**5. Das Gesetz der Partialdichtigkeitsänderung
eines Lösungsmittels mit der Concentration der
Lösung;
von N. Schiller.¹⁾**

Im vorliegenden werden diejenigen Eigenschaften flüssiger Lösungen untersucht, die sich aus der thermodynamischen Regel ableiten lassen, dergemäss die von einem thermodynamischen System nach aussen geleistete Arbeit bei constanter Temperatur als vollständiges Differential der entsprechenden unabhängigen Variablen dargestellt werden kann.

Ein zu erwähntem Zweck passendes thermodynamisches System kann man sich auf folgende Weise versinnlichen. Man stelle sich zwei Volumenräume v und v' vor, die mittels einer halbdurchdringlichen Membran voneinander getrennt und mittels zwei beweglicher Kolben K und K' von aussen abgeschlossen sind (vgl. die nachstehende Figur). Der Raum v enthält ein

reines Lösungsmittel; im Raume v' befindet sich eine Lösung. Die Membran aa lässt nur das Lösungsmittel durch, und durch passende Verschiebungen der beiden beweglichen Kolben kann die Concentration der Lösung beliebig geändert werden. Ausserdem können die an den beiden Kolben angebrachten äusseren Druckkräfte die Flüssigkeiten in den Volumenräumen v und v' beliebig elastisch zusammendrücken. Wirkt ein Druck π auf jede Flächeneinheit des Kolbens K , so muss der grössere

1) Derselbe Gegenstand wurde schon vom Verfasser in den §§ 1 und 4 seiner Abhandlung „Zur Thermodynamik ungesättigter Lösungen“ (Archives Néerlandaises (2) 4. p. 497. 1901) zum Teil behandelt. Die dort besprochenen Resultate werden an dieser Stelle noch weiter bearbeitet.

Druck $\pi + q$ auf jede Flächeneinheit des anderen Kolbens K' wirken, damit das Gleichgewicht erhalten werde, wobei q den der gegebenen Lösung entsprechenden osmotischen Druck bezeichnet. Den Druck π darf aber die Spannung des aus dem reinen Lösungsmittel sich zu entwickelnden Dampfes nicht übertreffen.

Ändern sich die Volumengrößen v und v' um dv und dv' , so wird gegen die äusseren Kräfte die Arbeit

$$(1) \quad dL = \pi dv + (\pi + q) dv'$$

geleistet, wobei die Zuwächse dv und dv' unabhängig voneinander bleiben. Bezeichnet man durch m die Massenmenge des reinen Lösungsmittels im Raume v und betrachtet man v und v' als Functionen von zwei anderen unabhängigen Variablen m und π und von der absoluten Temperatur θ , so kommt man zum folgenden Ausdruck für dL :

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} dL &= \left[\pi \frac{\partial v}{\partial m} + (\pi + q) \frac{\partial v'}{\partial m} \right] dm \\ &+ \left[\pi \frac{\partial v}{\partial \pi} + (\pi + q) \frac{\partial v'}{\partial \pi} \right] d\pi \\ &+ \left[\pi \frac{\partial v}{\partial \theta} + (\pi + q) \frac{\partial v'}{\partial \theta} \right] d\theta \end{aligned} \right.$$

und da für den Fall, wo $d\theta = 0$ ist, der Ausdruck (2) ein vollständiges Differential darstellen muss, so ist:

$$(3) \quad \frac{\partial}{\partial \pi} \left[\pi \frac{\partial v}{\partial m} + (\pi + q) \frac{\partial v'}{\partial m} \right] = \frac{\partial}{\partial m} \left[\pi \frac{\partial v}{\partial \pi} + (\pi + q) \frac{\partial v'}{\partial \pi} \right],$$

woraus folgt:

$$(4) \quad \frac{\partial v}{\partial m} + \left(1 + \frac{\partial q}{\partial \pi} \right) \frac{\partial v'}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial m} \frac{\partial v'}{\partial \pi}.$$

Man bezeichne durch σ das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels unter dem Druck π , durch σ' das partielle spezifische Volumen desselben Lösungsmittels, während es als Bestandteil der Lösung unter dem Druck $\pi + q$ auftritt, durch s' das partielle spezifische Volumen des in der Lösung aufgelösten Stoffs, durch μ' die unverändert bleibende Massenmenge des letzteren, durch m' die Massenmenge des im Raume v' sich befindenden Lösungsmittels, durch ζ die Concentration der Lösung. Dann hat man:

$$(5) \quad v = m \sigma, \quad v' = m' \sigma' = \mu' s',$$

$$(6) \quad \zeta = \frac{\mu'}{m'} = \frac{\sigma'}{s'}, \quad q = q(s' \theta),$$

$$(7) \quad dm + dm' = 0, \quad d\mu' = 0, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial m} = - \frac{\partial \zeta}{\partial m'} = - \frac{\zeta}{m'}$$

und ausserdem:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial q}{\partial \pi} = \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial s'}{\partial \pi}, \quad \frac{\partial q}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial s'}{\partial m}, \\ \frac{\partial v'}{\partial m} = \mu' \frac{\partial s'}{\partial m}, \quad \frac{\partial v'}{\partial \pi} = \mu' \frac{\partial s'}{\partial \pi}, \end{array} \right.$$

woraus folgt:

$$(9) \quad \frac{\partial q}{\partial \pi} \frac{\partial v'}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial m} \frac{\partial v'}{\partial \pi},$$

sodass die Bedingung (4) in

$$(10) \quad \frac{\partial v}{\partial m} + \frac{\partial v'}{\partial m} = 0$$

sich verwandelt. *Es bleibt also bei der betrachteten Aenderung das Gesamtvolumen $v + v'$ unverändert.* Beachtet man nun, dass

$$(11) \quad \frac{\partial v}{\partial m} = \sigma, \quad \frac{\partial v'}{\partial m} = \frac{\partial}{\partial m} (m' \sigma') = -\sigma' + \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta},$$

so verwandelt man die Gleichung (10) in

$$(12) \quad \sigma - \sigma' + \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta} = 0,$$

woraus folgt:

$$(13) \quad \sigma' = \sigma (1 + \lambda \zeta),$$

unabhängig davon, nach welchem Gesetze die Flüssigkeiten sich elastisch zusammendrücken lassen und welche Beziehung zwischen q und s' etwa bestehen möge. Es ist aber zu beachten, dass λ für verschiedene Werte von π und θ auch verschieden ausfallen kann.

Bezeichnet man durch k und k' beziehungsweise die Elasticitätscoefficienten des reinen Lösungsmittels und der Lösung und setzt man voraus, dass

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} v = m \sigma = v_0 \left(1 - \frac{\pi - p_0}{k} \right), \\ v' = m' \sigma' = \mu' s' = v_0' \left(1 - \frac{\pi + q - p_0}{k'} \right), \end{array} \right.$$

wobei

$$v_0 = m \sigma_0, \quad v_0' = \mu' s_0' = m' \sigma_0',$$

so erhält man, indem man nur die ersten Potenzen von $1/k$ und $1/k'$ beibehält:

$$(15) \quad \begin{cases} \frac{\partial \sigma}{\partial \pi} = -\frac{\sigma_0}{k}, & \frac{\partial \sigma'}{\partial \pi} = -\frac{\sigma'_0}{k'} \left(1 + \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial s'}{\partial \pi} \right) = -\frac{\sigma'_0}{k'}, \\ \frac{\partial s'}{\partial \pi} = -\frac{s'_0}{k'} \left(1 + \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial s'}{\partial \pi} \right) = -\frac{s'_0}{k'}. \end{cases}$$

Differenziert man die Gleichung (12) nach π , so ergibt sich infolge der Formeln (15):

$$(16) \quad -\frac{\sigma_0}{k} + \frac{\sigma'_0}{k'} - \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\sigma'_0}{k'} \right) = 0,$$

woraus folgt:

$$(17) \quad \frac{\sigma'_0}{k'} = \frac{\sigma_0}{k} (1 + \varrho \zeta),$$

wobei ϱ unabhängig von ζ und von π bleibt

Man kommt weiter zur Beziehung zwischen λ und π , indem man die Gleichung (13) nach π differenziert und die Formeln (14) bis (17) berücksichtigt. Man erhält auf diese Weise:

$$-\frac{\sigma'_0}{k'} = \sigma \zeta \frac{\partial \lambda}{\partial \pi} - \frac{\sigma_0}{k} (1 + \lambda \zeta)$$

und nach dem nochmaligen Differenzieren nach ζ :

$$-\frac{\sigma_0}{k} \varrho = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - p_0}{k} \right) \frac{\partial \lambda}{\partial \pi} - \frac{\sigma_0}{k} \lambda,$$

woraus folgt:

$$(18) \quad \lambda - \varrho = \frac{\text{Const.}}{1 - \frac{\pi - p_0}{k}}.$$

Bezeichnet man durch λ_0 den Wert von λ für den Fall, wo $\pi = p_0$, so kann man (18) in der Form schreiben:

$$(19) \quad \lambda - \varrho = \frac{\lambda_0 - \varrho}{1 - \frac{\pi - p_0}{k}},$$

und man erhält schliesslich:

$$(20) \quad \lambda = \frac{\lambda_0 - \frac{\pi - p_0}{k} \varrho}{1 - \frac{\pi - p_0}{k}} = \lambda_0 + (\lambda_0 - \varrho) \frac{\pi - p_0}{k},$$

sodass die Formel (13) sich folgenderweise schreiben lässt:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} \sigma'_{\pi+q} &= \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - p_0}{k} \right) \left(1 + \frac{\lambda_0 - \frac{\pi - p_0}{k} \varrho}{1 - \frac{\pi - p_0}{k}} \zeta \right), \\ &= \sigma_0 (1 + \lambda_0 \zeta) - \frac{\sigma_0}{k} (\pi - p_0) (1 + \varrho \zeta). \end{aligned} \right.$$

Bezeichnet man durch σ'_π und $\sigma_{\pi-q}$ die den Drucken π und $\pi - q$ entsprechenden Werte von σ' und σ , so muss man nach der Formel (13)

$$(22) \quad \sigma'_\pi = \sigma_{\pi-q} (1 + \lambda_{\pi-q} \zeta)$$

haben, wobei der Formel (21) gemäss

$$\lambda_{\pi-q} = \frac{\lambda_0 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \varrho}{1 - \frac{\pi - q - p_0}{k}}.$$

Demzufolge hat man:

$$(23) \quad \sigma'_\pi = \sigma_0 (1 + \lambda_0 \zeta) - \frac{\sigma_0}{k} (\pi - q - p_0) (1 + \varrho \zeta).$$

Nun wollen wir den Fall ins Auge fassen, wo zwei Flüssigkeiten ineinander aufgelöst werden können und zwar so, dass die beiden Bestandteile der dadurch entstandenen Lösung entweder in allen beliebigen Massenverhältnissen sich miteinander vermischen oder dass sie bei einer gewissen Concentration die gesättigte Lösung bilden können. Es sei also vorausgesetzt, dass der in obigen Rechnungen durch die Grössen s' und μ' charakterisirte Bestandteil in reinem Zustand als Flüssigkeit vom specifischen Volumen s unter dem Druck π auftreten kann. Das umkehrbare Eindringen der Flüssigkeit s in die Lösung kann man sich auf dieselbe Weise versinnlichen, wie das oben schon besprochene Eindringen der Flüssigkeit σ . Der Volumenraum v sei mit der Menge μ der Flüssigkeit s gefüllt; die unbewegliche Membran aa sei nur für diese Flüssigkeit durchdringlich, und der Volumenraum v' sei wie früher mit der Mischung aus den beiden Flüssigkeiten s' und σ' gefüllt. Wirkt nun ein Druck π auf jede Flächeneinheit des den Raum v abschliessenden Kolbens K , so muss der Druck $\pi + q_1$

auf jede Flächeneinheit des den Raum v' abschliessenden Kolbens K' angebracht werden, damit das ganze System Gleichgewicht halte, wobei q_1 den osmotischen Druck bezeichnet, den die im Bestandteil s' aufgelöste Flüssigkeit σ' ausübt. Berechnet man nun die bei den unendlich kleinen Aenderungen von v und von v' nach aussen geleistete Arbeit, wählt man π und μ für unabhängige Variablen, so kommt man leicht zu der der Bedingung (4) ähnlichen Gleichung:

$$(24) \quad \frac{\partial v}{\partial \mu} + \left(1 + \frac{\partial q_1}{\partial \pi}\right) \frac{\partial v'}{\partial \mu} = \frac{\partial q_1}{\partial \mu} \frac{\partial v'}{\partial \pi},$$

woraus folgt, wie früher:

$$(25) \quad \frac{\partial v}{\partial \mu} + \frac{\partial v'}{\partial \mu} = 0.$$

Da aber

$$s' = s'_0 - \frac{s'_0}{k'}(\pi - p_0),$$

$$(26) \quad \frac{\partial v}{\partial \mu} = s \quad \text{und} \quad \frac{\partial v'}{\partial \mu} = -s' + \zeta_1 \frac{\partial s'}{\partial \zeta_1},$$

wobei

$$\zeta_1 = \frac{m'}{\mu'} = \frac{s'}{\sigma'} = \frac{s'_0}{\sigma'_0} = \frac{1}{\zeta},$$

so erhält man aus der Gleichung (25) den dem (13) ähnlichen Ausdruck:

$$(27) \quad s' = s(1 + l\zeta_1) = \frac{s}{\zeta}(\zeta + l),$$

wobei l nur von π und θ abhängt. Ausserdem erhält man, wie in der Formel (17):

$$(28) \quad \frac{s'_0}{k'} = \frac{s_0}{k_1}(1 + r\zeta_1) = \frac{s_0}{\zeta k_1}(\zeta + r),$$

wobei k_1 den Elasticitätscoefficienten der Flüssigkeit s bezeichnet und r nur von θ abhängt. Bezeichnet man schliesslich durch l_0 den dem Fall $\pi = p_0$ entsprechenden Wert von l , so hat man, wie in (20):

$$(29) \quad l = \frac{l_0 - \frac{\pi - p_0}{k_1} r}{1 - \frac{\pi - p_0}{k_1}} = l_0 + (l_0 - r) \frac{\pi - p_0}{k_1}.$$

Demzufolge kommt man zu den folgenden Formeln, die den Ausdrücken (21) und (23) entsprechen:

$$(30) \quad \begin{cases} s'_{\pi+q} = s_0(1 + l_0 \zeta_1) - \frac{s_0}{k_1}(\pi - p_0)(1 + r \zeta_1), \\ s'_{\pi} = s_0(1 + l_0 \zeta_1) - \frac{s_0}{k_1}(\pi - q_1 - p_0)(1 + r \zeta_1). \end{cases}$$

Vergleicht man nun die beiden Ausdrücke (28) und (17), so findet man:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k} \frac{\sigma_0}{\sigma'_0} (1 + \varrho \zeta) = \frac{1}{k_1} \frac{s_0}{\zeta s'_0} (\zeta + r),$$

woraus man erhält, indem man die Beziehung $\zeta s'_0 = \sigma_0$ beachtet:

$$(31) \quad \frac{\sigma'_0}{k'} = \frac{\sigma_0}{k} (1 + \varrho \zeta) = \frac{s_0}{k_1} (\zeta + r),$$

woraus man schliesst, dass

$$(31') \quad \varrho = \frac{s_0}{\sigma_0} \frac{k}{k_1} = \frac{1}{r}$$

und ausserdem:

$$(32) \quad \frac{\sigma'_0}{k'} = \frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} \zeta, \quad \frac{s'_0}{k'} = \frac{s_0}{k_1} + \frac{\sigma_0}{k} \frac{1}{\zeta}.$$

Vergleicht man weiter die durch die Formel (30) und (23) ausgedrückten Werte von s'_{π} und σ'_{π} miteinander, indem man die Formeln (31), (31') und die Bedingung $\zeta s'_{\pi} = \sigma'_{\pi}$ berücksichtigt, so erhält man:

$$(33) \quad \begin{cases} s_0(\zeta + l_0) - \frac{s_0}{k_1}(\pi - q_1 - p_0)(\zeta + r) \\ = \sigma_0(1 + \lambda_0 \zeta) - \frac{\sigma_0}{k}(\pi - q - p_0)(1 + \varrho \zeta) \end{cases}$$

und folglich:

$$(34) \quad \sigma_0(1 + \lambda_0 \zeta) - s_0(\zeta + l_0) = (q_1 - q) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} \zeta \right).$$

Mit Hülfe der eben abgeleiteten Gleichung (34) lassen sich die Constanten λ_0 und l_0 durch die spezifischen Volumina σ_0 und s_0 und durch die Maximalwerte von q_1 und q bestimmen. Man betrachte nämlich die Flüssigkeit s als Lösungsmittel und fasse den Fall ins Auge, wo dieselbe durch das Lösungsmittel σ unendlich verdünnt werden kann. In diesem Falle werden die Grössen ζ und q gleich Null. Was aber den

osmotischen Druck q_1 betrifft, so nimmt dann derselbe seinen Maximalwert Q_1 an. Setzt man also in der Gleichung (34)

$$\zeta = 0, \quad q = 0, \quad q_1 = Q_1,$$

so erhält man:

$$(35) \quad l_0 = \frac{\sigma_0}{s_0} \left(1 - \frac{Q_1}{k} \right).$$

Es sei nun Z der dem Sättigungszustand entsprechende Wert der Concentration ζ ; Q sei der entsprechende Wert des osmotischen Druckes q . Dann ist q_1 für diesen Fall gleich Null zu setzen. Setzt man also in der Gleichung (34)

$$\zeta = Z, \quad q = Q, \quad q_1 = 0,$$

und berücksichtigt man die Formel (35), so erhält man:

$$(36) \quad \lambda_0 = \frac{s_0}{\sigma_0} \left(1 - \frac{Q}{k_1} \right) - \frac{Q + Q_1}{k} \frac{1}{Z}.$$

Kann aber jede von den beiden Flüssigkeiten durch die andere unendlich verdünnt werden, d. h. vermischen sich die beiden Flüssigkeiten in allen beliebigen Massenverhältnissen miteinander, so ist $Z = \infty$ zu setzen, und die Formel (36) verwandelt sich in

$$(37) \quad \lambda_0 = \frac{s_0}{\sigma_0} \left(1 - \frac{Q}{k_1} \right).$$

Führt man die erhaltenen Werte (35) und (36) in die Gleichung (34) ein, so erhält man:

$$(38) \quad (q_1 - q) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} \zeta \right) = \frac{\sigma_0}{k} \left(Q - \frac{Q + Q_1}{Z} \zeta \right) - \frac{s_0}{k_1} Q \zeta.$$

Führt man schliesslich dieselben Werte und die Werte von q und r in die Gleichungen (23) und (30) ein, so erhält man folgende Gesetze für die Dichtigkeitsänderung der beiden flüssigen Bestandteile der Lösung:

$$(39) \quad \begin{cases} \sigma_{\pi'} = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi + Q - q - p_0}{k_1} \right) \zeta \\ \quad \quad \quad - \frac{\sigma_0}{k} \frac{Q_1 + Q}{Z} \zeta, \end{cases}$$

oder indem man (39) beachtet:

$$(39') \quad \sigma_{\pi'} = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) \zeta$$

und

$$(40) \quad s_{\pi'} = s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) + \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta},$$

oder, indem man (38) beachtet:

$$(40') \quad \left\{ \begin{aligned} s_{\pi}' &= s_0 \left(1 - \frac{\pi + Q - q - p_0}{k_1} \right) - \frac{\sigma_0}{k} \frac{Q_1 + Q}{Z} \\ &\quad + \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta}. \end{aligned} \right.$$

Es kann auch der Fall auftreten, wo die beiden Flüssigkeiten zwei miteinander unvermischbare gesättigte Lösungen bilden, die nebeneinander unter demselben Druck bestehen können und deren Concentrationen $Z_1 = \sigma_1'/s_1'$ und $Z_2 = \sigma_2'/s_2'$ verschieden sind. Dabei kann jede von den beiden Flüssigkeiten durch die andere auch unendlich verdünnt werden. Ist $Z_1 > Z_2$, so liegen die Werte von ζ zwischen den Grenzen

$$0 \text{ und } Z_2, \quad Z_1 \text{ und } \infty,$$

dementsprechend ändert sich die Grösse von q

$$\text{von } 0 \text{ bis auf } \bar{q} \text{ und von } \bar{q} \text{ bis auf } Q,$$

auch ändert sich die Grösse von q_1

$$\text{von } Q_1 \text{ bis auf } \bar{q}_1 \text{ und von } q_1 \text{ bis auf } 0,$$

σ' ändert sich

$$\text{von } \sigma_0 \text{ bis auf } \sigma_2' \text{ und von } \sigma_1' \text{ bis auf } \infty$$

und s' ändert sich

$$\text{von } \infty \text{ bis auf } s_2' \text{ und von } s_1' \text{ bis auf } s_0.$$

Vergrössert man zum Beispiel die Concentration einer wässerigen Lösung der Carbonsäure durch allmähliche Hinzuführung des reinen Lösungstoffs, so wächst die Concentration der Lösung zunächst bis auf eine gewisse Grösse Z_2 . Bei der weiteren Zuführung der Carbonsäure bleibt aber die Concentration der zuerst gebildeten Lösung unverändert und es scheidet sich allmählich aus der letzteren eine neue Lösung aus von der grösseren Concentration Z_1 , bis die sämtliche Menge ersterer Lösung in die Lösung grösserer Concentration sich verwandelt. Die noch weitere Zuführung der Carbonsäure hat nun die Vergrösserung der Concentration von Z_1 bis auf ∞ zur Folge. Da die beiden Concentrationen Z_1 und Z_2 ohne Einwirkung irgend einer äusseren Kraft nebeneinander unvermischt bestehen können, so muss der osmotische Druck $\bar{q}_1$

des Wassers in den beiden gesättigten Lösungen sowohl als auch der osmotische Druck $\bar{q}$ der Carbonsäure derselbe sein.

Setzt man die einander entsprechenden Werte

$$\zeta = 0, \quad q = 0, \quad q_1 = Q_1$$

in die Gleichung (34) ein, so erhält man:

$$(41) \quad \sigma_0 - s_0 l_0 = Q_1 \frac{\sigma_0}{k}.$$

Für die Grenzwerte aber

$$\zeta = Z_2, \quad q = \bar{q}, \quad q_1 = \bar{q}_1,$$

zu denen die Grössen ζ , q und q_1 von den erstgenannten Werten (41) durch stetige Aenderung gelangen, verwandelt sich die Gleichung (34) in

$$(42) \quad \sigma_0 (1 + \lambda_0 Z_2) - s_0 (Z_2 + l_0) = (\bar{q}_1 - \bar{q}) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} Z_2 \right).$$

Aus den beiden Gleichungen (41) und (42) berechnet man:

$$(43) \quad l_0 = \frac{\sigma_0}{s_0} \left(1 - \frac{Q_1}{k} \right),$$

$$(44) \quad \lambda_0 = \frac{s_0}{\sigma_0} \left(1 + \frac{\bar{q}_1 - \bar{q}}{k_1} \right) + \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{k} \frac{1}{Z_2}.$$

Demzufolge verwandelt sich die Gleichung (34) in

$$(45) \quad \begin{cases} (q_1 - q) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} \zeta \right) = \frac{\sigma_0}{k} Q_1 \\ \quad + \frac{\sigma_0}{k} \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{Z_2} \zeta + \frac{s_0}{k_1} (\bar{q}_1 - \bar{q}) \zeta. \end{cases}$$

Setzt man die Werte von l_0 und λ_0 , (43) und (44), in die Gleichungen (23) und (30) ein, so erhält man folgende Gesetze für die Dichtigkeitsänderung der beiden Bestandteile der betrachteten Lösung zwischen den oben erwähnten Grenzwerten der Concentration 0 und Z_2 :

$$(46) \quad \begin{cases} \sigma'_\pi = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi - q - (\bar{q}_1 - \bar{q}) - p_0}{k_1} \right) \zeta \\ \quad + \frac{\sigma_0}{k} \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{Z_2} \zeta, \end{cases}$$

oder, indem man (45) beachtet:

$$(46') \quad \sigma'_\pi = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) \zeta$$

und

$$(47) \quad s'_\pi = s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) + \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta},$$

oder, indem man (45) beachtet:

$$(47') \left\{ \begin{aligned} s'_\pi &= s_0 \left(1 - \frac{\pi - q - (\bar{q}_1 - \bar{q}) - p_0}{k_1} \right) + \frac{\sigma_0}{k} \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{Z_2} \\ &+ \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta}. \end{aligned} \right.$$

Zwischen den anderen durch die Werte $\zeta = Z$ und $\zeta = \infty$ charakterisirten Grenzen werden für die Formeln (30) und (23) schon andere Constanten λ'_0 und l'_0 geltend. Setzt man nämlich in der Gleichung (34):

$$\zeta = Z_1, \quad q = \bar{q}, \quad q_1 = \bar{q}_1,$$

so erhält man

$$(48) \quad \sigma_0 (1 + \lambda'_0 Z_1) - s_0 (Z_1 + l'_0) = (\bar{q}_1 - \bar{q}) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} Z_1 \right).$$

Setzt man weiter in derselben Gleichung

$$\zeta = \infty, \quad q = Q, \quad q_1 = 0,$$

so erhält man

$$(49) \quad \sigma_0 \lambda'_0 - s_0 = -Q \frac{s_0}{k_1}.$$

Aus den beiden Gleichungen (48) und (49) berechnet man

$$(50) \quad \lambda'_0 = \frac{s_0}{\sigma_0} \left(1 - \frac{Q}{k_1} \right),$$

$$(51) \quad l'_0 = \frac{\sigma_0}{s_0} \left(1 - \frac{\bar{q}_1 - \bar{q}}{k} \right) - \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} + Q}{k_1} Z_1,$$

und die Gleichung (34) verwandelt sich in

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} (q_1 - q) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} \zeta \right) &= \frac{\sigma_0}{k} (\bar{q}_1 - \bar{q}) \\ &+ \frac{s_0}{k_1} (\bar{q}_1 - \bar{q} + Q) Z_1 - \frac{s_0}{k_1} Q \zeta. \end{aligned} \right.$$

Führt man nun die oben erhaltenen Werte von λ'_0 und l'_0 statt λ_0 und l_0 in die Formeln (23) und (30) ein, so erhält man folgende Gesetze für die Dichtigkeitsänderung der beiden Bestandteile der betrachteten Lösung zwischen den den Werten $\zeta = \infty$ und $\zeta = Z_1$ entsprechenden Grenzen:

$$(53) \quad \sigma'_\pi = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi + Q - q - p_0}{k_1} \right) \zeta,$$

oder, indem man (52) beachtet:

$$(53') \left\{ \begin{aligned} \sigma'_\pi &= \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 + \bar{q}_1 - \bar{q} - p_0}{k} \right) - \frac{s_0}{k_1} (\bar{q}_1 - \bar{q} + Q) Z_1 \\ &+ s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) \zeta, \end{aligned} \right.$$

und

$$(54) \left\{ \begin{aligned} s'_\pi &= s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) + \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 + \bar{q}_1 - \bar{q} - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta} \\ &- \frac{s_0}{k_1} (\bar{q}_1 - \bar{q} + Q) \frac{Z_1}{\zeta}, \end{aligned} \right.$$

oder infolge der Formel (52):

$$(54') \quad s'_\pi = s_0 \left(1 - \frac{\pi + Q - q - p_0}{k_1} \right) + \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta}.$$

Kiew, März 1902.

(Eingegangen 8. April 1902.)