

**5. Zur kinetischen Theorie des osmotischen Druckes;
von Karl F. Herzfeld.**

Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes ist schon oft behandelt worden, besonders die Arbeiten von Lorentz¹⁾ und Jäger²⁾ haben die wichtigsten Punkte aufgeklärt. Doch ist die ganze Frage, wie ich glaube, noch komplizierter als es nach diesen Arbeiten scheinen möchte und daher eine eingehende Erörterung vielleicht nützlich. Die kinetische Theorie hat nämlich zwei Fragen zu beantworten:

1. Warum beträgt der osmotische Druck, d. h. der Überdruck, der auf eine Lösung ausgeübt werden muß, damit sie durch eine halbdurchlässige Membran hindurch mit dem reinen Lösungsmittel im Gleichgewicht steht, $\pi = \frac{RT}{V}$?

Diese Frage ist von Jäger ausführlich beantwortet. Dagegen soll hier besonders die zweite Frage besprochen werden, welche lautet:

2. Welches ist der Mechanismus, der das Lösungsmittel in die Lösung treibt, wenn beide unter gleichem Drucke stehen ?

§ 1. Der Druck in einer reinen Flüssigkeit.

Wir wollen zuerst im Anschluß an Jäger den thermischen Druck auf eine beliebige Fläche definieren; wir verstehen darunter jene Bewegungsgröße, welche von den Molekülen, die mit dieser Fläche zusammenstoßen, in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchgetragen wird. Ein Stoß eines Moleküles auf die Fläche tritt dann ein, wenn der Mittelpunkt

1) H. A. Lorentz, Arch. neerl. 25. S. 107. 1892; Ges. Abh. Leipzig 1904. S. 175 ff.

2) G. Jäger, Zeitschr. f. phys. Chem. 93. S. 257. 1919; Ann. d. Phys. 54. S. 463. 1914; vgl. ferner O. Stern, Zeitschr. f. phys. Chem. 81. S. 441. 1912.

des Moleküles eine um den Molekularhalbmesser von der gestoßenen Fläche abstehende Referenzfläche passiert. Wenn die Fläche keinerlei Kräfte auf die Moleküle ausübt, was wir vorderhand annehmen wollen, ist dieser thermische Druck die einzige Kraft, die die Fläche von der einen Seite her erfährt. Im Inneren der Flüssigkeit¹⁾ ist dieser thermische Druck überall gleich. Gegen die Oberfläche zu nimmt er ab. Infolge der van der Waalschen Kräfte ist ja die Flüssigkeit von einer Kapillarschicht umgeben, innerhalb deren die Dichte von dem Wert im Inneren zu dem Wert im Dampf abnimmt. Entsprechend nimmt auch der thermische Druck innerhalb der Kapillarschicht ab; wir wollen den thermischen Druck, der auf die Oberfläche ausgeübt wird, als thermischen Grenzdruck bezeichnen. Für die Art, wie sich der thermische Druck mit den Kräften, die auf die Flüssigkeit ausgeübt werden, ändert, gilt folgendes: Wir denken uns ein Volumelement dv von unendlich dünnen starren Wänden umschlossen. Dann seien die Kräfte in der x -Richtung auf die Flüssigkeit in diesem Volumelement $\rho X dv$. Die Kraft, die der thermische Druck in der x -Richtung auf die Oberfläche des Elementes ausübt, ist

$$+ \frac{\partial p}{\partial x} dv,$$

wie man ganz in der gleichen Weise sieht, in welcher die hydrodynamischen Grundgleichungen gewöhnlich abgeleitet werden.²⁾ Es gilt also für den thermischen Druck

$$(1) \quad + \frac{\partial p}{\partial x} = X \rho.$$

Diese Gleichung ist mit der gewöhnlichen hydrodynamischen Bewegungsgleichung identisch, nur bedeutet p hier den inneren thermischen Druck und nicht den hydrostatischen Druck. Es sei nun die van der Waalsche Kraft, durch welche eine unendlich große Schicht von der Dicke dr und der Dichte ρ_1 ein

1) Wir bezeichnen im folgenden alle Größen, die sich auf das Lösungsmittel beziehen, mit dem Index 1, die sich auf den gelösten Stoff beziehen mit dem Index 2. Ein Strich bedeutet das reine Lösungsmittel, zwei Striche die Lösung, i das Innere M die halbdurchlässige Membran, S den Stempel. Wenn wir ausdrücken wollen, daß die in einer Formel auftretende Dichte in der ganzen Flüssigkeit bis an die Oberfläche konstant ist, so wird die betreffende Größe überstrichen.

2) Vgl. z. B. W. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik, S. 15. Leipzig 1907.

Mol in der Entfernung, r nach innen zieht, $\varrho_1 f_{11}(r)$, dann ist die Gesamtkraft, durch welche ein Mol in der Entfernung R von der Oberfläche nach innen gezogen wird,

$$\int_{-\infty}^0 \varrho_1(r) f_{11}(r - R) dr.$$

Setzen wir dies in Gleichung (1) ein, so bekommen wir¹⁾ für die Änderung des thermischen Druckes in der Kapillarschicht

$$(2) \quad + \frac{\partial p}{\partial R} = \varrho_1(R) \int_{-\infty}^0 \varrho_1(r) f_{11}(r - R) dr,$$

das gibt integriert folgende Gleichung für den thermischen Grenzdruck

$$(3) \quad p_s = p_i - \int_{-\infty}^0 dR \varrho_1(R) \int_{-\infty}^0 \varrho_1(r) f_{11}(r - R) dr = p_i - K_{11}.$$

Die Größe K_{11} wollen wir den Kohäsionsdruck nennen. Um sie ist der thermische Druck im Inneren größer als der thermische Grenzdruck (Fig. 1). Sie ist die Arbeit, welche das Herausschaffen der *Volumeneinheit* aus dem Inneren der Flüssigkeit erfordert. Die äußere Kraft, die wir auf einen Stempel ausüben müssen, ist pro qcm = dem thermischen Grenzdruck. Drücken wir die Flüssigkeit zusammen, so ändert sich der thermische Druck sehr stark, dagegen der Kohäsionsdruck sehr wenig (proportional dem Quadrat der Dichte), also der thermische Grenzdruck sehr stark.

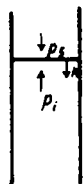


Fig. 1.

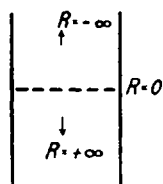


Fig. 2.

Übt die Wand irgendwelche Kräfte auf die Flüssigkeit aus, z. B. Anziehungskräfte, so nimmt dadurch der Kohäsionsdruck ab, die Dichte an der Wand und damit der thermische Grenzdruck zu, und zwar um die Abnahme des Kohäsionsdruckes. Gerade ebensoviel betragen aber die Kräfte, mit welchen jetzt die Flüssigkeitsmoleküle die Wand nach innen

1) In der Oberfläche der Flüssigkeit ist $R = 0$, $R = \infty$ liegt im Innern derselben (Fig. 2).

ziehen, so daß die äußere Kraft, welche auf die Wand ausgeübt werden muß, dadurch nicht geändert wird, wie es ja auch die Thermodynamik verlangt. Würden die Anziehungskräfte der Wand die gegenseitigen Anziehungskräfte der Flüssigkeitsmoleküle gerade aufheben, so bliebe die Dichte bis an die Wand konstant.¹⁾ K hat dann den Wert

$$(4) \quad \bar{K} = \int_{+\infty}^0 \bar{\varrho}_1 dR \int_{+\infty}^0 \bar{\varrho}_1 f_{11}(r-R) dr.$$

Ist die normale Dichte in einer freien Kapillarschicht, die von Ort zu Ort variiert, ϱ_1 , so muß gelten²⁾

$$(5) \quad \bar{K}_{11} = K_{11} = \int_{+\infty}^0 \varrho_1(R) dR \int_{+\infty}^0 dr \varrho_1(r) f_{11}(r-R).$$

§ 2. Der osmotische Druck in Lösungsmitteln, die keine Anziehung auf den gelösten Stoff ausüben.

Diesen Fall hat Jäger ausführlich behandelt, wir wollen ihn aber zur Überleitung auf das Folgende noch besprechen. Übt die Membran keinerlei Kräfte auf den gelösten Stoff aus (wirkt also einfach als Sieb), so bleibt die Dichte der gelösten Moleküle bis an sie heran konstant. Im Gleichgewicht müssen durch die Membran gleichviel Lösungsmittelmoleküle nach links wie nach rechts durchgehen, d. h. der thermische Grenzdruck des Lösungsmittels an der Membran muß in der Lösung wie im reinen Lösungsmittel gleich sein. Die Kohäsionsdrucke des Lösungsmittels sind ebenfalls im reinen Lösungsmittel und in der Lösung fast gleich (ein kleiner Unterschied rührt von den verschiedenen Dichten in beiden Fällen her, siehe den nächsten Paragraphen). infolgedessen sind auch die thermischen

1) In diesem Fall ist der thermische Grenzdruck also gleich dem vollen inneren thermischen Druck, da ein Molekül kräftefrei an die Wand gebracht werden kann. Die Wand wird mit dem Kraft \bar{K} pro cm^2 nach innen gezogen.

2) Bei einem Stempel ist die Oberfläche natürlich von selbst festgelegt. Eine freie Oberfläche, auf die ein fremdes Gas drückt, erfordert eine längere Überlegung, doch können wir hier gerade (5) als Definition für ihre Lage annehmen. Die Anziehungskräfte erstrecken sich über sie hinaus und bewirken die Abnahme des thermischen Druckes vom Wert des äußeren Druckes p auf den Dampfdruck.

Drucke im Inneren von Lösungsmittel und Lösung gleich (Fig. 1). Wie groß sind nun die Kräfte an den beiderseitigen Stempeln, wenn Gleichgewicht herrschen soll? Es möge auch der Stempel keine Kräfte auf den gelösten Stoff ausüben, dann erfährt der Stempel im reinen Lösungsmittel einen thermischen Grenzdruck von Seiten desselben gleich dem inneren thermischen Druck weniger dem Kohäsionsdruck. $p_{1s}' = p_{1i}' - K_{11}'$ auf der Lösungsseite erfährt der Stempel einen thermischen Grenzdruck von Seite des Lösungsmittels, der gleich dem eben besprochenen ist, da innerer thermischer Druck und Kohäsionsdruck in Lösung und reinem Lösungsmittel gleich sind. Hierzu kommt noch der thermische Grenzdruck des gelösten Stoffes, der, wie Jäger für diesen Fall nachgewiesen hat, gleich RT/V ist. Die Gesamtkraft auf diesen Stempel ist also

$$p_{1s}' + \frac{RT}{V}$$

Der Druck, der auf den rechten Stempel mehr als auf den linken ausgeübt werden muß, der osmotische Druck, ist also hier $\frac{RT}{V}$ = dem thermischen Grenzdruck des gelösten Stoffes. Würde der Stempel auf den gelösten Stoff Kräfte ausüben, so würden die Betrachtungen vom Schluß des vorherigen Paragraphen anzuwenden sein, es würde die Dichte und der thermische Grenzdruck des gelösten Stoffes steigen, um ebensoviel aber würde der Stempel nach innen gezogen. Auch auf die Membran wird als einseitiger Druck der osmotische Druck ausgeübt, unabhängig von etwaigen Kräften zwischen Membran und gelöstem Stoff.

Denken wir uns nun die Membran abgesperrt und entlasten den Stempel um den osmotischen Druck, so daß der Druck gleich dem normalen äußeren Druck p wird, so dehnt sich die Flüssigkeit ein wenig aus, wobei der osmotische Druck und der Kohäsionsdruck kaum merklich geändert werden, während der thermische Grenzdruck des Lösungsmittels stark abnimmt und zwar solange, bis er gleich dem äußeren Druck weniger dem osmotischen Druck wird. Der Grund, warum der osmotische Druck sich in einer freistehenden Lösung nicht an den Gefäßwänden merkbar macht, liegt also darin, daß eine solche gegenüber dem Gleichgewichtszustand mit dem reinen Lösungsmittel (nicht aber im Vergleich mit dem Lösungsmittel

selbst) gedehnt ist.¹⁾ Würden wir jetzt die Sperrung der Membran wieder aufheben, so wäre an ihr der thermische Grenzdruck des Lösungsmittels kleiner, das reine Lösungsmittel würde also eindringen. Die Ursache dieses Eindringens ist, daß der osmotische Druck auf den Stempel die Lösung gedehnt hat.

§ 3. Das Lösungsmittel übt auf den gelösten Stoff Anziehungskräfte aus. (Fig. 3.)

In dem eben besprochenen Fall fehlender Kräfte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff wäre der Dampfdruck des letzteren über der Lösung gleich dem osmotischen Druck. Da

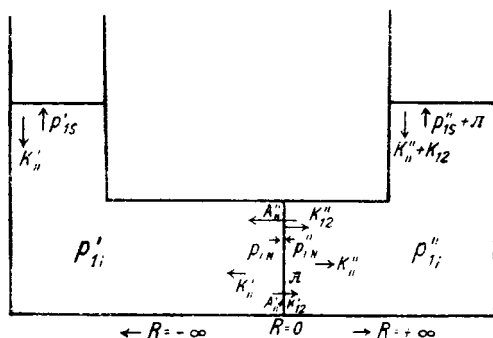


Fig. 3.

er im allgemeinen sehr viel kleiner ist, müssen starke Anziehungskräfte zwischen beiden angenommen werden.²⁾ Wir betrachten wieder das Gleichgewicht zwischen Lösung und reinem Lösungsmittel an einer unendlich dünnen, kräftefreien Membran. Es befinde sich etwa die Lösung rechts. Bis an die Membran heran sind dann die gelösten Teilchen gleichmäßig verteilt. (Genau genommen ist dies nicht ganz richtig, weil die Dichte des Lösungsmittels links und rechts von der Membran und daher auch die Anziehungskräfte desselben etwas verschieden sind, aber dieser Unterschied ist der Konzentration des gelösten Stoffes proportional, seine Wirkung auf diesen also dem Quadrat dieser Konzentration, solche Glieder vernachlässigen wir aber konsequent.) Auf ein Mol des Lösungsmittels an der Lösungsseite der Membran werden nun folgende Kräfte ausgeübt:

1) Vgl. G. A. Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. 42. S. 353. 1902.

2) P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. 48. S. 369. 1915.

1. Die Anziehung des Lösungsmittels in der Lösung, sie ergibt den Kohäsionsdruck des Lösungsmittels K_{11}''

$$(6) \quad K_{11}'' = \int_{-\infty}^0 \overline{\varrho_1}'' dR \int_{-\infty}^0 \overline{\varrho_1}'' f_{11}(r-R) dr.$$

Hier ist die Integration nur bis zur Membran zu erstrecken, da auf der anderen Seite ja schon das reine Lösungsmittel beginnt, dafür ist die Dichte bis an die Wand konstant, daher hat das Integral nach (5) den Wert K_{11}'' .

2. Die Kräfte, die vom reinen Lösungsmittel auf der anderen Seite der Membran ausgeübt werden, und das Integral

$$(7) \quad A_{11}'' = \int_{+\infty}^0 \overline{\varrho_1}'' dR \int_{-\infty}^0 \overline{\varrho_1}' f_{11}(r-R) dr$$

ergeben, um welches der Kohäsionsdruck zu vermindern ist.

3. Die Anziehungskräfte von Seiten der Moleküle des gelösten Stoffes, die, wie erwähnt, bis zur Membran gleichmäßig verteilt sind. Die Arbeit bei Heranschaffen eines Mols Lösungsmittels aus der Lösung an die Wand gegen diese Kräfte ergibt einen „gegenseitigen Kohäsionsdruck“ K_{12}

$$(8) \quad K_{12} = \int_{+\infty}^0 \overline{\varrho_1}'' dR \int_{+\infty}^0 \overline{\varrho_2} f_{12}(r-R) dr.$$

Die Integration ist nur bis $R = 0$, d. h. bis an die Wand aus den gleichen Gründen wie bei Punkt 1 zu erstrecken. Für den thermischen Grenzdruck an der Membran ergibt sich daher die Beziehung

$$(9) \quad p_{1M}'' = p_{1L}'' - (K_{11}'' - A_{11}'' + K_{12}'').$$

Er unterscheidet sich also vom inneren thermischen Druck um eine Größe gleich dem Kohäsionsdruck des Lösungsmittels in der Lösung + dem gegenseitigen Kohäsionsdruck weniger der Anziehung des reinen Lösungsmittels auf der anderen Seite.

Entsprechend wirkt auf der linken Seite der Membran auf ein Mol Wasser

1. der Kohäsionsdruck des reinen Lösungsmittels

$$(6) \quad K_{11}' = \int_{-\infty}^0 \overline{\varrho_1}' dR \int_{-\infty}^0 \overline{\varrho_1}' f_{11}(r-R) dr.$$

2. Die Kräfte, die vom Lösungsmittel auf der rechten Seite der Membran auf das reine Lösungsmittel links ausgeübt werden. Sie ergeben das Integral

$$(7') \quad A_{11}' = \int_{-\infty}^0 \overline{\rho_1'} dR \int_{+\infty}^0 \overline{\rho_1''} f_{11}(r-R) dr.$$

Da aber die Dichten bis an die Membran heran konstant sind, können wir die Reihenfolge der Integrationen vertauschen und erhalten

$$A_{11}'' = A_{11}'.$$

d. h. die Wirkung des Lösungsmittels rechts von der Membran auf das Lösungsmittel links von der Membran = der Wirkung des Lösungsmittels links von der Membran auf das rechts befindliche.

3. Die Anziehungskräfte der rechts von der Membran befindlichen Moleküle des gelösten Stoffes, welche eine Verminderung des Kohäsionsdruckes um

$$(8') \quad K_{12}' = \int_{-\infty}^0 \overline{\rho_1'} dR \int_{+\infty}^0 \overline{\rho_2} f_{12}(r-R) dr$$

bewirken. Da, wie schon erwähnt, die Dichten des Lösungsmittels links und rechts sich nur um einen der Konzentration des gelösten Stoffes proportionalen Wert unterscheiden, in unserem Ausdruck aber die Konzentration selbst als Faktor steht, können wir in Formel (8') die Dichte des reinen Lösungsmittels durch die des Lösungsmittels in der Lösung ersetzen und erhalten dann $K_{12}' = K_{12}'' = K_{12}$.

Der thermische Grenzdruck des reinen Lösungsmittels an der Membran wird daher

$$(9') \quad p_{1i}' = p_{1i}' - (K_{11}' - A_{11}' - K_{12}).$$

Damit Gleichgewicht herrscht, müssen die thermischen Grenzdrucke von reinem Lösungsmittel und Lösungsmittel in der Lösung gleich sein, es gilt also die Gleichung für die inneren thermischen Drucke

$$(10) \quad \begin{cases} p_{1i}' - (K_{11}' - A_{11}' - K_{12}) = p_{1i}'' - (K_{11}'' - A_{11}' + K_{12}) \\ p_{1i}'' = p_{1i}' + 2K_{12} + (K_{11}'' - K_{11}'), \end{cases}$$

d. h. es stellt sich infolge der Anziehung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel im Inneren der Lösung ein erhöhter thermischer Druck

$$p_{1i}' + 2K_{12} + (K_{11}'' - K_{11}')$$

ein.

Auf den Stempel über dem reinen Lösungsmittel wird natürlich der äußere Druck $p = p_{1i}' - K_{11}'$ ausgeübt. Um den Druck auf den Stempel über der Lösung zu berechnen, werden wir zuerst einen etwas umständlichen, aber mathematisch strengen Weg einschlagen und dann unser Resultat anschaulich, aber unschärfer ausdrücken. Wir denken uns zuerst, es möge der Stempel solche Kräfte auf den gelösten Stoff ausüben, daß er die Anziehungskräfte des Lösungsmittels gerade kompensiert. Dann sind die Moleküle des gelösten Stoffes bis an den Stempel heran gleichmäßig verteilt. Der Kohäsionsdruck des Lösungsmittels in der Lösung besteht dann aus zwei Teilen, nämlich dem eigenen Kohäsionsdruck des Lösungsmittels K_{11}'' und dem gegenseitigen Kohäsionsdruck von Lösungsmittel und gelöstem Stoff K_{12} . Der thermische Grenzdruck des Lösungsmittels auf den Stempel ist daher gleich

$$(11) \quad p_{1s}'' = p_{1i}'' - K_{11}'' - K_{12}.$$

Ferner wirkt auf den Stempel noch der volle osmotische Druck des gelösten Stoffes als thermischer Grenzdruck desselben (infolge der gleichmäßigen Dichte). Endlich wird der Stempel durch die eingeführten Anziehungskräfte auf den gelösten Stoff mit der Gesamtkraft K_{12} nach innen gezogen. Als äußerer Druck auf den Stempel resultiert daher

$$p_s'' = p_{1i}'' - K_{11}'' - K_{12} - K_{12} + \frac{RT}{V} = p_{1i}' - K_{11}' + \frac{RT}{V} = p_s' + \frac{RT}{V}.$$

Die Erhöhung des inneren thermischen Druckes wird daher teilweise durch den infolge der Anziehung des gelösten Stoffes erhöhten Kohäsionsdruck des Lösungsmittels und teilweise durch die Anziehungskräfte des Stempels kompensiert. Der äußere Druck auf den Stempel über der Lösung ist wieder um die Größe RT/V größer als der auf den Stempel über dem damit im Gleichgewicht befindlichen reinen Lösungsmittel, gerade so wie im vorigen Abschnitt, wo die Anziehungskräfte fehlten.

Übt nun der Stempel keine Kräfte auf die Moleküle des gelösten Stoffes auf, so werden sie infolge der Anziehung des Lösungsmittels nach innen zurückgezogen (gegenseitige Anziehung der gelösten Moleküle berücksichtigen wir nicht) und zwar gehorcht ihr thermischer Grenzdruck der Formel nach (81)

$$(12) \quad p_{2s} - \frac{RT}{V} = - \int_{+\infty}^0 \varrho_2(R) dR \int_{+\infty}^0 \varrho_1(r) f_{12}(r-R) dr = -K,$$

er sinkt also um die Größe K , die im Grenzfall $R T/V$ wird.¹⁾ Dafür üben sie auf das Lösungsmittel einen nach außen gerichteten weiteren Zug von der gleichen Größe K aus, um sie sinkt der Kohäsionsdruck des Lösungsmittels und steigt der thermische Grenzdruck desselben, so daß der gesamte Druck unverändert bleibt.

Das bedeutet kurz folgendes: Wir haben zwei Wirkungen des gelösten Stoffes zu unterscheiden. Denken wir uns zuerst, seine Moleküle hätten keine Wärmebewegung, so würden sie sich in einer Gleichgewichtslage in der Lösung anordnen, so daß eine dünne Schicht (bestimmt durch den Radius der Wirkungssphäre) an der Oberfläche frei bliebe. Das würde eine Erhöhung des Kohäsionsdruckes und damit des inneren thermischen Druckes des Lösungsmittels bedeuten, die sich von selbst infolge des Gleichgewichtes an der Membran einstellt; denn dieses ergibt bei ungleichem thermischen Grenzdruck ein Nachströmen von Lösungsmittel, bis der thermische Grenzdruck den alten Wert hat. Erhält nun der gelöste Stoff seine Wärmebewegung, so bewirkt diese, daß er über seine Gleichgewichtslage hinaus näher an die Oberfläche herankommt, desto näher, je stärker die Wärmebewegung ist, ganz so, wie nach Perrin²⁾ sich Emulsionen über den Boden des Gefäßes sich erheben. Dieses Hinaustrreten über die Gleich-

1) Es ist nämlich $\varrho_2^* = \varrho_2 \cdot e^{-\frac{\varphi}{RT}}$, wo

$$\varphi = \int_{\infty}^R dR \int_{+\infty}^0 dr \varrho_1''(r) f_{12}(r-R)$$

die Arbeit ist, die zur Überführung von 1 Mol gelösten Stoffes aus dem Innern in die Entfernung R von der Oberfläche nötig ist. Dann wird

$$K = RT(\varrho_{2s} - \varrho_2).$$

2) J. Perrin, *Compt. rend.* **146**. S. 967. 1908; **147**. S. 530. 1908.

gewichtslage bewirkt dann einen Zug auf das Lösungsmittel nach außen, der gleich $R T/V$ ist, und sich in einem um diese Größe erhöhten thermischen Grenzdruck des Lösungsmittels äußert.

Man kann das kurz so ausdrücken, daß infolge der Anziehungskräfte der gelöste Stoff den osmotischen Druck nicht mehr direkt auf die äußerste Oberfläche, sondern auf die Kapillarschicht des Lösungsmittels ausübt, ohne daß der Betrag desselben dadurch geändert würde. Mit anderen Worten: die Gesamtgröße des äußeren Druckes oder der gesamte thermische Grenzdruck an der Oberfläche ist unabhängig von der Größe der Anziehungskräfte, sie ändern nur die Art, wie er sich auf den thermischen Grenzdruck des Lösungsmittels und den thermischen Grenzdruck des gelösten Stoffes verteilt.

Wir denken uns jetzt wieder die Membran abgesperrt und entlasten den Stempel über der Lösung um den Betrag des osmotischen Druckes, dann dehnt sich ganz wie in § 2 die Flüssigkeit solange, bis der thermische Grenzdruck des Lösungsmittels den Wert p angenommen hat. Diese Dehnung kommt also dadurch zustande, daß der gelöste Stoff durch seinen Druck gegen die Kapillarschicht das Lösungsmittel vor sich her schiebt. Bringen wir nun die Lösung wieder durch die halbdurchlässige Membran mit dem reinen Lösungsmittel von gleichem Druck in Berührung, so ist an der Membran der thermische Grenzdruck des Lösungsmittels kleiner (weil dort der Gesamtdruck p teilweise vom Grenzdruck des gelösten Stoffes herrührt), infolgedessen dringt Lösungsmittel ein.

Wir können das so auffassen, als ob die Stöße der gelösten Moleküle auf die Kapillarschicht des Lösungsmittels an der *freien* Oberfläche (nicht an der Membran) diese vor sich herschieben würden. Die Kohäsionskräfte des Lösungsmittels bewirken dann das Nachziehen desselben durch die Membran, sonst würde die Flüssigkeitssäule einfach reißen.

Daß sich der osmotische Druck auf die Gefäßwände in einer freistehenden Lösung nicht bemerkbar macht, hat den gleichen Grund wie in § 2.

Bisher haben wir eine unendlich dünne Membran angenommen; wenn sie Kräfte auf den gelösten Stoff ausübt, ändert sich an unseren Betrachtungen gar nichts, solange der gelöste Stoff direkt durch Stöße und durch diese Kräfte auf

die Wand wirkt. Dagegen erfordert der von H. A. Lorentz¹⁾ besprochene Fall einer dicken, kräftefreien Membran mit engen Kanälen eine kurze Erörterung. In diesem Fall ist nämlich das reine Lösungsmittel vom gelösten Stoff zu weit entfernt, um auf ihn zu wirken, dieser zieht sich daher von der Membran ins Innere der Lösung zurück, die Verhältnisse werden auch an der Lösungsseite der Membran so, wie wir sie für den Stempel eben geschildert haben. Dann herrscht (Fig. 4) an dieser Seite *a* der Membran ein erhöhter thermischer Grenzdruck des Lösungsmittels, und zwar im Grenzfall, in dem keine gelösten Moleküle mehr an die Wand kommen, ein um $R T/V$ erhöhter Grenzdruck. Innerhalb der Kanäle nimmt aber infolge der Anziehungskräfte des Gelösten dieser thermische Druck ab,

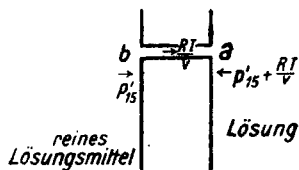


Fig. 4.

bis er an der Stelle *b*, wo die Kanäle ins reine Lösungsmittel münden, auf p_{1s}' gesunken ist. Daß die Anziehungskräfte gerade eine Verminderung um $R T/V$ bewirken, ersieht man aus den Schlußfolgerungen bei Lorentz. Der Mechanismus des Nachströmens im Fall der Entlastung des Stempels über der Lösung ist nun folgender: Haben wir vor der Entlastung bei *b* gesperrt, so ist dort der thermische Grenzdruck des Lösungsmittels kleiner als im reinen Lösungsmittel, die Verhältnisse liegen genau so wie früher besprochen. Haben wir dagegen bei *a* abgesperrt, so herrscht zwar dort in der Lösung ein thermischer Grenzdruck des Lösungsmittels $= p_{1s}'$, dagegen besteht in dem mit dem reinen Lösungsmittel verbundenen Kanal bei *a* ein höherer Grenzdruck, der ein Nachströmen bewirkt. Bloß in diesem Fall kann man sagen, daß die Anziehungskräfte direkt das reine Lösungsmittel hereinziehen.

§ 4. Der Binnendruck.

Wir haben in § 3 gesehen, daß der thermische Druck des Lösungsmittels in der Lösung beim äußeren Druck $p + \pi$ um $2K_{12} + K'' - K'$ größer ist als der im reinen Lösungsmittel beim äußeren Druck p . Bei gleichem äußeren Druck gilt also

1) H. A. Lorentz, a. a. O. S. 189.

angenähert für den inneren thermischen Druck des Lösungsmittels in der Lösung

$$p_i'' = p_i' + 2K_{12} + K'' - K' - \pi.$$

Tatsächlich hat Tammann¹⁾ schon vor längerer Zeit festgestellt, daß sich viele Eigenschaften der Lösungen durch die Annahme eines erhöhten thermischen Druckes erklären lassen. Doch stimmen seine Werte nicht mit denen überein, die wir erwarten sollten. Es ist nämlich

$$2 K_{12} = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\varrho_1'}(R) dR \int_{-\infty}^0 \overline{\varrho_2}(r) f_{12}(r-R) dr$$

$$\overline{\varrho_1'} = \text{const} \quad \begin{array}{l} \overline{\varrho_2} = \text{const} \quad R > 0 \\ \overline{\varrho_2} = 0 \quad R < 0. \end{array}$$

Betrachten wir andererseits das Integral

$$(13) \quad J = \int_{-\infty}^{\infty} dR \int_{-\infty}^0 \varrho_1'(r) f_{12}(r-R) dr.$$

Es ist die Arbeit²⁾, die zur Entfernung von 1 Mol. gelösten Stoffes aus der Lösung nötig ist. Hier ist ϱ_1' bis zur Kapillarschicht konstant, in ihr bis 0 abnehmend, für $R < 0$ Null. Wenn f mit großem $R - r$ genügend stark verschwindet, so sieht man leicht, daß wir ohne merkbaren Fehler im Integral ϱ_1 für alle $R > 0$ konstant setzen können.³⁾

Dann wird also

$$\varrho_2 J = 2K_{12}.$$

Aus ähnlichen Überlegungen sieht man, daß

$$K'' = \lambda_0 \frac{\varrho''^2}{\varrho_0}, \quad K' = \frac{\varrho'^2}{\varrho_0} \lambda_0,$$

wo λ_0 die Verdampfungswärme bei der Dichte ϱ_0 ist. Also

$$(14) \quad p_i'' - p_i' = \varrho_2 J + \lambda_0 \frac{\varrho''^2 - \varrho'^2}{\varrho_0} - \pi = \varrho_2 J + 2\lambda_0(\varrho'' - \varrho') - \pi.$$

1) G. Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg 1907.

2) Wir vernachlässigen dabei die Temperaturabhängigkeit.

3) Wie es in der Kapillaritätstheorie üblich ist.

Andererseits sollte man erwarten, daß J gleich der „Hydratationswärme“¹⁾ W des Salzes wäre, also der Energie, die beim Übergang beider Ionen aus dem Gas in die Lösung frei wird, weniger der Energie, die durch die hierbei erfolgte Volumänderung des Wassers frei wird. Wäre diese letztere in der ganzen Lösung gleichmäßig (d. h. nicht um die Ionen als Kerne konzentriert), so ergäbe sich hierfür

$$\frac{\partial U}{\partial V} \frac{q'' - q'}{q'^2}.$$

Also

$$(15) \quad p_i'' - p_i' + \pi - 2\lambda_0(q'' - q') = \varrho_2 J = W - \frac{\partial U}{\partial V} \frac{q'' - q'}{q'^2}.$$

Bezieht man alles auf ein Mol gelösten Salzes, so wird dies

$$\frac{p_i'' - p_i' + \pi}{\varrho_2} - \frac{q'' - q'}{\varrho_2} \left(2\lambda_0 - \frac{\partial U}{\partial V} \frac{1}{q'^2} \right) = W.$$

Das kann man übersichtlicher machen, indem man durch $R T$ dividiert und $\pi = R T \varrho_2$ benützt.

$$(16) \quad \frac{W}{RT} = \frac{p_i'' - p_i'}{\pi} + 1 - \left(2\lambda_0 - \frac{\partial U}{\partial V} \frac{1}{q'^2} \right) \frac{1}{RT} \frac{q'' - q'}{\varrho_2}.$$

Nun zeigt man leicht, daß der Klammerausdruck nur einen kleinen Wert hat. Dann folgt, daß sich die Hydratationswärme zu $R T$ verhalten soll wie die von Tammann bestimmten Drucke zum osmotischen Druck weniger 1. Die ersten sind aber in der Größenordnung 600 Atm., der letztere $22\frac{1}{2}$ Atm., das Verhältnis also ~ 30 ; für W würde sich daher

$$\sim 0,6 \cdot 30 \text{ Kal.} \sim 18 \text{ Kal.}$$

ergeben, während die Hydratationswärmen die Größenordnung 180 Kal. haben. Will man daher an der Identifikation der von Tammann bestimmten Drucken mit unseren festhalten, so muß eine große Wärmemenge bei der Kontraktion des Wassers um die Ionen frei werden.

Zusammenfassung.

Es wird zuerst besprochen, wie der äußere Druck in einer reinen Flüssigkeit zustande kommt, dann im Anschlusse an G. Jäger, wie diese Betrachtungen auf eine Lösung zu über-

1) K. Fajans, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 21. S. 549. 709. 1919.

tragen sind, wenn Anziehungskräfte zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel fehlen. Im Hauptteil der Arbeit wird dann gezeigt, daß das Vorhandensein solcher Anziehungskräfte den osmotischen Druck nicht ändert, weil sie nur einen Teil der Wirkung, welche ohne sie der gelöste Stoff direkt auf die Oberfläche ausüben würde, auf das Lösungsmittel übertragen. Bei genügend starken Anziehungskräften wirkt der kinetische Druck des gelösten Stoffes auf die Kapillarschicht des Lösungsmittels statt auf die freie Oberfläche. Dieser Druck ist es auch, welcher die Oberfläche fortschiebt und damit das Nachdringen von Lösungsmittel durch eine halbdurchlässige Membran verursacht.

Die Anziehungskräfte bewirken eine Erhöhung des inneren Druckes der Lösung, doch stimmen die von Tammann erhaltenen Werke nicht mit denen überein, welche man nach der gemessenen Hydratationswärme erwarten sollte.

(Eingegangen 6. November 1920.)
