehung:

$$(74) \quad q \sigma = \mu R'' \Theta$$

statt, wobei μ die Menge des gelösten Stoffs in einer Masseneinheit des Lösungsmittels bezeichnet. Deshalb geht die Formel (73) in die folgende über:

$$(75) \quad p = p_0 - \frac{\mu R'' \Theta}{s_0 - \sigma} = p_0 - \frac{\mu R'' \Theta}{s_0},$$

Da nun andererseits:

$$p s = p_0 s_0 = R \Theta,$$

so erhält man schliesslich

$$(76) \quad p = p_0 \left(1 - \frac{\mu R''}{R} \right),$$

woraus folgt, dass p/p_0 von der Temperatur unabhängig bleibt.

Die erwähnte Eigenschaft des Quotienten p/p_0 ist zuerst von Babo auf experimentellem Wege gefunden.¹⁾ Mit derselben Eigenschaft steht ein anderer angenäherter Satz in Verbindung, welcher sich auf die Dichtigkeit des Lösungsmittels und auf die Dampfspannung über der Lösung bezieht. Um zum erwähnten Satz zu kommen, betrachten wir den nachfolgenden isothermischen Kreisprocess.

1. Eine Quantität dm von einem Lösungsmittel, dessen specifisches Volumen σ_0 ist, tritt in eine Lösung hinein, worin das specifische Volumen desselben Lösungsmittels einen anderen Werth σ hat. Die innere Energie des betrachteten thermodynamischen Systems ändert sich dabei um dU_1 , sodass

$$(77) \quad dU_1 = \frac{dQ_1}{A} - dL_1.$$

Man ersieht aber aus (43), dass

$$(78) \quad dQ_1 = A\Theta \left(\frac{\partial q}{\partial \Theta} - p_0 \beta \zeta \right) \sigma_0 dm = A(q - \Theta p_0 \beta \zeta) \sigma dm,$$

weil

$$qv = R_1 \Theta.$$

Da aber nach (30) und (42) annähernd

$$(79) \quad dL_1 = q dv = q \sigma_0 dm,$$

so erhält man schliesslich

$$(80) \quad dU_1 = -p_0 \Theta \beta \zeta \sigma_0 dm.$$

1) Kirchhoff's Gesammelte Abhandlg. II, p. 476. 1882.

2. Aus der Lösung wird dieselbe Quantität dm von Dampf, unter dem Druck p und beim specifischen Volumen s , gebildet. Dabei ändert sich die Energie um

$$(81) \quad dU_2 = \Theta \frac{\partial p}{\partial \Theta} (s - \sigma) dm - (s - \sigma) p dm.$$

3. Die Einwirkung des osmotischen Druckes wird mittels einer undurchdringlichen Membran beseitigt, und eine Menge dm des Dampfes wird durch Zusammendrücken von der Spannung p auf die dem reinen Lösungsmittel entsprechende Spannung p_0 und auf das specifische Volumen s_0 herabgeführt. Nimmt man an, dass das isothermische Zusammendrücken des Dampfes nach dem Mariotte'schen Gesetz von statten geht, so muss dabei die Energieänderung

$$(82) \quad dU_3 = 0$$

sein.

4. Die erhaltene Dampfmenge dm wird in reine Flüssigkeit vom specifischen Volumen σ_0 unter dem Druck p_0 verwandelt. Dabei ist

$$(83) \quad dU_4 = - \Theta \frac{\partial p_0}{\partial \Theta} (s_0 - \sigma_0) + p_0 (s_0 - \sigma_0) dm,$$

und das System ist in seinen anfänglichen Zustand zurückgekommen. Da aber

$$dU_1 + dU_2 + dU_3 + dU_4 = 0$$

sein muss, so erhält man:

$$(84) \quad \begin{cases} dU_1 + \left[\frac{\partial p}{\partial \Theta} (s - \sigma) - \frac{\partial p_0}{\partial \Theta} (s_0 - \sigma_0) \right] dm \\ + [p_0 (s_0 - \sigma_0) - p (s - \sigma)] dm = 0. \end{cases}$$

Findet aber das Gesetz von Babo statt, so ist

$$\frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{p}{p_0} \right) = 0, \text{ oder } \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial \Theta} = \frac{1}{p_0} \frac{\partial p_0}{\partial \Theta}, \text{ oder } s \frac{\partial p}{\partial \Theta} = s_0 \frac{\partial p_0}{\partial \Theta},$$

und die Gleichung (84) nimmt deshalb und nach (80) folgende Form an:

$$(85) \quad (p\sigma - p_0\sigma_0) \left(\frac{\Theta}{p_0} \frac{\partial p_0}{\partial \Theta} - 1 \right) = p_0 \Theta \beta \zeta \sigma_0,$$

woraus folgt, dass, wenn die Verdünnung ohne Aenderung der inneren Energie zu Stande kommt, d. h. wenn $dU_1 = 0$, oder

wenn man das Product $p_0 \Theta \sigma_0 \beta \zeta$, wegen der Kleinheit von β und ζ , vernachlässigen darf,

$$(86) \quad \frac{p}{p_0} = \frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{s_0}{s}$$

sein muss, weil der Ausdruck

$$\frac{\Theta}{p_0} \frac{\partial p_0}{\partial \Theta} - 1$$

bekanntlich nicht gleich Null werden kann.

Die Zulässigkeit der Beziehung (86) wurde vor kurzem von Hrn. Michajlenko durch Vergleichung mit experimentell gefundenen Zahlenwerthen bestätigt, worüber der genannte Forscher auf der X. Versammlung der russischen Naturforscher berichtete.

Kiew, October 1898.

(Eingegangen 20. November 1898.)