

Die Zustandsgleichung der Gase in ihrer Beziehung zu den Lösungen

von

Dr. Gustav Jäger.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1892.)

Wir wollen auf Grund sinnlich wahrnehmbarer That-
sachen es versuchen, die Zustandsgleichung eines Körpers zu
bestimmen, welcher in einer Flüssigkeit gelöst ist.

Wird ein fester Körper mit einer Flüssigkeit, die ihn zu
lösen vermag, in Berührung gebracht, so zeigt sich, dass
zwischen den Theilchen des festen Körpers und der Flüssigkeit
Anziehungskräfte vorhanden sind, da sich beide Körper gegen-
seitig zu durchdringen streben. Das ist eine Thatsache, welche
man direct bei jedem Lösungsvorgange beobachtet. Ferner
erkennt man unmittelbar, dass diese Anziehungskräfte nur auf
sehr kleine Entfernungen wirksam sind, indem nur dann ein
Übergang des festen Körpers in die Flüssigkeit stattfindet,
wenn man beide Körper in vollständige Berührung bringt. Wir
haben daher das Recht, diese Molecularkräfte durch eine
Function der Mittelpunktsentfernungen der Molekeln darzu-
stellen, welche mit wachsender Entfernung sehr rasch abnimmt.
Bringen wir daher eine Molekel des lösbaren Körpers in das
Lösungsmittel, so muss in deren Umgebung der Druck, unter
welchem das Lösungsmittel steht, erhöht werden, oder mit
anderen Worten, der innere Druck einer Flüssigkeit wird durch
Zusatz eines sich lösenden Körpers erhöht, und zwar umso
mehr, je mehr Molekeln im selben Volumen gelöst werden.

Die halbdurchlässigen Wände, wie sie zur Untersuchung
des osmotischen Druckes benützt werden, geben uns einen

Aufschluss über die Grösse des Überdruckes, welcher in der Lösung im Vergleich zum Lösungsmittel herrscht. Schreiben wir nämlich mit Stefan¹ die hydrostatische Grundgleichung

$$Vdp = dA, \quad (1)$$

wobei V das spezifische Volumen der Flüssigkeit und dA die Arbeit ist, welche die Kräfte leisten, wenn die Masseneinheit der Flüssigkeit von einem Punkte zu einem anderen übergeht, in welchem der Druck um dp grösser ist, und wenden wir diese Gleichung auf die Entfernung des Lösungsmittels aus der Lösung durch eine halbdurchlässige Wand an, so erhalten wir

$$A = pV, \quad (2)$$

wenn p der osmotische Druck ist, das Lösungsmittel als unzusammendrückbar angesehen wird, und die Concentration der Lösung constant bleibt. Ist der innere Druck des Lösungsmittels p_1 , jener der Lösung p_2 , so ist nach Gleichung (1)

$$V \int_{p_1}^{p_2} dp = A = V(p_2 - p_1),$$

mithin nach (2)

$$p_2 - p_1 = p;$$

d. h. für ein unzusammendrückbares Lösungsmittel, oder was dasselbe ist, für ein Lösungsmittel von verschwindend kleinem Compressionscoëfficienten ist der osmotische Druck immer gleich dem Unterschiede zwischen den inneren Drucken der Lösung und des Lösungsmittels. Dies gilt jedoch nicht mehr, wie ich schon in der Abhandlung »Das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen«² nachzuweisen Gelegenheit hatte, sobald man die Zusammendrückbarkeit des Lösungsmittels mit in Rechnung zieht. Im Folgenden wollen wir diesen Umstand unberücksichtigt lassen.

¹ Wied. Ann., XXIX, S. 657 ff.

² Diese Ber., C. Bd., S. 511.

Eine verdünnte Lösung sei dadurch definiert, dass die Sphären, innerhalb welcher die Molekeln des Gelösten auf das Lösungsmittel wirken, einander nicht berühren. Berechnen wir also den Überdruck, welchen eine Molekel des Gelösten innerhalb jenes Flüssigkeitsvolumens, das ihr zukommt, hervorbringt, so ist damit auch der osmotische Druck der Lösung bestimmt.

Die Kraft, welche die Molekel der gelösten Substanz auf die Masseneinheit der Flüssigkeit in der Entfernung r von ihrem (d. i. der Molekel) Mittelpunkte ausübt, lässt sich nach unserer Erörterung als eine Potenzreihe von $\frac{1}{r}$ darstellen, und zwar müssen die darin vorkommenden Constanten überwiegend negativ sein, weil wir es mit einer Anziehungskraft zu thun haben. Der Einfachheit halber wollen wir unsere Rechnung vorläufig nur auf ein beliebiges Glied der Reihe beschränken, indem wir die Kraft gleich $-\frac{a_n}{r^n}$ setzen. Ist σ die Dichte der Flüssigkeit, so erhalten wir für den Überdruck p , welchen diese Kraft hervorbringt, die Gleichung

$$\frac{dp}{dr} = -\frac{a_n \sigma}{r^n}$$

mithin

$$p = \frac{a_n \sigma}{(n-1)r^{n-1}}$$

Die willkürliche Integrationsconstante müssen wir gleich Null setzen, da mit wachsendem r der Überdruck p bald verschwindet. Den mittleren Überdruck innerhalb des Raumes, welcher der Molekel in der Lösung zukommt, finden wir nun so, dass wir jedes Raumdifferential mit dem zugehörigen Überdruck multipliciren und den Integralwerth durch den zugehörigen Raum dividiren. Die Molekel selbst sehen wir als kleine Kugel vom Radius r_0 an. Mithin herrscht an allen Stellen einer um dieselbe gelegten concentrischen Kugelfläche derselbe Überdruck. Wir können daher als Raumdifferential $4\pi r^2 dr$ einführen und erhalten so für den Überdruck

$$\frac{\int_{r_0}^{r_1} \frac{4\pi a_n \sigma r^2 dr}{(n-1)r^{n-1}}}{\frac{4\pi}{3}(r_1^3 - r_0^3)} = \frac{3a_n \sigma}{(n-1)(r_1^3 - r_0^3)} \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{r^{n-3}} =$$

$$= \frac{3a_n \sigma}{(n-1)(n-4)(r_1^3 - r_0^3)} \left[\frac{1}{r_0^{n-4}} - \frac{1}{r_1^{n-4}} \right].$$

Unter r_1 verstehen wir hier den Radius jener Kugelsphäre, welche das Volumen umgrenzt, das der Molekel in der Lösung zukommt. Dieses Resultat entspricht nun bloss dem einen Gliede $-\frac{a_n}{r^n}$ der Reihe, welche wir für die Anziehungskraft der Molekel aufstellten. In Wirklichkeit werden sich jedoch ebensoviel Ausdrücke ergeben, als wir Glieder dieser Reihe in Betracht ziehen, und deren Summe entspricht sodann dem Überdrucke p . In dieser Summe haben wir aber nur die einzige Veränderliche r_1 , während allen Summanden der gemeinschaftliche Factor $\frac{3\sigma}{r_1^3 - r_0^3}$ zukommt. Es lässt sich daher diese Summe wiederum als Potenzreihe des Ausdruckes $\frac{1}{r_1^m}$ darstellen, wobei m eine beliebige Zahl bedeuten kann. Nennen wir das Volumen der Lösung v , das Molecularvolumen der gelösten Substanz, d. h. jenes Volumen, welches die Molekeln bei vollständiger Aneinanderlagerung einnehmen würden, b , so ist v proportional r_1^3 , desgleichen $v-b$ proportional $r_1^3 - r_0^3$. Setzen wir in dem Ausdrücke $\frac{1}{r_1^m}$ den Exponenten $m = 3$, so ist ersichtlich, dass wir unsere Summe auch als eine Potenzreihe des Ausdruckes $\frac{1}{v}$ darstellen können, und wir erhalten

$$p = \frac{a}{v-b} \left[1 + \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \dots \right].$$

Die Bedeutung der Constanten a, a_1, a_2, \dots ist aus dem Früheren leicht zu ersehen. Was deren Grösse anbelangt, so muss darüber das Experiment Aufschluss geben.

Es ist nun zu beachten, dass nach den Voraussetzungen bei der Ableitung unserer Gleichung dieselbe nur insofern

angewendet werden dürfte, als die einzelnen Molekeln der gelösten Substanz sich mit ihren Wirkungssphären noch nicht berühren. Doch zeigt eine sehr einfache Überlegung, dass auch für diesen Fall die Gleichung ihre Giltigkeit behält, nur sind dann die Constanten a_1, a_2, \dots anders zu deuten. Wirken nämlich mehr als eine Molekel auf das in Betracht kommende Flüssigkeitselement ein, so wird der Druck ein grösserer. Diese Vergrösserung ist wieder abhängig von der Zahl der wirkenden Molekeln und von deren Abstand von dem bewussten Flüssigkeitselemente. Beide Einflüsse lassen sich als Function von r , also auch von v darstellen, können daher in die Reihe unserer Gleichung mit aufgenommen werden. Dieselbe ändert sich also bezüglich ihrer Form nicht.

Wir wollen nun unsere Gleichung etwas näher betrachten. Wählen wir v sehr gross, so dass b gegen v , sowie sämtliche Glieder von der Form $\frac{a_n}{v^n}$ gegen Eins vernachlässigt werden können, so reducirt sich unsere Gleichung auf

$$pv = a,$$

d. h. der osmotische Druck befolgt wie der Gasdruck das Mariotte'sche Gesetz.

Das Experiment lehrt aber mehr als dies. Wie van 't Hoff gezeigt hat, gilt für verdünnte Lösungen genau so wie für Gase die bekannte Gleichung

$$pv = RT,$$

folglich ist die Constante $a = RT$, und unsere Gleichung nimmt die Form an

$$p = \frac{RT}{v-b} \left[1 + \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \dots \right]. \quad (3)$$

a ist also zwar eine Constante für eine constante Temperatur, ist aber mit derselben in der angeführten Weise veränderlich. Inwieweit bei den verschiedenen Lösungen die Grössen b, a_1, a_2, \dots von Einfluss sind, und wie sie sich mit der Temperatur ändern, kann nur durch das Experiment entschieden werden. Immer ist aber dabei zu beachten, dass das

Lösungsmittel als incompressibel vorausgesetzt wird. Wollten wir die Zusammendrückbarkeit des Lösungsmittels noch mit in Rechnung ziehen, so würden wir auf sehr verwickelte Formeln stossen. Ich halte es daher auch für vollständig überflüssig, eine dahin gehende Rechnung durchzuführen, zumal kein Experiment vorliegt, welches derartige theoretische Entwicklungen beanspruchen würde. Hingegen scheint es mir sehr interessant, zu untersuchen, inwieweit sich die Gleichung (3) auf den gasförmigen Aggregatzustand anwenden lässt.

Wir können uns ja erlauben, die Gase ebenfalls als Lösungen anzusehen, nur müssen wir dann als Lösungsmittel den Äther annehmen, der also für diesen Fall wie eine incompressible Flüssigkeit zu behandeln ist. Diese Idee wurde auch schon von anderer Seite geäußert. So sagt Meyerhoffer in seiner Abhandlung »Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie und Physik«:¹ »Anstatt zu sagen, die Lösungen seien Gase, könnte man auch sagen, die Gase seien Lösungen, und zwar in einem Medium, für welches alle unsere Gefässe permeabel sind, am einfachsten Lösungen in Äther«.

Das Mariotte'sche Gesetz haben wir ohneweiters erhalten, und indem wir der Erfahrung gemäss $a = RT$ setzen, enthält unsere Gleichung auch das Gay-Lussac'sche Gesetz, sowie die Regel von Avogadro, wenn R als Constante gilt, welche allen Gasen gemeinsam zukommt. Es leistet also unsere Gleichung nicht mehr und nicht weniger als jene, welche die kinetische Gastheorie liefert. Dieselbe lautet bekanntlich

$$pv = \frac{1}{3} Nmu^2.$$

Insofern die rechte Seite der Gleichung als constant betrachtet wird, ist das Mariotte'sche Gesetz gegeben, soll sie auch das Gay-Lussac'sche enthalten, so muss man annehmen, dass u^2 proportional der absoluten Temperatur wächst. Und nehmen wir schliesslich noch an, dass mu^2 für sämtliche Gase bei derselben Temperatur eine constante Grösse ist, so

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, VII, S. 551.

haben wir auch die Regel von Avogadro durch die Gleichung ausgedrückt.

Unsere Theorie erlaubt uns noch den wichtigen Schluss zu machen: »Der Überdruck, welchen eine gelöste Molekel im Lösungsmittel hervorbringt, ist von der Natur der beiden Körper vollständig unabhängig, also eine für alle Fälle constante Grösse.

Wir wollen nun weiter sehen, welche Formeln die Gleichung (3) ergibt, wenn wir v immer kleiner werden lassen, so dass die verschiedenen Constanten in Rechnung gezogen werden müssen.

Es habe v die Grösse, dass zwar $\frac{a_1}{v}$ gegen Eins nicht mehr vernachlässigt werden kann, wohl aber $\frac{a_2}{v^2}$, $\frac{a_3}{v^3}$..., sowie b gegen v . Wir erhalten dann

$$pv = RT \left(1 + \frac{a_1}{v} \right)$$

In dieser Weise hat Recknagel die gewöhnliche Druckformel modificirt. Derselbe setzt nämlich

$$pv = A \left(1 + \frac{B}{v} \right),$$

wobei A und B nur von der Temperatur abhängige Grössen bedeuten.¹

Ziehen wir noch die Grösse b hinzu, so erhalten wir jene Druckformel, welche ich in der Abhandlung »Über die Abhängigkeit des specifischen Volumens gesättigter Dämpfe vom specifischen Volumen der zugehörigen Flüssigkeiten und der Temperatur« in der Form

$$p = \frac{c^2 \left(1 + \frac{\beta}{v} \right)}{3(v-b)}$$

benützte.²

Pogg. Ann. 1871, Ergänzungsband 5, S. 563.

² Diese Ber., XCIX, S. 1030.

Sehr bekannt wird die Form unserer Gleichung, wenn wir noch das Glied $\frac{a_2}{v^2}$ einführen. Wie sehr leicht zu ermitteln, ergibt dies

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 - RTa_1v - RTa_2 = 0.$$

Dieselbe Form hat nun die Gleichung von van der Waals. Letztere pflegt man in der Regel zu schreiben

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Geben wir ihr obige Form, so

$$pv^3 - (pb - RT)v^2 + av - ab = 0.$$

Beide Gleichungen sind vollständig identisch, wenn wir

$$a_1 = -\frac{a}{RT}, \quad a_2 = \frac{ab}{RT}$$

setzen.

Schliesslich wollen wir noch die Gleichung mit Hinzuziehung des Gliedes $\frac{a_3}{v^3}$ betrachten. Schreiben wir sie wieder nach fallenden Potenzen von v , so ergibt dies

$$pv^4 - (pb + RT)v^3 - RTa_1v^2 - RTa_2v - RTa_3 = 0. \quad (4)$$

Es wird sich zeigen, dass wir es hier mit der Zustandsgleichung zu thun haben, welche Clausius für die Kohlensäure aufgestellt hat. Nach seiner Schreibweise stellt sich dieselbe in der Form dar

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{d}{T(v + c)^2} \quad 1$$

Ohne dass die Genauigkeit dieser Gleichung eine Einbusse erleidet, können wir

$$\frac{1}{(v + c)^2} = \frac{1}{v^2} \left(1 + \frac{c}{v}\right)^{-2} = \frac{1}{v^2} \left(1 - \frac{2c}{v}\right)$$

setzen. Es wird dann

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{d}{T} \left(\frac{1}{v^2} - \frac{2c}{v^3} \right)$$

und in der Form der Gleichung (4) dargestellt

$$pv^4 - (pb + RT)v^3 + \frac{d}{T}v^2 - \frac{2cd + bd}{T}v + \frac{2bcd}{T} = 0,$$

woraus folgt, dass beide Gleichungen vollständig identisch, wenn wir

$$a_1 = -\frac{d}{RT^2}, \quad a_2 = \frac{2cd + bd}{RT^2}, \quad a_3 = -\frac{2bcd}{RT^2}$$

setzen.

Gase und gelöste Substanzen haben also dieselbe Zustandsgleichung, wenn wir das Lösungsmittel als incompressible Flüssigkeit betrachten. Thun wir das nicht, so wird die Gleichung auch noch eine Veränderliche aufweisen, welche von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist. Thatsächlich wurden auch schon von anderer Seite Versuche gemacht, diesen Factor mit in Rechnung zu ziehen. So z. B. von G. Bredig in seiner Abhandlung »Bemerkungen zu einem Einwande des Herrn M. Pupin gegen die kinetische Natur des osmotischen Druckes«,¹ während A. A. Noyes² hingegen zeigt, dass auch mit Berücksichtigung dieses Umstandes vorderhand für die Lösungen eine Gleichung von der Form

$$p(v-d) = K_1$$

genügt.

Wie schon erwähnt, halte ich wegen der mangelhaften Controle der Theorie durch das Experiment derartige theoretische Überlegungen für verfrüht.

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, IV, S. 444 ff.

² Ebenda, V, S. 55.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1892

Band/Volume: [101_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: [Die Zustandsgleichung der Gase in ihrer Beziehung zu den Lösungen. 553-561](#)