

Das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen

von

Dr. Gustav Jäger.

Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

Die verschiedenen Gesetzmässigkeiten, welche man in jüngster Zeit an den Eigenschaften der Lösungen entdeckte, sowie die Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen über die Bedeutung der Capillaritätsconstanten für die Theorie der Flüssigkeiten bewogen mich, die Capillaritätserscheinungen der Lösungen näher zu studiren.

Am wichtigsten für die Theorie der Lösungen sind wohl die Gesetze der molecularen Gefrierpunkts- und Dampfspannungs-erniedrigung und des osmotischen Druckes. Wir werden im Laufe der Abhandlung noch zu analogen Gesetzen gelangen, welche sich auf die Capillaritätsconstante und deren Temperaturcoefficienten beziehen.

Folgende einfache Betrachtung soll uns dazu führen. Ein Cylinder, dessen Bodenfläche eine halbdurchlässige Wand bildet, sei mit einer Lösung gefüllt, auf welcher ein Kolben mit einem gewissen Drucke lastet. Ist die äussere Seite der halbdurchlässigen Wand mit dem Lösungsmittel in Berührung, so herrscht Gleichgewicht, d. h. es wird Flüssigkeit durch die Bodenfläche weder ein- noch austreten, wenn der Druck des Kolbens gleich dem osmotischen Drucke ist. Der geringste Überdruck wird daher genügen, um Flüssigkeit aus der Lösung ins Lösungsmittel über-treten zu lassen. Ist p der osmotische Druck, dv das Volumen der durchgepressten Flüssigkeit, so ist die dabei zu leistende Arbeit $p dv$;

nehmen wir ferner an, die Menge der Lösung im Cylinder sei so gross, dass die Concentration, mithin auch p beim Übergange der Masseneinheit Flüssigkeit aus der Lösung ins Lösungsmittel als constant angenommen werden kann, so ist die dazu erforderliche Arbeit

$$A = pv, \quad 1)$$

wenn v das spezifische Volumen des Lösungsmittels bedeutet.

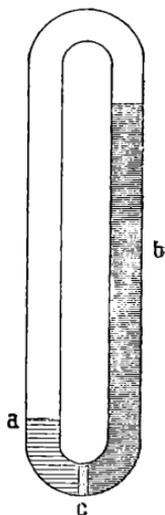
So oft eine Molekel des Lösungsmittels oder der Lösung sich in Dampf verwandelt, hat sie eine gewisse Arbeit zur Überwindung der Capillarkräfte zu leisten. Dieselbe sei für das Lösungsmittel a , für die Lösung a' ; es ist dann, wie wir gleich zeigen werden, jene Arbeit, welche eine Molekel direct beim Übertritte aus der Lösung durch die halbdurchlässige Wand ins Lösungsmittel leisten muss, $a' - a$. Sollte man glauben, dieses Resultat bedürfe nicht erst eines Beweises, so irrt man. Lösungsmittel und Lösung stehen unter einem sehr grossen inneren Drucke, der für beide Flüssigkeiten, insofern wir, wie es jetzt immer geschehen soll, nur verdünnte Lösungen in Betracht ziehen, von ziemlich gleicher Grösse ist. Es wird daher sowohl das Lösungsmittel, als auch die Lösung in allen Theilen bis zur gemeinschaftlichen Berührungsfläche dieselbe Dichte besitzen. Mit der freien Flüssigkeitsoberfläche verhält es sich jedoch anders. Bei dem grossen Unterschiede, welcher hier zwischen dem inneren Drucke der Flüssigkeit und dem Dampfdrucke herrscht, bleibt die Dichte der Flüssigkeit nicht bis zur Oberfläche constant, sondern es findet zwischen Flüssigkeits- und Dampfdrucke ein allmäliger Übergang statt.¹ Es ist daher durchaus nicht dasselbe, ob die Molekel direct durch die halbdurchlässige Wand aus der Lösung ins Lösungsmittel übertritt oder den Weg durch die freien Oberflächen nimmt. Wir können jedoch leicht beweisen, dass die auf beiden Wegen zu leistende Arbeit immer dieselbe ist.

Denken wir uns ein O-förmiges, in sich selbst geschlossenes Rohr (s. d. Fig.), welches in seinem unteren Buge eine halbdurchlässige Wand c besitzt. Im Schenkel a befinde sich das Lösungsmittel, im Schenkel b die Lösung, das osmotische Gleichgewicht sei hergestellt. Ist die mittlere Energie einer Molekel im Dampfe

¹ Siehe J. Stefan, Wied. Ann., XXIX, S. 663 ff.

E , so ist sie im Lösungsmittel $E+e+a$, in der Lösung $E+e+a'$. Dabei entspricht e der Arbeitsleistung, welche durch innere Veränderungen der Molekel benötigt wird. Wäre nun die Arbeit, welche die Molekel beim Durchgange durch die halbdurchlässige Wand zu leisten hat, nicht gleich $a'-a$, sondern grösser oder kleiner, so würde die mittlere Energie einer Molekel sowohl im Lösungsmittel als in der Lösung nicht gleich jener in der Nähe der freien Oberfläche, sondern ebenfalls entsprechend grösser oder kleiner sein. Der Erfolg wäre also eine beständige Temperaturdifferenz in den verschiedenen Theilen der Lösung und des Lösungsmittels, so dass wir hier eine unversiegbare Quelle lebendiger Kraft hätten, was nach dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft nicht anzunehmen ist. Es ist mithin thatsächlich die Arbeit einer Molekel beim Übergange aus der Lösung ins Lösungsmittel gleich $a'-a$, die Arbeit beim Übergange der Masseneinheit gleich $\frac{a'-a}{m}$, wenn m die Masse einer Molekel ist. Wir können demnach die Gleichung 1) schreiben

$$\frac{a'-a}{m} = pv. \quad 2)$$



Unter der Capillaritätsconstanten α verstehen wir nichts anderes als die Arbeit, welche zur Vergrösserung der freien Oberfläche der Flüssigkeit um die Flächeneinheit geleistet werden muss. Bei vollständig analogen Flüssigkeiten, wie wir es vom Lösungsmittel und einer verdünnten Lösung annehmen können, werden daher die Capillaritätsconstanten den Arbeiten a und a' proportional sein; wir können daher für das Lösungsmittel $\frac{a}{m} = k\alpha$, für die Lösung entsprechend $\frac{a'}{m} = k\alpha'$ setzen, wenn k eine Constante. Daraus folgt für die Gleichung 2)

$$\frac{a'-a}{m} = k(\alpha' - \alpha) = pv. \quad 3)$$

Für verdünnte Lösungen können wir v constant annehmen, woraus folgt, dass $\alpha' - \alpha$, das ist die Zunahme der Capillaritäts-

constanten mit der Concentration der Lösung, proportional dem osmotischen Drucke ist. Dieser ist aber proportional der Concentration der Lösung und ist bei gleichviel Molekeln des Gelösten für alle Körper eine constante Grösse. Dasselbe gilt demnach auch für die Änderung der Capillaritätsconstanten; dieselbe wächst proportional der Concentration, und es ist in ein und demselben Lösungsmittel die moleculare Zunahme der Capillaritätsconstanten für alle gelösten Substanzen eine constante Grösse.

Für die Elektrolyten haben wir nicht dieses einfache Gesetz, sondern es ergibt sich bei ihnen der osmotische Druck grösser, als nach dem genannten Gesetze zu erwarten steht. Diese Ausnahmen finden ihre Erklärung in der theilweisen Dissociation der einzelnen Bestandtheile des Elektrolyten in der Lösung. Um daher den wirklichen osmotischen Druck zu finden, hat man den nach der Regel berechneten noch mit einem Factor i zu multipliciren, welcher als Mass der Dissociation angesehen werden kann. Dasselbe hat zu geschehen, wenn man für Lösungen von Elektrolyten die moleculare Zunahme der Capillaritätsconstanten richtig erhalten will.

Trotz der zahlreichen Bestimmungen der Capillaritätsconstanten von Lösungen, welche wir bereits besitzen, hielt ich es dennoch für sehr nothwendig, von Neuem eine Reihe von Messungen vorzunehmen. Unser Gesetz bezieht sich nämlich bloss auf verdünnte Lösungen, ausserdem ist die Zunahme der Cohäsion mit der Concentration der Lösung sehr klein. Sie beträgt bei Nichtelektrolyten für ein Grammäquivalent im Liter noch nicht 1%; eine derartige Lösung können wir aber schon nicht mehr eine verdünnte nennen. Um daher obiges Gesetz zu prüfen, bedarf es sehr genauer Messungen. Diese Genauigkeit glaube ich mit Hilfe jener Methode erreicht zu haben, welche ich in der Abhandlung: „Über die Abhängigkeit der Capillaritätsconstanten von der Temperatur und deren Bedeutung für die Theorie der Flüssigkeiten“¹ ausführlich beschrieben habe. Bei vorsichtiger Behandlung des Apparates erhielt ich Werthe, welche im Maximum um etwa zwei Promille unter einander abweichen. In der Regel

1 Wien. Ber. C. S. 245 ff.

wurden zehn derartige Messungen an jeder Lösung vorgenommen und der Mittelwerth sämmtlicher zur Rechnung benützt. Alle Untersuchungen wurden nahe bei $13\cdot5^\circ$ gemacht und sodann auf diese Temperatur reducirt. Die Reduction wurde sowohl für das spezifische Volumen als auch für die Capillaritätsconstante der Lösung mit Hilfe der entsprechenden Temperaturcoefficienten des Wassers vorgenommen. Man kann sich dies gestatten, da die bewussten Coëfficienten sowohl für die Lösung als das Lösungsmittel wenig von einander abweichen und die so gemachten Fehler keinen bemerkenswerthen Einfluss haben.

Im Folgenden habe ich das gesammte Beobachtungsmaterial zusammengestellt. Dabei bedeutet h den Höhenunterschied der beiden Enden der Capillarröhren in einem willkürlichen Masse, M das Moleculargewicht des Gelösten, s das spezifische Gewicht, v das spezifische Volumen, beides bezogen auf Wasser von 4° als Einheit, \mathfrak{N} ist die Zahl der Grammmolekeln im Liter der Lösung, α die Capillaritätsconstante (c.-g.-s.). Letztere wurde nach der in der oben erwähnten Abhandlung abgeleiteten Formel

$$\alpha = 1\cdot777 \frac{h}{v + 0\cdot1882}$$

berechnet.

Wasser.

h	
48·84, 48·86	
48·82, 48·87	$s = 0\cdot9994$
48·86, 48·45	$v = 1\cdot0006$
48·87, 48·88	$\alpha = 73\cdot035$
48·89, 48·86	} ($13\cdot5^\circ$)
Mittel.. 48·860 ($13\cdot5^\circ$)	

Chlornatrium, $M = 58\cdot5$.

h	19·90% NaCl	h	10·40% NaCl
46·15, 46·12	$\mathfrak{N} = 3\cdot91$	47·38, 47·37	$\mathfrak{N} = 1\cdot96$
46·11, 46·14	$s = 1\cdot1495$ ($12\cdot1^\circ$)	47·34, 47·33	$s = 1\cdot0756$ ($13\cdot5^\circ$)
46·13, 46·14	$s = 1\cdot1493$	47·36, 47·31	$s = 1\cdot0757$
46·18, 46·14	$v = 0\cdot8701$	47·28, 47·37	$v = 0\cdot9297$
46·18	$\alpha = 77\cdot479$ } ($13\cdot5^\circ$)	47·32	$\alpha = 75\cdot251$ } ($13\cdot1^\circ$)
Mittel 46·143 ($13\cdot5^\circ$)		Mittel 47·340 ($13\cdot1^\circ$)	$\alpha = 75\cdot179$ ($13\cdot5^\circ$)

Chlorkalium, $M = 74 \cdot 6$.

h	20·5% KCl	h	10·3% KCl
45·41, 45·38	$\varrho = 3 \cdot 13$	47·21, 47·19	$\varrho = 1 \cdot 47$
45·45, 45·38	$s = 1 \cdot 1396$ (11·4°)	47·29, 47·20	$s = 1 \cdot 0678$ (11·9°)
45·35, 45·36	$s = 1 \cdot 1395$	47·27, 47·28	$s = 1 \cdot 0677$
45·39, 45·44	$v = 0 \cdot 8775$	47·29, 47·22	$v = 0 \cdot 9366$
45·47, 45·43	$\alpha = 75 \cdot 712$	47·20, 47·29	$\alpha = 74 \cdot 638$
	$\alpha = 75 \cdot 423$ (13·5°)		$\alpha = 74 \cdot 513$ (13·5°)
Mittel 45·406 (11·9°)		Mittel 47·244 (12·6°)	

Chlorammonium, $M = 53 \cdot 5$.

h	22·4% NH ₄ Cl	h	11·3% NH ₄ Cl
49·68, 49·66	$\varrho = 4 \cdot 46$	49·30, 49·24	$\varrho = 2 \cdot 19$
49·65, 49·64	$s = 1 \cdot 0664$ (13·7°)	49·25, 49·24	$s = 1 \cdot 0346$ (12·4°)
49·59, 49·66	$s = 1 \cdot 0665$	49·28, 49·32	$s = 1 \cdot 0345$
49·60, 49·66	$v = 0 \cdot 9377$	49·32, 49·24	$v = 0 \cdot 9667$
49·61, 49·62	$\alpha = 78 \cdot 343$	49·25	$\alpha = 75 \cdot 813$
	$\alpha = 78 \cdot 306$ (13·5°)		$\alpha = 75 \cdot 668$ (13·5°)
Mittel 49·637 (13·3°)		Mittel 49·271 (12·7°)	

Chlormagnesium, $M = 59 \cdot 8$.

h	19·6% MgCl ₂	h	12·3% MgCl ₂
46·40, 46·46	$\varrho = 2 \cdot 37$	46·95, 47·05	$\varrho = 1 \cdot 41$
46·40, 46·43	$s = 1 \cdot 1507$ (14·0°)	47·00, 47·01	$s = 1 \cdot 0933$ (12·7°)
46·42, 46·40	$s = 1 \cdot 1509$	46·98, 47·02	$s = 1 \cdot 0932$
46·39, 46·37	$v = 0 \cdot 8689$	47·00, 47·01	$v = 0 \cdot 9148$
46·36, 46·45	$\alpha = 78 \cdot 012$	46·99, 47·04	$\alpha = 75 \cdot 727$
	$\alpha = 77 \cdot 994$ (13·5°)		$\alpha = 75 \cdot 654$ (13·5°)
Mittel 46·408 (13·4°)		Mittel 47·005 (13·1°)	

Natriumnitrat, $M = 85 \cdot 1$.

h	24·6% NaNO ₃	h	12·4% NaNO ₃
43·89, 43·87	$\varrho = 3 \cdot 41$	46·59, 46·54	$\varrho = 1 \cdot 58$
43·82, 43·85	$s = 1 \cdot 1777$ (12·4°)	46·55, 46·54	$s = 1 \cdot 0844$ (13·2°)
43·85, 43·86	$s = 1 \cdot 1777$	46·52, 46·54	$s = 1 \cdot 0845$
43·89, 43·83	$v = 0 \cdot 8491$	46·52, 46·51	$v = 0 \cdot 9221$
43·90, 43·82	$\alpha = 75 \cdot 105$	46·53, 46·52	$\alpha = 74 \cdot 480$
	$\alpha = 74 \cdot 942$ (13·5°)		$\alpha = 74 \cdot 355$ (13·5°)
Mittel 43·858 (12·6°)		Mittel 46·536 (12·8°)	

Natriumcarbonat, $M = 106 \cdot 1$.

h	$10 \cdot 30\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$
45·78, 45·86	$\mathfrak{A} = 1 \cdot 08$
45·82, 45·78	$s = 1 \cdot 1078 \text{ (} 11 \cdot 5^\circ \text{)}$
45·81, 45·86	$s = 1 \cdot 1078$
45·81, 45·78	$v = 0 \cdot 9027$
45·79, 45·84	$\alpha = 74 \cdot 628$
	$\alpha = 74 \cdot 255 \text{ (} 13 \cdot 5^\circ \text{)}$
Mittel.. 45·813 (11·4°)	

Zucker, $M = 342$.

h	$35 \cdot 20\% \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	h	$25 \cdot 20\% \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
43·58, 43·47	$\mathfrak{A} = 1 \cdot 20$	45·16, 45·13	$\mathfrak{A} = 0 \cdot 82$
43·56, 43·53	$s = 1 \cdot 1602 \text{ (} 13 \cdot 8^\circ \text{)}$	45·18, 45·14	$s = 1 \cdot 1059 \text{ (} 13 \cdot 5^\circ \text{)}$
43·48, 43·50	$s = 1 \cdot 1604$	45·11, 45·12	$s = 1 \cdot 1060$
43·56, 43·52	$v = 0 \cdot 8618$	45·13, 45·13	$v = 0 \cdot 9042$
43·50, 43·50	$\alpha = 73 \cdot 652$	45·07, 45·14	$\alpha = 73 \cdot 414$
	$\alpha = 73 \cdot 511 \text{ (} 13 \cdot 5^\circ \text{)}$		$\alpha = 73 \cdot 346 \text{ (} 13 \cdot 5^\circ \text{)}$
Mittel 43·520 (12·7°)		Mittel 45·131 (13·1°)	

Da unsere Lösungen noch nicht jenen Verdünnungsgrad besitzen, bei welchen die abgeleiteten Gesetze ihre volle Geltung haben, so ist es vorerst natürlich, dass sich eine lineare Zunahme der Capillaritätsconstanten mit der Concentration nur angenähert zeigt; es würde demnach die daraus berechnete moleculare Zunahme nicht den wirklichen Werth ergeben. Ich stelle daher die Zunahme ζ durch eine Gleichung von der Form

$$\zeta = \mu q + \nu q^2$$

dar. μ und ν sind zwei Constanten, und zwar ist μ die moleculare Zunahme, wenn q die Zahl der gelösten Äquivalente bezeichnet.

Nach unserem Gesetze muss nun μ , dividirt durch jenen Factor i , welcher von der Dissociation herrührt, für alle Substanzen eine constante Grösse sein. Die Werthe der i entnahm ich Arrhenius' Angaben, wie sie aus den Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen folgen.¹

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, I, S. 631 ff.

In folgender Tabelle sind sämmtliche Resultate zusammengestellt:

	μ			$\frac{\mu}{i}$
NaCl	1·05	0·021	1·90	0·55
KCl ..	1·22	—0·146	1·82	0·67
NH ₄ Cl	1·22	—0·009	1·88	0·65
MgCl ₂	1·51	0·25	2·64	0·57
NaNO ₃	1·07	—0·15	1·82	0·59
Na ₂ CO ₃ . . .	1·13	—	2·18	0·52
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	0·35	0·044	1·00	0·35

Sehen wir von der Zuckerlösung ab, so ist die Übereinstimmung der verschiedenen $\frac{\mu}{i}$ eine sehr befriedigende. Es sind die Abweichungen ähnlicher Art, wie jene, welche die Methode der molecularen Erniedrigung der Dampfspannung und des Gefrierpunktes ergibt. Es haben diese Abweichungen auch nichts Befremdliches, wenn man bedenkt, dass der Grad der Dissociation, mithin auch der Factor i , keine constante Grösse ist, sondern mehr oder weniger von der Temperatur und der Concentration der Lösung beeinflusst wird. Was die Zuckerlösung betrifft, so dürfen wir darin keine Ausnahme erblicken, indem wegen des grossen Moleculargewichtes des Zuckers die Zunahme der Cohäsion mit der Concentration so gering ist, dass kleine Beobachtungsfehler schon einen sehr erheblichen Einfluss auf das Resultat haben.

Das Gewicht, welches einem jeden $\frac{\mu}{i}$ zukommt, ist wegen der ziemlich gleich grossen Concentration der untersuchten Lösungen dem μ direct und dem Moleculargewichte verkehrt proportional. Ziehen wir dies in Rechnung, so ergibt sich als Mittel

$$\frac{\mu}{i} = 0\cdot59 \text{ (13}\cdot5^\circ\text{)}.$$

Wir wollen nun unsere Resultate mit jenen Anderer vergleichen. Quincke¹ zieht aus seinen umfangreichen Untersuchungen im Wesentlichen folgende Schlüsse. Es ist die wirk-

¹ Pogg. Ann., CLX, S. 560.

liche Cohäsion (α) proportional dem Salzgehalte, ferner haben die Lösungen der Chloride dieselbe moleculare Zunahme der Cohäsion, so dass sich bei diesen Salzen die Beobachtungen an Capillarröhren nahezu durch die Gleichung

$$(\alpha) = 7 \text{ mg}, 35 + 0 \cdot 1783 y,$$

die Beobachtungen an flachen Luftblasen nahezu durch die Gleichung

$$\alpha = 8 \text{ mg}, 30 + 0 \cdot 1870 y$$

darstellen lassen, wobei y die Zahl der Äquivalente bedeutet, welche in 100 Äquivalenten Wasser gelöst sind. Rechnen wir diese Zahlen in absolutes Mass (c.-g.-s.) um, so ergibt dies

$$(\alpha) = 72 \cdot 0 - 0 \cdot 97 q, \quad \alpha = 81 \cdot 4 - 1 \cdot 02 q.$$

Es ist also bei Quincke der Werth von μ etwas kleiner als der unserige. Dies findet seinen Grund lediglich darin, dass die untersuchten Lösungen nicht hinreichend verdünnt waren. Im Übrigen müssen wir die Messungen Quincke's mit Rücksicht auf seine Messmethoden ausgezeichnet nennen. Dass er überhaupt obige Beziehung fand, rührt daher, dass der Grad der Dissociation bei den meisten Chloriden ziemlich derselbe ist, so dass sich der Factor i für die verschiedenen Salze nur wenig ändert; gleichzeitig erklärt dies auch, warum nur für die Chloride diese Beziehung gefunden wurde und nicht auch für andere Substanzen. Dazu kommt noch, dass die Chloride das kleinste Moleculargewicht haben, mithin die Cohäsion mit dem Procentgehalte der Lösung viel rascher wächst, als bei Salzen von grossem Moleculargewichte, so dass bei letzteren die Beobachtungsfehler das Resultat in viel beträchtlicherem Masse stören.

P. Volkmann¹ folgert aus seinen Messungen: „Mit Ausnahme von Chlorammonium nimmt die specifische Cohäsion a^2 mit zunehmendem Salzgehalte ab. Im Allgemeinen nimmt bei grösserem Salzgehalte a^2 langsamer ab als bei geringerem, ja bei MgCl_2 und K_2CO_3 nimmt bei sehr hohem Salzgehalte a^2 wieder zu“. Bedenkt man, dass a^2 weiter nichts ist, als ein der

¹ Wied. Ann., XVII, S. 378 ff.

Steighöhe proportionaler Werth, so müssen sich diese Folgerungen angenähert auch bei unserer Methode ergeben, wenn wir für die Steighöhe den Höhenunterschied der beiden Röhrenenden h einführen. In der That zeigen unsere Resultate, dass mit Ausnahme des Chlorammonium allen Lösungen ein kleineres h zukommt als dem reinen Wasser. Nach Volkmann nimmt ferner die wirkliche Cohäsion α durchwegs mit zunehmendem Salzgehalte zu, und zwar ist die Zunahme dem Salzgehalte (der Anzahl Salzäquivalente y , die mit 100 Äquivalenten Wasser in der Salzlösung verbunden sind) nahezu proportional. Die Zunahme x beträgt für ein Äquivalent

NaCl	KCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂	NaNO ₃	Na ₂ CO ₃
0·181	0·160	0·131	0·197	0·111	0·112 (mg)
0·99	0·87	0·71	1·07	0·61	0·61 (c.-g.-s.)
1·05	1·22	1·22	1·51	1·07	1·13

In der 3. Reihe dieser Tabelle sind Volkmann's Zahlen auf die von uns gebrauchten Masseinheiten umgerechnet, die 4. Reihe enthält unsere eigenen Resultate. Auch hier erweisen sich, ebenso wie im Vergleiche zu Quincke's Messungen, unsere Werthe grösser, und zwar aus ebendenselben Gründen wie dort.

In seiner Abhandlung „Über die Steighöhe der Lösungen in Capillarröhren und über das allgemeine Gesetz dieser Erscheinung“ stellt M. Goldstein¹ folgenden Satz auf: „Ist H die Steighöhe des Wassers, h die Steighöhe der Lösung, M das Moleculargewicht der gelösten Substanz, i der van't Hoff'sche Coëfficient und C eine Constante, die sich mit dem Procentgehalte der gelösten Substanz ändert, so ist

$$\frac{H-h}{HM} i = C.$$

Zum Belege dafür sind folgende Daten angegeben. Bei einem Gehalte von 17·776% war 10000 $\frac{H-h}{HM} i$ für

NaCl	13·35	SrCl ₂	13·78
KCl	13·24	BaCl ₂ ...	13·77
MgCl ₂	13·26	CoCl ₂	13·95
CaCl ₂ .	13·36	CdCl ₂ .	13·87

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, V, S. 233 ff.

$$\frac{a' - a}{m} = k(\alpha' - \alpha) = pv.$$

Bei constanter Concentration der Lösung gilt für den osmotischen Druck die Gleichung

$$p = p_0(1 + \gamma t),$$

wenn p_0 der Druck bei der Temperatur 0° , γ der Ausdehnungscoefficient der Gase und t die Temperatur ist. Daraus folgt

$$k(\alpha' - \alpha) = p_0(1 + \gamma t)$$

oder

$$\alpha' = \alpha + \frac{p_0}{k}(1 + \gamma t) = \alpha + k_0 \mathfrak{A} i (1 + \gamma t),$$

wenn k_0 eine neue Constante ist. \mathfrak{A} und i haben die früher erwähnte Bedeutung. Für $t = 13 \cdot 5^\circ$ fanden wir $\alpha' = \alpha + 0 \cdot 59 \mathfrak{A} i$, woraus sich $k_0 = 0 \cdot 56$ ergibt; also

$$\alpha' = \alpha + 0 \cdot 56 \mathfrak{A} i (1 + \gamma t). \quad 4)$$

Zur Prüfung dieser Gleichung bestimmte ich für die meisten der früher angeführten Lösungen die Capillaritätsconstante auch für die Temperaturen 50° und 80° , doch begnügte ich mich bei diesen Untersuchungen mit dem Mittel aus je drei analogen Messungen. Im Nachstehenden folgt das gesammte Beobachtungsmaterial.

Wasser.

h		h	
45·40	$s = 0 \cdot 988$	42·54	$s = 0 \cdot 972$
45·37	$v = 1 \cdot 012$	42·43	$v = 1 \cdot 029$
45·35	$\alpha = 67 \cdot 18$	42·49	$\alpha = 62 \cdot 03$
} (50°)		} (80°)	

Mittel 45·37 (50°)

Mittel 42·49 (80°)

Chlorkalium.

h		h	
43·82	$s = 1 \cdot 060$	41·36	$s = 1 \cdot 045$
43·88	$v = 0 \cdot 943$	41·41	$v = 0 \cdot 957$
43·94	$\alpha = 68 \cdot 91$	41·42	$\alpha = 64 \cdot 25$
} (50°)		} (80°)	

Mittel 43·88 (50°)

Mittel 41·40 (80°)

Natriumcarbonat.

h	$\mathcal{A} = 1.08$
42.25	$s = 1.095$
42.21	$v = 0.913$
42.28	$\alpha = 68.22$

} (50°)

Mittel 42.25 (50°)

Zucker.

h	$\mathcal{A} = 1.20$
40.42	$s = 1.162$
40.47	$v = 0.861$
40.42	$\alpha = 68.52$

} (50°)

Mittel 40.44 (50°)

h	$\mathcal{A} = 1.20$
38.25	$s = 1.147$
38.28	$v = 0.872$
38.33	$\alpha = 64.18$

} (80°)

Mittel 38.29 (80°)

h	$\mathcal{A} = 0.82$
41.91	$s = 1.099$
41.85	$v = 0.910$
41.96	$\alpha = 67.74$

} (50°)

Mittel 41.91 (50°)

h	$\mathcal{A} = 0.82$
39.53	$s = 1.076$
39.40	$v = 0.929$
39.40	$\alpha = 62.68$

} (80°)

Mittel 39.44 (80°)

In der folgenden Tabelle sind die beobachteten mit den nach Gleichung 4) berechneten Werthen der Capillaritätsconstanten α' zusammengestellt, wobei für Wasser

$$\alpha(13.5^\circ) = 73.04, \quad \alpha(50^\circ) = 67.18, \quad \alpha(80^\circ) = 62.03.$$

Substanz	\mathcal{A}	t	α' (beob.)	α' (ber.)	
NaCl	3.91	1.90	13.5°	77.48	77.42
"	1.96	"	"	75.18	75.24
KCl	3.13	1.82	"	75.42	76.39
"	1.47	"	"	74.51	74.61
"	"	"	50	68.91	68.95
"	"	"	80	64.25	63.97
NH ₄ Cl	4.46	1.88	13.5	78.31	77.99
"	"	"	50	73.21	72.50
"	"	"	80	67.91	67.84
"	2.19	"	13.5	75.67	75.46
"	"	"	50	70.40	69.91
"	"	"	80	65.45	65.01
MgCl ₂	2.37	2.64	13.5	77.99	76.73
"	"	"	50	74.14	71.33

Hier haben wir das Gesetz, nach welchem sich der Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten einer Lösung mit der Concentration derselben ändert. Es ist das ebenfalls ein allgemeines, für alle verdünnten Lösungen giltiges Gesetz, welches wir folgendermassen formuliren können:

Die moleculare Erniedrigung des Temperaturcoefficienten der Capillaritätsconstanten ist für alle gelösten Körper eine constante Grösse.

Aus den Werthen von α' bei $13\cdot5^\circ$ und 80° berechnete ich für die Gleichung 5) α'_0 und ε' . Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen benützte ich sodann, um nach derselben Gleichung α' für die Temperatur 50° zu berechnen. Die gute Übereinstimmung, welche sich dabei zwischen Beobachtung und Rechnung zeigt, bestätigt die Berechtigung der Gleichung 5), sowie die weiter daraus gemachten Folgerungen. Die beiden letzten Spalten der folgenden Tabelle zeigen dies. Dieselbe Tabelle enthält unter ε' (beob.) die auf dem soeben erwähnten Wege gefundenen ε' , unter ε' (ber.) die nach der Gleichung 6) gefundenen Zahlen. Für Wasser erhalten wir nach obigem Vorgange

$$\alpha_0 = 75\cdot24, \quad \varepsilon = 0\cdot00219.$$

Substanz	\mathcal{A}	α_0	ε' (beob.)	ε' (ber.)	α'_{50} (beob.)	α'_{50} (ber.)
KCl	1·47	76·63	0·00202	0·00207	68·91	68·89
NH ₄ Cl	4·46	80·39	194	182	73·21	72·59
„	2·19	77·77	198	201	70·40	70·07
MgCl ₂	2·37	79·91	179	192	74·14	72·76
„	1·41	77·25	193	203	70·63	69·80
NaNO ₃ .	3·41	76·87	186	192	69·96	69·71
„	1·58	76·58	215	207	69·04	68·35
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1·20	75·40	186	214	68·52	68·39
	0·82	75·48	212	215	67·74	67·47

Wie es die Theorie verlangt, sind sämtliche beobachteten ε' kleiner als ε . Die gemessenen und berechneten Werthe stimmen ebenfalls so gut überein, als sich erwarten lässt. Während also die Cohäsion selbst mit zunehmender Concentration der Lösung wächst, nimmt der Temperaturcoefficient derselben ab. Es scheint diese Beziehung zwischen der Capillaritätsconstanten und deren Temperaturcoefficienten den Flüssigkeiten im Allgemeinen zuzukommen, wenigstens zeigt sich bei jenen Flüssigkeiten, welche

ich selbst untersuchte,¹ dass das Wasser mit der grössten Capillaritätsconstanten den kleinsten Temperaturcoefficienten, der Äther mit der kleinsten Cohäsion den grössten Temperaturcoefficienten besitzt, für die übrigen Flüssigkeiten diese beiden Grössen zwischen jenen liegen.

Nehmen wir die Flüssigkeiten für unzusammendrückbar an, so lässt sich in der Gleichung $\frac{a}{m} = k\alpha$ die Grösse k bestimmen.

Ist nämlich N die Zahl der Molekeln der Masseneinheit, so ist die Zahl in der Volumeinheit gleich $\frac{N}{v}$, wenn v das spezifische Volumen und die in der Flächeneinheit der Flüssigkeit $\left(\frac{N}{v}\right)^{2/3}$.

Da α jene Arbeit ist, welche geleistet werden muss, um $\left(\frac{N}{v}\right)^{2/3}$ Molekeln aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, so $\alpha = \frac{a}{2} \left(\frac{N}{v}\right)^{2/3}$, indem die Arbeit zum Transport der Molekel aus dem Inneren an die Oberfläche halb so gross ist, als zur Überführung aus dem Inneren der Flüssigkeit in das Innere des Dampfes.² Daraus folgt $k = \frac{2}{m} \left(\frac{v}{N}\right)^{2/3}$. Führen wir diesen Werth von k in die Gleichung 3) ein, so

$$\frac{2}{m} \left(\frac{v}{N}\right)^{2/3} (\alpha' - \alpha) = pv.$$

Beachten wir noch, dass die Dichte der Flüssigkeit $s = \frac{1}{v}$, mithin $m = s\delta^3 = \frac{\delta^3}{v}$, wenn δ^3 das Volumen ist, welches eine Molekel einnimmt, und $mN = 1$, so lässt sich aus diesen Gleichungen leicht finden

$$\delta = \frac{2(\alpha' - \alpha)}{p}$$

Für eine einprocentige Zuckerlösung findet Pfeffer bei 0° den osmotischen Druck von 49·3 cm Quecksilber.³ Das Molecular-

¹ Wien. Ber., C.

² Siehe Stefan, Wied. Ann., XXIX, S. 657 ff.

³ Siehe Ostwald, Grundr. d. allg. Chem., S. 131.

gewicht des Zuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist 342. Für eine Grammolekel gelöster Substanz im Liter fanden wir $\alpha' - \alpha = \mu = 0.59$ (13.5°). Drücken wir nun alles in absoluten Einheiten aus, und setzen wir das spezifische Gewicht des Quecksilbers gleich 13.6 , so wird

$$\delta = \frac{2.0 \cdot 59}{49 \cdot 3.13 \cdot 6.981 \cdot 34 \cdot 2 (1 + 13.5 \cdot 0.00366)} = 50 \cdot 10^{-9} \text{ cm.}$$

O. E. Meyer¹ gibt für den Durchmesser der Wassermolekel, wie man ihn nach den Methoden der kinetischen Gastheorie erhält, $44 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$ an. Wir haben hier also eine ausgezeichnete Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden gefundenen Grössen.

Nach Stefan² können wir die hydrostatische Grundgleichung schreiben

$$v dp = dA,$$

wobei dA die Arbeit ist, welche die Kräfte leisten, wenn die Masseneinheit Flüssigkeit von einem Punkte zu einem anderen übergeht, in welchem der Druck um dp grösser ist. v ist vom Drucke abhängig, und zwar können wir für Drucke, welche nicht sehr grosse Unterschiede zeigen,

$$v = v_0 [1 + \zeta(p_1 - p)]$$

setzen, wenn v_0 das Volumen beim äusseren Drucke gleich Null, ζ der Compressionscoefficient, p_1 der innere Druck und p der Gesamtdruck ist, unter welchem die Flüssigkeit steht. Wir erhalten sodann

$$v_0 [1 + \zeta(p_1 - p)] dp = dA.$$

Es sei nun p_1 der innere Druck des Lösungsmittels, p_2 jener der Lösung. Durch Integration erhalten wir dann

$$v_0 \int_{p_1}^{p_2} [1 + \zeta(p_1 - p)] dp = \left[p_2 - p_1 - \frac{\zeta}{2} (p_2 - p_1)^2 \right] = A.$$

Die Arbeit, welche beim Übergange der Masseneinheit Flüssigkeit aus dem Lösungsmittel in die Lösung die Kräfte leisten, ist

¹ Theorie d. Gase, S. 231.

² Ebenda.

$$A = \frac{a' - a}{m} = p v_0,$$

wenn wir jetzt mit p den osmotischen Druck bezeichnen. Daraus folgt

$$p_2 - p_1 - \frac{\zeta}{2} (p_2 - p_1)^2 = p.$$

Lösen wir diese Gleichung nach $p_2 - p_1$ auf, so

$$p_2 - p_1 = \frac{1}{\zeta} - \sqrt{\frac{1}{\zeta^2} - \frac{2p}{\zeta}}.$$

Für verdünnte Lösungen ist $\frac{1}{\zeta}$ gegen p sehr gross; wir können daher mit Vernachlässigung der höheren Glieder setzen

$$\sqrt{\frac{1}{\zeta^2} - \frac{2p}{\zeta}} = \frac{1}{\zeta} (1 - \zeta p);$$

es ist demnach

$$p_2 - p_1 = p.$$

Für verdünnte Lösungen ist also der osmotische Druck nichts anderes als der Unterschied zwischen den inneren Drucken der Lösung und des Lösungsmittels. Je concentrirter jedoch die Lösung wird, umso mehr erweist sich

$$p_2 - p_1 > p.$$

In der Abhandlung „Zur Theorie der Dampfspannung“¹ leitete ich auf Grund der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten eine Formel für die Dampfspannung ab, welche im Wesentlichen durch das Glied $e^{-\frac{3a}{m c^2}}$ charakterisirt ist. Beschränkt man sich auf ein geringes Temperaturintervall, so genügt es vollständig, die Dampfspannung darzustellen durch

$$d = C e^{-\frac{3a}{m c^2}}. \quad (7)$$

Dabei ist C eine Constante, c^2 das mittlere Quadrat der progressiven Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln; es ist ferner

¹ Wien. Ber., XCIX (1890), S. 679 ff.

$a = a_0(1 - \varepsilon t)$, $c^2 = c_0^2(1 + \gamma t)$, wobei die Bedeutung der Buchstaben von früher her bekannt ist.

Lösen wir bei constanter Temperatur irgend eine Substanz in der Flüssigkeit, so wird die Dampfspannung erniedrigt, folglich muss der Ausdruck $\frac{3a}{m c^2}$ grösser werden. Dies kann sowohl durch Änderung des a , des c oder beider Grössen zugleich geschehen. Die Änderung von a kennen wir, indem a der Capillaritätsconstanten α proportional ist. Bezeichnen wir daher das a der Lösung mit a' , so $a' = a(1 + qz)$, wenn q die Zahl der Grammmolekeln des Gelösten im Liter und $z = \frac{\mu}{\alpha}$, da ja $\alpha' = \alpha + q\mu$ ist.

Es ist leicht einzusehen, dass auch c mit zunehmender Concentration der Lösung wachsen muss. $\frac{m c^2}{2}$ ist nämlich ein Bruchtheil der Gesamtenergie, welche in einer Molekel steckt. Wächst nun die Gesamtenergie, so wird auch $\frac{m c^2}{2}$, die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung, wachsen, und zwar werden die Zuwächse im selben Verhältnisse stehen wie die Energien selbst. Wie wir wissen, wächst nun die Gesamtenergie einer Molekel beim Übertritte aus dem Lösungsmittel in die Lösung um den Betrag $a' - a = qza$, folglich wird auch $\frac{m c^2}{2}$ um einen Betrag wachsen, welcher proportional qza ist. Wir erhalten also den wichtigen Satz:

Die Gesamt- sowie jede Theilenergie des Lösungsmittels wächst mit der Concentration der Lösung derart, dass für gleichviel Molekeln des Gelösten der Energiezuwachs eine constante Grösse ist.

Dabei ist natürlich wie immer zu beachten, dass bei dissociirten Substanzen nicht das Moleculargewicht M , sondern die Grösse $\frac{M}{i}$ in Rechnung zu ziehen ist. Unter Theilenergien verstehe ich hier die einzelnen Energien (potentielle Energie, kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung, kinetische Energie der Rotation u. s. w.), deren Summe die Gesamtenergie ausmacht.

nur q ändern; mithin enthält diese Gleichung das Gesetz der molecularen Erniedrigung der Dampfspannung.

Für $q = 1$ ergibt das Experiment für Wasser als Lösungsmittel $\Delta = 1.85^\circ$, $\frac{d-d'}{d} = 0.0185$; $\alpha = \frac{\mu}{\alpha}$ ist bekannt. Aus den Dampfspannungen des Wassers bei 10° und 15° erhalten wir nach Gleichung 7) $\frac{3a_0}{mc_0^2} = 12.0$, wenn wir in $\frac{3a}{mc^2} = \frac{3a_0(1-\epsilon t)}{mc_0^2(1+\gamma t)}$ den Coëfficienten $\epsilon = 0.00232$ setzen. Es bietet uns demnach sowohl die Gleichung 8) als die Gleichung 9) die Möglichkeit, λ zu berechnen. Es ist nicht nöthig, unter Δ bloss die Herabsetzung des Gefrierpunktes zu verstehen, wir können es ebenso gut den Temperaturunterschied nennen, welcher zwischen Lösung und Lösungsmittel vorhanden sein muss, wenn in beiden Flüssigkeiten das Lösungsmittel dieselbe kinetische Energie besitzen soll. Unter diesem Gesichtspunkte wollen wir Alles auf die Temperatur 13.5° beziehen. Es ist dann $T = 286.5$, $\alpha = 0.00808$, $\frac{3a}{mc^2} = 11.2$. Nach Gleichung 8) erhalten wir daraus

$$\lambda = 0.00646,$$

nach Gleichung 9)

$$\lambda = 0.00643.$$

Wir haben also eine vorzügliche Übereinstimmung.

Während es uns gelungen ist, auf Grund einer kinetischen Moleculartheorie der Flüssigkeiten nebst einigen neuen auch die bereits bekannten Gesetzmässigkeiten abzuleiten, welche die Eigenschaften verdünnter Lösungen aufweisen, erhalten wir nicht den geringsten Aufschluss über die Rolle, welche dabei dem Gelösten zukommt. Wir haben keinen Anhaltspunkt, zu entscheiden, ob der osmotische Druck kinetischer Natur ist oder nicht.

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: 1891

Band/Volume: [100_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: [Das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen. 493-514](#)