

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0507

LOG Titel: 29. Der osmotische Druck

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

Kegel $d\Omega$ verdampfenden Atome pro Flächeneinheit zu

$$(98) \quad \frac{m^3 v^3}{h^3} e^{-\frac{m}{2} \frac{v^2 + Q}{kT} - 1} dv \cos \vartheta d\Omega$$

berechnet und auch hierfür eine Ableitung skizziert, nach der (98) gleich ist der Zahl der Moleküle mit einer Energie zwischen $(n-1)h\nu$ und $nh\nu$ ($nh\nu = Q$) dividiert durch die Zeit des Aufenthalts in diesem Energieintervall; für diese setzt er $h\nu$ dividiert durch die Strahlungsintensität der Frequenz. Die Formel hat den verlangten Charakter. Andere Annahmen macht *Bennewitz*.^{289a)}

Die beim *Verdampfen* ins Vakuum erhaltene Dampfmenge ist aber viel größer als die verdampfende Menge *in Gegenwart eines fremden Gases*. Dann kehren viele Moleküle sofort wieder zur Flüssigkeit zurück, das Ganze ist ein Diffusionsproblem²⁸⁹⁾ (Verdunstung), Nr. 45. Erst wenn der Dampfdruck dem äußeren gleich ist, steigt bei Anwesenheit von Luft- oder Dampfblasen infolge der vergrößerten Oberfläche die Geschwindigkeit stark an (Sieden). Bei Abwesenheit der Blasen tritt infolge des höheren Dampfdrucks von Hohlräumen Siedeverzug ein.

b) Systeme mit mehreren Komponenten.

29. Der osmotische Druck. Es stehe ein reines Lösungsmittel unter dem Druck p mit einer verdünnten Lösung unter dem Druck p' durch eine Wand hindurch in Berührung, die nur das reine Lösungsmittel durchläßt (semipermeable Wand).

Wir unterscheiden zwischen dem Potential des reinen Lösungsmittels $\mu_0^r(p, T)$ und dem des Lösungsmittels in der Lösung, das nach (56)

$$(56') \quad \mu_0^l(p', T) + RT \lg(1-x)$$

beträgt. Da für $x = 0$ das reine Lösungsmittel vorliegt, muß $\mu_0^l(p', T)$ identisch mit $\mu_0^r(p', T)$ sein.

Die Gleichgewichtsbedingung an der Membran erfordert für das Lösungsmittel Gleichheit der Potentiale auf beiden Seiten der Membran

$$(99) \quad \mu_0^r(p, T) = \mu_0^r(p', T) + RT \lg(1-x) \\ \equiv \mu_0^r(p, T) + (p' - p) \frac{\partial \mu_0^r}{\partial p} + RT \lg(1-x)$$

oder nach *Bryan* 158

$$(100) \quad (p' - p)v_0 = -RT \lg(1-x).$$

²⁸⁹⁾ *J. Stefan*, Wien. Ber. (math.-naturw. Kl. Abt. II) 68 (1873), p. 385; 98 (1889), p. 1418.

Hier ist v_0 das Volumen von 1 Mol Lösungsmittel, V in (101) das der Lösung $= v_0 n_0 + v_1 n_1$ (53), n_1 die Molzahl des Gelösten.

Der Druck, der auf die Lösung ausgeübt werden muß, um Gleichgewicht zu haben, ist um den *osmotischen Druck* π höher als der im reinen Lösungsmittel vorhandene:

$$(101) \quad \pi = p' - p = \frac{RT}{v_0} x + \dots = \frac{RT}{V} n_1 + \dots$$

Der osmotische Druck gehorcht also angenähert dem *Boyle-Mariotte*-schen Gesetz.

Schon Abbé *Nollet*²⁹⁰⁾ hatte bemerkt, daß Wasser von außen in ein dicht mit einer Schweinsblase abgeschlossenes Gefäß mit Weingeistlösung eintrat. Weitere Versuche stammen von *Parrot*, *R. Dutrochet*, *K. Vierordt*, *Th. Graham* und *M. Traube*²⁹¹⁾, der Membranen aus Ferrozyankupfer einführte. Die Erscheinung hat für die Physiologen Interesse, da sich zeigte, daß in einer Flüssigkeit mit höherem osmotischen Druck als das Protoplasma sich dieses von der Zellwand loslöst. Das gibt neben den gewöhnlichen Methoden ein weiteres Mittel zur Messung dieses Druckes.²⁹²⁾ Die ersten präzisen Messungen stammen von *W. Pfeffer*²⁹³⁾ und wurden mit einer Ferrozyankupfermembran in Tonzellen ausgeführt. Auf sie gestützt, wesentlich aber ausgehend vom *Henry*-schen Gesetz (Nr. 34) und den Messungen von *Raoult*, nebst dem Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung (Nr. 33), hat *van t'Hoff*²⁹⁴⁾ Formel (101) abgeleitet, nahezu gleichzeitig *M. Planck*²⁹⁵⁾ und etwas später *W. Gibbs*²⁹⁶⁾ auf einem dem hier verfolgten ähnlichen Weg.

Gegen die Theorie des osmotischen Druckes, die in der Diskussion mit der Dissoziationstheorie verknüpft wurde, erhoben sich zahl-

290) *J. A. Nollet*, Recherches sur les causes du bouillonnement des liquides, Paris 1748. Für die historische Entwicklung s. *P. Walden*, Bull. Ac. St. Pétersb. 6 (1912), p. 453.

291) *R. Dutrochet*, Ann. chim. phys. 35 (1827), p. 393; 37 (1828), p. 191; 49 (1832), p. 411; 51 (1832), p. 159, *G. F. Parrot*, Dorpat 1802; *K. Vierordt*, Pogg. Ann. (3) 73 (1848), p. 519; *Th. Graham*, Phil. Trans. 144 (1854), p. 177; *M. Traube*, Zentralbl. f. med. Wissen 1864, Nr. 39; Arch. f. Anat. u. wiss. Med. 87 u. 129 (1867).

292) *H. de Vries*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 415.

293) *W. Pfeffer*, Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877 (Engelmann).

294) *J. H. van t'Hoff*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 481; Kongl. Sv. Vet. Ak. 21 (1886), Nr. 17; Arch. Neerl. 20 (1885), p. 239; Rec. trav. chim. 4 (1885), p. 424; Ostwalds Klassiker 110, Leipzig 1900.

295) *M. Planck*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 187, s. auch Anm. 100.

296) *J. W. Gibbs*, Nature 55 (1897), p. 461.

reiche Einwände besonders gefühlsmäßiger Natur, die hauptsächlich durch die anfängliche Meinung verstärkt wurden, daß die Theorie Verbindungen zwischen den gelösten Molekülen und denen des Lösungsmittels verbiete.²⁹⁷⁾ Es wurde auch versucht, den osmotischen Druck auf Änderung der Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle²⁹⁸⁾ und auf Oberflächenspannung²⁹⁹⁾ zurückzuführen. Die thermodynamische Argumentation machte auf die Gegner anfangs keinen Eindruck, nur *Campbell*³⁰⁰⁾ erklärte sich konsequenterweise gegen die Anwendbarkeit der Thermodynamik überhaupt. Indessen waren besonders von *H. N. Morse*³⁰¹⁾ und seinen Mitarbeitern sowie durch *Earl of Berkeley* und *E. J. G. Hartley*³⁰²⁾ weitere direkte Messungen an Rohrzucker mit 3—5% Genauigkeit durchgeführt worden. Diese Versuche ergeben, daß bis zu Konzentrationen von $0,2 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ und bei Temperaturen von 0—60° Celsius die Formel (101) innerhalb der Versuchsfehler stimmt. Weiter ergibt sich, daß bei höheren Konzentrationen, bis zu etwa 0,8 normal die Formel

$$(101') \quad \pi = \frac{RT}{v_0} \frac{n_1}{n_0} \quad (\text{Raoult-Beckmann-Morse})$$

besser stimmt als die Formel

$$(101'') \quad \pi = \frac{RTn_1}{V} = \frac{RTn_1}{v_0 n_0 + v_1 n_1} \quad (\text{Arrhenius})$$

(10% gegen 25% Abweichung). Natürlich liegt das schon außerhalb unserer Theorie, in der Abweichungen von der Größe x , wie sie zwischen diesen beiden Formeln bestehen, vernachlässigt sind.

Neuerliche Messungen von *L. Kahlenberg*³⁰³⁾ an Gummimembranen ergaben dagegen Abweichungen von der Theorie, die ihn zur Bestreitung derselben veranlaßten; *Cohen* und *Commelin*³⁰⁴⁾ bestätigten

297) Siehe Z. f. ph. Ch. 7 (1891), p. 378 (*Sp. U. Pickering, W. Ramsay, Gladstone, H. E. Armstrong, J. Walker, Fitzgerald, O. Lodge, W. Ostwald, J. H. van t'Hoff, W. N. Shaw*); Nature 55 (1896/97), *H. E. Armstrong* p. 78, *J. W. Gibbs*, p. 461, *E. F. Herroun* p. 152, *Kelvin* p. 272, *J. Larmor* p. 545, *O. J. Lodge* p. 150, *Sp. U. Pickering* p. 223, *J. H. Poynting* p. 33; *W. C. D. Whetham* p. 151, 606; Nature 74 (1906), *H. E. Armstrong* p. 79, *Earl of Berkeley* u. *E. G. J. Hartley* p. 54, 245, *L. Kahlenberg* p. 222, *W. C. D. Whetham* p. 54, 102, 295.

298) *J. H. Poynting*, Phil. Mag. (5) 42 (1896), p. 289.

299) *J. Traube*, Phil. Mag. (6) 8 (1904), p. 158, 704.

300) *N. R. Campbell*, Nature 74 (1906), p. 79.

301) Am. Chem. J. 26 (1901), p. 80 und die folgenden Jahre.

302) Lord *Berkeley* u. *E. G. J. Hartley*, Proc. Roy. Soc. 82 A (1909), p. 271 Phil. Trans. Ac. 206 (1906), p. 481; 209 (1909), p. 177, 319.

303) *L. Kahlenberg*, J. Phys. Chem. 10 (1906), p. 141; 13 (1909), p. 93.

304) *E. Cohen* u. *J. W. Commelin*, Z. f. ph. Ch. 64 (1908), p. 1.

seine Messungen. Doch wies *Antropoff*³⁰⁵⁾ darauf hin, daß hierbei das Gleichgewicht nicht erreicht wurde, da die Maximaldrucke nicht konstant blieben, sondern absanken, so daß trotz der nachgewiesenen geringen Durchlässigkeit der Membran für den gelösten Stoff die Membran wahrscheinlich deshalb ungeeignet sei, weil es auf das Verhältnis der Durchlässigkeiten für den gelösten Stoff und das Lösungsmittel ankomme.

30. Die kinetische Bedeutung des osmotischen Druckes. Die Gleichung (101) hat natürlich wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Gasgleichung zu einer kinetischen Deutung herausgefordert, auf die schon *van t'Hoff*²⁹⁴⁾ hingewiesen hat, die dann von zahlreichen Forschern behandelt³⁰⁶⁾, aber sehr häufig auch beanstandet worden ist.³⁰⁷⁾ Wegen der Bedeutung der Sache sei näher darauf eingegangen, und zwar hauptsächlich im Anschluß an *H. A. Lorentz* und die letztzitierte Arbeit von *Jäger*.

Der Druck, den eine Flüssigkeit auf der einen Seite einer beliebigen Fläche ausübt, rührt von der pro Zeiteinheit durch die Stöße übertragenen Bewegungsgröße her. Wir nennen ihn den thermischen Druck, an einer Grenze ist er gleich dem äußeren Druck und heißt dann thermischer Grenzdruck. Im Innern der Flüssigkeit ist der thermische Druck um den Kohäsionsdruck³⁰⁸⁾ (innerer Druck bei *Jäger*), der die Flüssigkeit nach innen zieht, größer als der Grenzdruck. Bei Volumenänderung ändert sich der Kohäsionsdruck wenig, der thermische Druck (innerer Druck bei *Tammann*) sehr stark.

Betrachten wir das Gleichgewicht an einer semipermeablen Membran, an der das Lösungsmittel im Gleichgewicht sein soll und die so beschaffen ist, daß in ihrer unmittelbaren Nähe die Moleküle des gelösten Stoffes keine mittlere Kraft erfahren, ebenso wie im Inneren der Lösung. Dann wird die Konzentration der gelösten Moleküle bis zu einer Referenzfläche, die um den Radius der Moleküle von der

305) *A. v. Antropoff*, Z. f. ph. Ch. 76 (1911), p. 721.

306) *L. Boltzmann*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 474; 7 (1891), p. 88; Ges. Abh. III, p. 386, 395; *H. A. Lorentz*, Z. f. ph. Ch. 7 (1891), p. 36; Arch. neerl. 25 (1892), p. 107; Ges. Abh. I, p. 175; *E. Riecke*, Z. f. ph. Ch. 6 (1891), p. 564; *O. Stern*, Diss. Breslau 1912; Z. f. ph. Ch. 81 (1913), p. 441; *G. Jäger*, Ann. d. Phys. 41 (1913), p. 854; Wien. Ber. 122 (1913), p. 979; Z. f. ph. Ch. 93 (1917), p. 275; *P. Lenard*, Sitzber. Heidelberg Ak. Abt. A 1914, Abh. Nr. 27, 28; *P. Ehrenfest*, Ann. d. Phys. 48 (1915), p. 369; *K. Jellinek*, Z. f. ph. Ch. 92 (1917), p. 169; *F. Tinker*, Phil. Mag. 33 (1917), p. 428.

307) *Z. B. L. Meyer*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 23.

308) S. zahlreiche Arbeiten von *G. Bakker* in der Z. f. ph. Ch., dann Encykl. V 10, Nr. 18, 48.

Membran absteht, die gleiche sein wie in der Lösung. Ein Teil der Unklarheit rührt nun daher, daß man den thermischen Druck auf zwei Weisen betrachten kann. Nach der ersten Methode wird er in einen von n_0 und einen von n_1 herrührenden Teil zerlegt, die als thermische Partialdrucke bezeichnet werden, einzeln aber nur unter speziellen Annahmen (z. B. Gültigkeit der *van der Waalsschen* Theorie) berechenbar sind. Nach der anderen Methode zerlegt man die Drucke bzw. die ihnen entsprechenden pro Zeiteinheit durch die Oberfläche transportierten Bewegungsgrößen, in einen Teil, der von der Durchquerung der Referenzfläche durch Mittelpunkte von Lösungsmittelmolekülen herrührt, und einen zweiten Teil, der vom Stoß der Molekülmittelpunkte des Gelösten auf die Fläche stammt. Dieser ist von *Jäger* im Anschluß an *E. Riecke* berechnet und zu $\frac{RTn_1}{V}$ gefunden worden, wenn die gelösten Moleküle *aufeinander* nicht merkbar wirken. Diesem Druckanteil ist oft der thermische Partialdruck irrtümlich gleichgesetzt worden. Daß letzterer um so viel größer ist, rührt von den Zusammenstößen der gelösten Teilchen mit denen des Lösungsmittels her, die jedesmal ein Weiterspringen der Bewegungsgröße um den Durchmesser eines Lösungsmittelmoleküls zur Folge hat („Förderung der Bewegungsgröße“). Doch ist diese Wirkung für den Druck *auf die Membran* gleichgültig, da ja Lösungsmittelmoleküle glatt durch sie hindurchgehen. Die bei dieser zweiten Zerlegung erhaltenen Teildrucke sind die thermischen *Grenzdrucke* an der Membran. Damit Gleichgewicht herrscht, müssen die thermischen Grenzdrucke des Lösungsmittels, die die Zahl der auftreffenden Moleküle bestimmen, auf beiden Membranseiten gleich sein.

Besteht zwischen gelösten und Lösungsmittelmolekülen keine Anziehung, so sind die Kohäsionsdrucke und daher auch die thermischen Drucke des Lösungsmittels im reinen Mittel und in der Lösung gleich, folglich auch die thermischen Grenzdrucke des Lösungsmittels auf die Stempel, die den Gesamtdruck regulieren; in der Lösung kommt noch der thermische Grenzdruck des Gelösten (gleich dem osmotischen Druck) hinzu, so daß der äußere Druck um den osmotischen Druck höher ist als im reinen Lösungsmittel.

Führen wir nun Anziehungskräfte zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel ein, wie es nötig ist, um Verdampfen des Gelösten zu verhindern, so bleibt trotzdem an der Membran die Dichte der gelösten Moleküle gleichmäßig bis an die Membran, weil das Lösungsmittel auf beiden Seiten der Membran sie gleich stark anzieht. Außerdem geschieht zweierlei: Erstens *erhöht* sich in der Lösung der *Ko-*