

**OSTWALDS KLASSIKER  
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN  
Band 110**

---

**Die Gesetze  
des chemischen Gleichgewichtes**

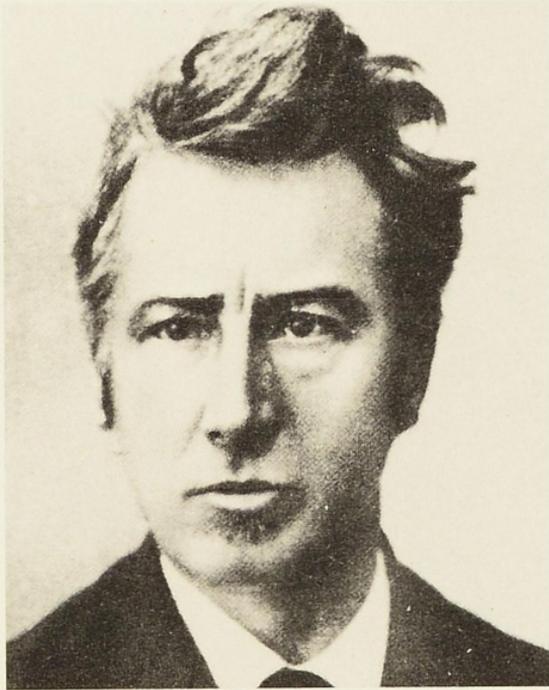
für den verdünnten, gasförmigen  
oder gelösten Zustand

von  
**Jacobus H. van't Hoff**

---

**Verlag Harri Deutsch**

OSTWALDS KLASSIKER  
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN  
Band 110



Jacobus H. van't Hoff  
30.8.1852 - 1.3.1911

**OSTWALDS KLASSIKER**  
**DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN**  
**Band 110**

**Die Gesetze**  
**des chemischen Gleichgewichtes**  
für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand

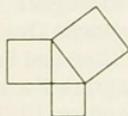
(Der Kgl. Schwed. Akad. d. Wissensch. vorgelegt am 14. Okt. 1885.)

Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. Bandet 21.

No. 17. Stockholm 1886.

von  
**Jacobus H. van't Hoff**

Übersetzt und herausgegeben  
von  
**G. Bredig**



Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

**Hoff, Jacobus H. van 't:**

Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten,  
gasförmigen oder gelösten Zustand / von Jacobus H. van 't Hoff.  
Übers. und hrsg. von G. Bredig. - 3. Aufl. - Thun ; Frankfurt am  
Main : Deutsch, 1997

(Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften ; Bd. 110)

ISBN 3-8171-3110-0

**ISBN 3-8171-3110-0**

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdrucks und der Vervielfältigung  
des Buches - oder von Teilen daraus - sind vorbehalten.

Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in  
irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren), auch nicht  
für Zwecke der Unterrichtsgestaltung, reproduziert oder unter Verwendung  
elektronischer Systeme verarbeitet werden.

Zu widerhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des  
Urheberrechtsgesetzes.

Der Inhalt des Werkes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren,  
Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und  
Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

© Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1997

1. Auflage Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig  
3. Auflage 1997

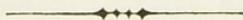
Druck: Rosch - Buch Druckerei GmbH, Hallstadt

Printed in Germany

## Inhaltsverzeichnis.

---

	Seite
Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes in den verdünnten Systemen. . . . .	3
Einleitung . . . . .	3
I. Anwendung der Grundsätze der Thermodynamik auf die Lösungen mit Hülfe der halbdurchlässigen Wand	6
II. Das Gesetz von <i>Boyle</i> in den verdünnten Lösungen. Die bei einer umkehrbaren, isothermen Aenderung geleistete Arbeit . . . . .	11
III. Das Gesetz von <i>Gay-Lussac</i> in den verdünnten Lösungen . . . . .	14
IV. Ausdruck der zusammengefassten Gesetze von <i>Boyle</i> und <i>Gay-Lussac</i> für verdünnte Lösungen. Vereinfachung, welche sich bei Betrachtung der molecularen Menge ergibt. Druck eines Systemes von Stoffen bei der Einheit der Concentration . . . . .	18
V. Gleichgewichtsgesetz bei constanter Temperatur im verdünnten Zustande . . . . .	21
VI. Gleichgewichtsgesetz bei veränderlicher Temperatur in verdünnten Zustande. . . . .	28
VII. Bestimmung von <i>i</i> für die im Wasser gelösten Stoffe	31
VIII. Anwendungen. Wässrige Lösungen:	
A. Chemisches Gleichgewicht bei constanter Temperatur . . . . .	42
B. Gleichgewicht bei veränderlicher Temperatur .	53
Eine allgemeine Eigenschaft der verdünnten Materie	62
Elektrische Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes . . . . .	74
Anmerkungen . . . . .	86



# Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes.<sup>1)</sup>

Von

J. H. van 't Hoff.\*)

(Kougl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. Bandet 21.  
Nr. 17. Stockholm 1886.)

[3]

## Einleitung.

Das chemische Gleichgewicht, dessen Gesetze wir kennen lernen wollen, ist das Gleichgewicht, welches sich bei gleichzeitiger Gegenwart der beiden in chemischer Hinsicht verschiedenen Zustände eines gegebenen Stoffes einstellen kann. Die Zersetzung des Kalksteins beim Erhitzen bietet hierfür ein classisches Beispiel: sie bleibt in der That stehen, auch ohne vollständig zu sein, sobald der Druck der Kohlensäure einen gewissen Werth erreicht hat, und wenn also in Folge dessen gleichzeitig unveränderter Kalkstein und seine Zersetzungsproducte neben einander vorhanden sind. Ein solches Gleichgewicht soll, um bei dem gewählten Beispiele zu bleiben, durch die folgende Bezeichnung ausgedrückt werden:



wo durch die beiden entgegengerichteten Pfeile angezeigt werden soll, dass das Gleichgewicht als das Ergebniss zweier entgegengesetzten Umwandlungen zwischen zwei verschiedenen Zuständen des Stoffes betrachtet werden kann, welche in der Folge mit den Ausdrücken »Erstes« und »zweites System« bezeichnet werden sollen.

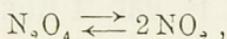
Die Gesetze, welche die relative Menge der beiden Systeme im Gleichgewichtszustande unter bestimmten Volumen- und

---

\*) Vergl. die Anmerkungen S. 86 u. folg. [ ] bezieht sich auf die Seitenzahlen des Originales.

Temperaturbedingungen beherrschen, können sowohl durch den Versuch wie durch die Theorie in Angriff genommen werden, wobei man bezüglich der letzteren zwischen zwei verschiedenen Ausgangspunkten zu unterscheiden hat, nämlich zwischen der Thermodynamik und der kinetischen Theorie.

Um zu zeigen, wie weit diese Gesetze bekannt sind, sei daran erinnert, dass es für die gasförmigen Systeme, welche genügend verdünnt sind, um die Gültigkeit der Gesetze von *Boyle* und von *Gay-Lussac* zu gestatten, wie z. B. beim Gleichgewichte der Untersalpetersäure



eine genügende Uebereinstimmung zwischen den Versuchsdaten und den theoretischen, auf oben genannten beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Ableitungen giebt. Das Gesetz, welches in einem solchen Falle die bei constanter Temperatur gültigen Beziehungen ausdrückt, stellt sich durch folgende Gleichung dar:

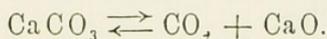
$$\frac{C''^{n''}}{C'^{n'}} = K, \quad (1)$$

in welcher  $C''$  und  $C'$  die Concentrationen der beiden Systeme, also in unserem Beispiele die Mengen von  $2\text{NO}_2$  und von  $\text{N}_2\text{O}_4$  pro Volumeneinheit,

$n''$  und  $n'$  die Anzahl Moleküle bezeichnen, welche zur Umwandlung des zweiten Systems in das erste nothwendig sind, folglich in unserem besonderen Beispiele  $n'' = 2$  und  $n' = 1$ .

$K$  endlich ist eine Constante, welche nur von der Temperatur abhängt.

Die angegebene Beziehung (1), welche wir in der Folge die Gleichung von *Guldberg* und *Waage* nennen wollen, lässt sich auch [4] auf das heterogene Gleichgewicht anwenden, bei welchem gleichzeitig feste oder flüssige und gasförmige Stoffe vorhanden sind, vorausgesetzt, dass diese letzteren die erwähnte Verdünnung haben. Wir nehmen z. B. wieder den Fall mit Kalkstein:



Der einzige Unterschied in der Anwendung der Gleichung (1) in diesen Fällen besteht darin, dass  $n'$  und  $n''$  nur auf diejenigen Körper sich beziehen, welche im Gaszustande vorhanden sind. Man hat also in unserem Beispiele  $n' = 0$  und  $n'' = 1$ .

Diese Sachlage hat einen Fortschritt erfahren durch Einführung der Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten  $K$  und der Temperatur, einer Beziehung\*), welche aus den Grundsätzen der Thermodynamik abgeleitet und durch die Erfahrung bestätigt worden ist. Sie wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2T^2}, \quad (2)$$

in welcher  $q$  die Wärme bedeutet, welche entwickelt wird, wenn bei constantem Volumen das Kilogrammolekulargewicht des zweiten Systemes sich in das erste umwandelt. Es sei beachtet, dass diese Beziehung auf beide soeben unterschiedene Formen des Gleichgewichtes, sowohl auf das homogene wie auf das heterogene, angewandt werden kann.

Während also die Gesetze für Systeme, welche ganz oder zum Theil aus genügend verdünnten gasförmigen Stoffen bestehen, wohl bekannt sind, ist dem nicht so für die Lösungen.

Obwohl eine gewisse Analogie<sup>2)</sup> der beiden Fälle auch eine Aehnlichkeit in den Gesetzen für beide Arten von Erscheinungen erwarten lässt, mangelt es dennoch an einer strengen Ableitung der Gesetze für das Gleichgewicht in den Lösungen.

Die vorliegende Arbeit soll dazu dienen, diese Lücke auszufüllen. Es ist in der That mit Hülfe der Thermodynamik möglich gewesen, die Gesetze des homogenen und heterogenen Gleichgewichtes für beliebige verdünnte Lösungen abzuleiten, und die erhaltenen Beziehungen erweisen sich in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Um das Ergebniss in kurzen Worten auszudrücken, bemerke ich, dass die Gleichung (2) auch noch unter diesen Umständen gültig ist, dass aber die für gasförmige Systeme streng gültige Gleichung von *Guldberg* und *Waage* meines Erachtens für die gelösten Systeme eine kleine Aenderung erfahren muss, indem sie die folgende Form annimmt:

$$\frac{C''^{\sum a..i..}}{C_i^{\sum a..i..}} = K.$$

\*) Der theoretische und experimentelle Beweis dieser Beziehung befindet sich ebenfalls auf den folgenden Seiten.

Die Bezeichnung  $a$  in diesem Ausdrucke lässt sich nur mit Hilfe des Gleichgewichtssymbols von der allgemeinen Form

$$a_1 M_1 + a_2 M_2 + \text{etc.} \rightleftharpoons a_1' M_1' + a_2'' M_2'' + \text{etc.}$$

erklären, wo  $M$  die Molekularformel einer Verbindung und  $a$  die Anzahl von Molekülen bedeuten, mit welchen diese Verbindung an der Umwandlung theilnimmt. Die in dem [5] obigen Ausdrucke vorkommende Grösse  $i$  schliesslich hängt von der Natur des Lösungsmittels ab und von der Natur der Verbindung, um welche es sich handelt. Für die Gase ist diese Grösse gleich Eins und führt also auf die Gleichung von *Guldberg* und *Waage*. Für die in Wasser gelösten Stoffe ist diese Grösse gleich der molekularen Gefrierpunktserniedrigung der Verbindung, dividirt durch 18,5. Für die verschiedenen Lösungen verweise ich auf die später folgenden Einzelheiten.

## I. Anwendung der Grundsätze der Thermodynamik auf die Lösungen mit Hilfe der halbdurchlässigen Wand.

Bei Inangriffnahme des Problems des Gleichgewichts in den Lösungen boten sich zwei Ausgangspunkte, die Thermodynamik und die kinetische Theorie.

Da es nun aber die Thermodynamik gewesen ist, welche zum Ziele geführt hat, so beginne ich damit, zuerst in kurzen Worten ihren Inhalt in der Form darzulegen, in welcher sie im Folgenden angewandt worden ist. Es handelt sich also um die zwei folgenden Gesetze:

Erster Hauptsatz der Thermodynamik. (Satz von der Erhaltung der Arbeit.)

Bekanntlich enthält dieser Satz die Thatsache, dass, wenn es sich nur um zwei Formen der Arbeit handelt, nämlich um mechanische Arbeit ( $P$ ) und um Wärme ( $Q$ ), jedes verschwundene Kilogrammster sich in Form von  $\frac{1}{423,55}$  ( $= A$ ) Kalorien wiederfindet und umgekehrt.

Hiervon interessirt uns besonders die Schlussfolgerung, welche Bezug hat auf einen sogenannten Kreisprozess, d. h. auf eine Reihenfolge von Umwandlungen, welche schliesslich

wieder auf den anfänglichen Zustand, von dem man ausgegangen ist, zurückführt. In einem solchen, an beliebigen Systemen und auf beliebige Weise ausgeführten Kreisprocesse ist die innere Arbeit Null, und der ausgesprochene Hauptsatz führt zur Gleichheit zwischen der Summe der absorbirten Wärmemengen ( $Q$ ) und der Summe der nach aussen geleisteten Arbeiten ( $F$ ), wenn man die letzteren jedesmal in Kalorien ausdrückt:

$$\Sigma Q = A \Sigma F \quad (1)$$

Es versteht sich von selbst, dass eine entwickelte Wärmemenge in diese Gleichung mit negativem Zeichen eintritt und ebenso eine von dem System verbrauchte Arbeitsmenge.

### Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik. (Satz von *Carnot-Clausius*.)

Dieser Satz sagt aus, dass die Wärme nicht von selbst von einem Körper auf einen anderen mit höherer Temperatur übergeht.

Hiervon interessirt uns besonders die Schlussfolgerung, welche sich auf die Umwandlungen bezieht, die man umkehrbare nennt, weil sie sich sowohl in einem wie im anderen Sinne vollziehen können. Wenn z. B. ein Gas sich ausdehnt, indem es einen Kolben emporhebt, welcher durch ein daraufgesetztes Gewicht dem Gasdrucke eben das Gleichgewicht hält, so ist das eine umkehrbare Umwandlung; das ist aber nicht mehr der Fall, wenn der Kolben mit einem kleineren Gewichte belastet ist.

Für einen Kreis solcher Umwandlungen ist die Summe der absorbirten Wärmemengen ( $Q$ ), eine jede dividirt durch die absolute Temperatur ( $T$ ), bei welcher sie absorbirt worden ist, gleich Null:

$$\Sigma \frac{Q}{T} = 0. \quad (2)$$

Eine entwickelte Wärmemenge wird auch dieses Mal als negativ bezeichnet.

[6] Es handelt sich darum, aus diesen beiden Hauptsätzen zwei Schlussfolgerungen abzuleiten, von denen die eine Bezug hat auf den Kreisprocess bei constanter Temperatur, die andere auf den Kreisprocess bei veränderlicher Temperatur.

### Umkehrbarer Kreisprocess bei constanter Temperatur.

Wenn die Temperatur während aller Umwandlungen unveränderlich bleibt, so kann man den Ausdruck (2) mit  $T$  multipliciren und man erhält

$$\Sigma Q = 0,$$

was unter Anwendung der Beziehung (1) ergibt:

$$\Sigma F = 0. \quad (3)$$

In anderen Worten: Bei einem umkehrbaren Kreisprocess, welcher bei constanter Temperatur vollzogen wird, ist die Summe der äusseren Arbeiten gleich Null.

### Umkehrbarer Kreisprocess bei veränderlicher Temperatur.

Es handelt sich darum, aus den ausgesprochenen Hauptsätzen die Schlussfolgerung zu ziehen für den besonderen Fall, wo bei zwei verschiedenen Temperaturen ( $T_1$  und  $T_2$ ) zwei Wärmemengen ( $Q_1$  und  $Q_2$ ) absorbiert werden. Die Ausdrücke (1) und (2) werden dann:

$$Q_1 + Q_2 = A \Sigma F \quad \text{und} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Nehmen wir  $T_1$  höher als  $T_2$  an und eliminiren wir  $Q_2$ , so erhält man

$$A \Sigma F = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4)$$

Mit anderen Worten: Die Summe der äusseren Arbeiten ist gleich der aufgenommenen Wärme multiplicirt mit dem Verhältniss der Temperaturdifferenz zur Temperatur, bei welcher die Wärmemenge aufgenommen worden ist. Man sieht, dass dieser Ausdruck die Beziehung (3) mit einschliesst für den Fall, dass  $T_1$  und  $T_2$  gleich sind.

Es ist noch nothwendig, den analytischen Ausdruck eines Kreisprocesses hinzuzufügen, welcher einen besonderen Fall der angegebenen Art darstellt. Der Körper, welcher den Aenderungen unterworfen werden soll, sei z. B. ein Gas, welches ein Volumen von  $V$  Cubikmetern einnimmt und einen Druck von  $P$  kg pro Quadratmeter ausübt, und befinde sich bei der

Temperatur  $T$  in einem Cylinder mit Kolben von einem Quadratmeter Fläche. Diesen Zustand wollen wir mit  $a$  bezeichnen,  $OA = V$ ,  $Aa = P$ . Es werde nun eine umkehrbare Aenderung ausgeführt, ohne dass sich die Temperatur ändert. Bei dieser Aenderung, welche man eine isotherme nennt, findet eine Vergrößerung des Volumens um  $dV$  Cubikmeter statt, in Folge einer Verschiebung des Kolbens um  $dV$  Meter, welche durch  $AB$  bezeichnet wird, so dass sich der Zustand jetzt durch  $b$  darstellen lässt. Nun wurde die Temperatur während dieser Aenderung constant gehalten durch Zuführung der Wärmemenge  $Q$ , welche von dieser Aenderung verbraucht wird und welche man analytisch darstellen kann durch den Ausdruck

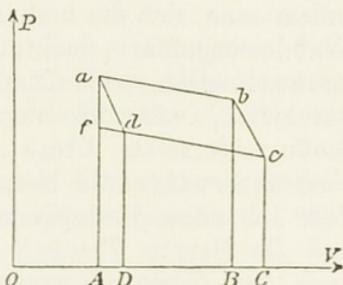


Fig. 1.

$$Q = \left( \frac{\delta Q}{\delta V} \right)_T dV,$$

[7] wenn man mit  $\left( \frac{\delta Q}{\delta V} \right)_T$  das Verhältniss zwischen der verbrauchten Wärmemenge und der Volumvergrößerung bei constanter Temperatur  $T$  bezeichnet. Hierauf geschieht eine zweite Ausdehnung, aber diesmal ohne Ein- oder Austritt von Wärme. Während dieser Aenderung, welche wir isentropisch nennen und mit  $bc$  bezeichnen, sinkt die Temperatur um  $dT$ . Schliesslich kehrt man zum anfänglichen Zustande mittelst zweier Aenderungen zurück, von denen die eine  $cd$  isotherm und die andere  $da$  isentropisch ist.

Man muss nun beachten, dass die geleistete Arbeit ( $\Sigma F$ ) gemessen wird durch die Fläche  $abcd$  und folglich

$$\Sigma F = af \times AB = \left( \frac{\delta P}{\delta T} \right)_V dT \times dV.$$

Setzt man die so erhaltenen Werthe von  $Q$  und von  $\Sigma F$  in die Beziehung (4) ein, so erhält man

$$A \left( \frac{\delta P}{\delta T} \right)_V dT \times dV = \left( \frac{\delta Q}{\delta V} \right)_T dV \frac{dT}{T},$$

was durch Vereinfachung wird zu:

$$A \left( \frac{\delta P}{\delta T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\delta Q}{\delta V} \right)_T. \quad (5)$$

Nun ist die Anwendung der thermodynamischen Grundsätze auf das Gleichgewichtsproblem in den verdünnten Lösungen sehr erheblich erleichtert oder vielmehr erst möglich geworden, indem man sich die umkehrbaren Aenderungen mit Hülfe einer Wand ausgeführt dachte, welche wir eine halbdurchlässige nennen wollen, weil sie das Lösungsmittel, z. B. Wasser, hindurchlässt, während sie sich dem Durchgang der gelösten Stoffe widersetzt. Diese Art von Filtration ist nicht nur eine Fiction, sondern die Natur selbst bietet uns solche Wände in dem lebenden Protoplasma, welches nur Wasser durchlässt, und die Herren *Traube*<sup>3)</sup> und *Pfeffer* haben diese Eigenschaft auch bei Niederschlagsmembranen wieder erhalten, welche sie durch gemässigten Contact zweier Flüssigkeiten, wie z. B. einer Kupferlösung und einer Lösung von Kaliumferrocyanür, darstellten, die durch ihre gegenseitige Wirkung das Kupferferrocyanür als Niederschlag bilden.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass diese Membranen sich dem Durchgange der gelösten Stoffe widersetzen, dagegen den des Wassers gestatten, und man kann sich sogar solche Membranen verschaffen, welche durchlässig sind für einen solchen gelösten Körper, nicht aber für einen anderen. Wir wollen von diesen halbdurchlässigen Wänden einen weiten Gebrauch machen und auch, wenn es nöthig ist, diese soeben angegebene auswählende Durchlässigkeit einführen.

Wir wollen zunächst zeigen, wie eine solche Wand zur Ausführung umkehrbarer Aenderungen dienen kann. Die Versuche von Herrn *Pfeffer*\*) zeigen dieses deutlich:

Ein poröses Gefäß, wie man es bei den galvanischen Batterien anwendet, wird mit einer Lösung von Kupfersulfat gefüllt und in ein anderes Gefäß, welches Kaliumferrocyanür enthält, gesenkt. Die Lösungen begegnen sich innerhalb der Gefäßwand, aus welcher man die Luft zuvor durch vorhergehende Befeuchtung verdrängt hat, und bilden hier eine halbdurchlässige Membran von Kupferferrocyanür. Das so vorbereitete Gefäß wird gewaschen, dann z. B. mit einer 1procentigen Zuckerlösung gefüllt, geschlossen und in Wasser getaucht.

[8] So beginnt die Erscheinung der Osmose mit der Eigenthümlichkeit, dass der Zucker nicht aus dem Gefässe heraustrreten kann, und dass das Wasser allein hineintreten kann,

---

\*) Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

indem es die Wand durchdringt. Nun erzeugt dieser Wassereintritt, wenn das Gefäß geschlossen ist, einen Druck, welcher für die angegebene Lösung bei  $6,8^{\circ}$  zu 50,5 mm Quecksilber gefunden worden ist.

Gleichzeitig ist festgestellt worden, dass, wenn man den angegebenen Druck auf den Inhalt des Gefäßes überschreitet, das Wasser in umgekehrter Richtung durch die Wand hindurch zu gehen beginnt.

Wir haben hier also eine umkehrbare Konzentrationsänderung, welche man mit einem gelösten Stoffe gerade so wie mit einem Gase ausführen kann.

Im letzteren Falle bewegt sich der Kolben  $P$  durch eine Kraft, welche dem Drucke des gasförmigen Stoffes das Gleichgewicht hält. Im Falle eines gelösten



Fig. 2.

Stoffes kann man sich einen Cylinder und Kolben aus genügend widerstandsfähigen, halbdurchlässigen Wänden hergestellt und das Ganze in das Lösungsmittel eingesenkt denken. Auch hier wird sich dann der Kolben mit Hilfe einer Kraft bewegen können, welche dem Drucke das Gleichgewicht hält, den die Lösung in Folge der die Osmose hervorrufenden Anziehung ausübt, einen Druck, den wir deshalb den osmotischen Druck nennen. Es ist klar, dass jede Bewegung des Kolbens von dem Durchgange des Lösungsmittels durch die Gefäßwand begleitet sein wird.

## II. Das Gesetz von Boyle in den verdünnten Lösungen. Die bei einer umkehrbaren isothermen Aenderung geleistete Arbeit.

Das Vorangehende hatte Bezug auf den gelösten Zustand im Allgemeinen. Jetzt wollen wir davon eine Nutzenanwendung für den besonderen Fall der verdünnten Lösungen machen.

Es ist klar, dass ein gelöster Stoff ganz so wie ein gasförmiger einen Druck auf die Wände des Gefäßes, das er einnimmt, ausüben wird, und dass er sich auszudehnen suchen wird, vorausgesetzt, dass er in ein halbdurchlässiges Gefäß eingeschlossen und dieses Gefäß in das Lösungsmittel getaucht ist. Dies ist der Fall bei dem zuckerhaltigen Wasser, z. B. in dem pflanzlichen Protoplasten oder in der künstlichen, in Wasser getauchten Zelle der Herren *Pfeffer* und *Traube*.

Aber die Analogie zwischen den Gasen und den Lösungen kann bei Betrachtung unter diesen Umständen noch weiter getrieben werden. In der That hat man in beiden Fällen dasselbe Gesetz, nämlich das sogenannte *Boyle'sche*, d. h. bei constanter Temperatur Proportionalität zwischen dem Drucke und der Concentration, jedesmal unter der Voraussetzung, dass die Lösung genügend verdünnt sei.

Theoretische Ableitung des *Boyle'schen* Gesetzes  
in den verdünnten Lösungen.

Man kann a priori die Nothwendigkeit dieser Proportionalität im Falle der gelösten Stoffe ebenso wie in dem der Gase verstehen. Wenn in der That die ersteren genügend verdünnt sind, so wird ein jedes der gelösten Theilchen unabhängig von den anderen auf das Lösungsmittel die gleiche Anziehung ausüben und die gesammte Anziehung, welche man durch den osmotischen Druck misst, wird folglich proportional sein der Anzahl der Theilchen in der Volumeneinheit, d. h. der Concentration der Lösung.<sup>3a)</sup>

Experimenteller Beweis. Directe Messung des osmotischen Druckes bei verschiedenen Concentrationen.

Der Versuch bestätigt diese Voraussagung.

[9] Herr *Pfeffer* \*) sah, wie in der beschriebenen Zelle die folgenden Concentrationen (*C*) einer Zuckerlösung bei 13,5° bis 16,1° folgende osmotische Drucke (*P*) erzeugten:

<i>C</i>	<i>P</i>	$\frac{P}{C}$
1,00 %	535 mm	535 mm
2,00 -	1016 -	508 -
2,74 -	1518 -	554 -
4,00 -	2082 -	521 -
6,00 -	3075 -	513 -

Man sieht an der genügenden Constanz der Werthe  $\frac{P}{C}$ , dass Proportionalität zwischen der Concentration und dem Drucke vorhanden ist.

\*) l. c. p. 81.

## Vergleichung der osmotischen Drucke auf physiologischem Wege.

Herr *De Vries* \*) maass die osmotischen Drucke mit Hülfe des pflanzlichen Protoplasten, welcher sich sogleich zusammenziehen beginnt, sobald die Zelle in eine Lösung getaucht wird, welche höheren osmotischen Druck hat, als der Inhalt des erwähnten Protoplasten.

Auf diese Weise gelangt man mit Flüssigkeiten von verschiedenen Concentrationen zur Bestimmung derjenigen Concentration, welche als Vergleichseinheit dient. Dieses Ergebniss kann mit einem beliebigen gelösten Stoffe erhalten werden, und man erhält so mehrere sogenannte isotonische Flüssigkeiten, welche einen gleichen Druck ausüben, wie die Flüssigkeit im Innern des Protoplasten, und welche folglich in dieser Beziehung auch unter einander gleich sind.

Wenn man mittelst dieses Verfahrens mit Zellengewebe arbeitet, welche verschiedenen osmotischen Druck bieten, so kann man offenbar verschiedene Reihen von isotonischen Flüssigkeiten erhalten. Nun hat Herr *De Vries* 4), und dies ist für unseren Zweck wesentlich, dasselbe Verhältniss der Concentrationen in den verschiedenen Reihen gefunden \*\*). Ich führe hier die absolute Grösse der Concentration in molekularen Mengen pro Liter ( $H = 1$  g) an neben den Verhältnisszahlen der Concentrationen, wobei die Concentration des Salpeters in den verschiedenen Reihen als Einheit genommen ist:

Serie	$\text{NO}_3\text{K}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	$\text{SO}_4\text{K}_2$	$\text{NO}_3\text{K} = 1$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	$\text{SO}_4\text{K}_2$
I	0,12	—	0,09	1	—	0,75
II	0,13	0,2	0,10	1	1,54	0,77
III	0,195	0,3	0,15	1	1,54	0,77
IV	0,26	0,4	—	1	1,54	—

Diese Proportionalität ist in Uebereinstimmung mit dem soeben ausgesprochenen Gesetze und dies ist ebenso der Fall mit anderen Versuchen desselben Verfassers über Lösungen von mehreren gemischten Stoffen \*\*\*), wo der osmotische Druck immer mit demjenigen übereinstimmt, welchen man erhält

\*) Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft. *Pringsheim's* Jahrbücher, XIV.

\*\*) l. c. p. 475.

\*\*\*) l. c. p. 479.

unter der Annahme, dass dieser Druck der Concentration eines jeden der gelösten Stoffe proportional ist.

Die Proportionalität zwischen dem Drucke und der Concentration bei constanter Temperatur, wie ich sie eben betont habe, gestattet die Arbeit zu ermitteln, welche bei constanter Temperatur geleistet wird, [10] wenn sich auf umkehrbarem Wege eine Volumveränderung vollzieht, also wenn in einem Kolbencylinder mit halbdurchlässigen Wänden, welcher in das Lösungsmittel taucht, der Kolben in allen seinen Bewegungsphasen den osmotischen Druck eben im Gleichgewicht hält. Unter der Voraussetzung, dass die Menge des betreffenden gelösten Stoffes, wenn sie sich in der Volumeinheit (1 cbm) befindet, einen osmotischen Druck von  $P$  kg pro Quadratmeter ausübt, berechnet sich der Druck  $P_V$ , welcher bei dem Volumen  $V$  Cubikmeter von ihm ausgeübt wird, also nach folgender Beziehung:

$$P_V V = P.$$

Da nun aber die Arbeit, um welche es sich handelt, ausgedrückt wird durch:

$$\int_{V_1}^{V_2} P_V dV = \int_{V_1}^{V_2} P \frac{dV}{V} = Pl \frac{V_2}{V_1},$$

so erhält man nach Einsetzung der Concentrationsverhältnisse an Stelle der ihnen gleichen reciproken Volumverhältnisse den Ausdruck  $Pl \frac{C_1}{C_2}$ , welchen wir in der Folge häufig anwenden werden.

### III. Das Gesetz von Gay-Lussac in den verdünnten Lösungen.

Während die Proportionalität zwischen dem Drucke und der Concentration bei constanter Temperatur (Gesetz von *Boyle*) eine Eigenschaft ist, welche man bei den verdünnten Lösungen erwarten konnte, ist das anders bezüglich der Proportionalität zwischen diesem Drucke und der absoluten Temperatur bei constanter Concentration (Gesetz von *Gay-Lussac*). Trotzdem kann man die Nothwendigkeit dieser letzten Beziehung, so wie sie sich aus den Grundsätzen der Thermodynamik ableitet, beweisen, und man wird sehen, dass die

Versuchsergebnisse, obwohl für sich allein zum Beweise ungenügend, das theoretische Resultat bekräftigen.

Theoretischer Beweis des Gesetzes von *Gay-Lussac* in den verdünnten Lösungen.

Bei der theoretischen Ableitung denken wir uns eine Lösung, welche genügend verdünnt ist, so dass die gegenseitige Wirkung der gelösten Theilchen auf einander vernachlässigt werden kann. Wir wollen mit dieser Lösung einen Kreis von umkehrbaren Aenderungen ausführen, wie wir es oben beschrieben haben (Seite 9 [6]). Zu diesem Zwecke soll sie sich in einem Cylinder mit halbdurchlässiger Wand, welcher durch einen Kolben geschlossen ist, befinden; das Ganze sei in das Lösungsmittel getaucht. Man gelangt so genau auf die angegebene Weise zu der bereits bemerkten Schlussfolgerung (5):

$$A \left( \frac{\delta P}{\delta T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\delta Q}{\delta V} \right)_T,$$

worin  $\left( \frac{\delta P}{\delta T} \right)_V$  das Verhältniss bezeichnet zwischen der Zunahme des osmotischen Druckes und der Zunahme der Temperatur bei constantem Volumen oder constanter Concentration. Der Werth  $\left( \frac{\delta Q}{\delta V} \right)_T$  bezeichnet die aufgenommene Wärme, wenn bei constanter Temperatur das Volumen um die Einheit (1 cbm) zunimmt. Nun wird, wenn die Lösung dermaassen verdünnt ist, dass die gegenseitige Wirkung der Theilchen auf einander zu vernachlässigen ist<sup>5)</sup>, die innere Arbeit, welche die vor sich gehende Verdünnung begleitet, auch verschwindend klein, so dass man die aufgenommene Wärmemenge in ihrer Gesamtheit wieder findet in der äusseren Arbeit, welche der Kolben bei der Volumvermehrung um einen Cubikmeter leistet. Man erhält so:

$$[11] \quad \left( \frac{\delta Q}{\delta V} \right)_T = AP,$$

was auf den Ausdruck führt:

$$\left( \frac{\delta P}{\delta T} \right)_V = \frac{P}{T};$$

hieraus erhält man durch Integration bei constantem Volumen oder constanter Concentration:

$$\frac{P}{T} = \text{Const.}$$

Dies ist der Ausdruck des Gesetzes von *Gay-Lussac*: Der Druck ist proportional der absoluten Temperatur, wenn die Concentration sich nicht ändert.

Experimenteller Beweis: Directe Messung des osmotischen Druckes bei verschiedenen Temperaturen.

Wenn man das theoretische Ergebniss mit den Versuchsdaten vergleichen will, so verdienen zunächst die Versuche von Herrn *Pfeffer* Beachtung. In der That findet dieser Forscher, dass ohne Ausnahme die Erhöhung der Temperatur den osmotischen Druck vergrößert. Ja noch mehr, man erkennt, obwohl die Versuche zur genauen Bestimmung dieser Zunahme nicht genau genug sind, trotzdem, dass diese Vergrößerung sich merklich dem Werthe nähert, welchen das hier gegebene Gesetz verlangt.

Wir wollen auf diese Weise nach den Versuchsdaten dieses Verfassers (Seite 114 und 115) den Werth von  $a$  in der folgenden Beziehung berechnen:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{a + t_1}{a + t_2}.$$

	$t_1$	$P_1$	$t_2$	$P_2$	$a$	
Rohrzucker . . . . .	14,15°	510	32°	544	254	} 234
- . . . . .	15,5°	520,5	36°	567	214	
Weinsaures Natrium	13,3°	1431,6	36,6°	1564	239	} 259.
- -	13,3°	908	37,3°	983	278	

Man findet so den Mittelwerth  $a = 247$ , während das Gesetz von *Gay-Lussac* den Werth  $a = 273$  fordert, man kann also sagen, dass eine genügende Uebereinstimmung vorhanden ist<sup>5a</sup>).

#### Versuche von Herrn *Soret*\*).

Die Erscheinung, welche Herr *Soret* beobachtet hat, ist eine der anschaulichsten, um die Analogie zwischen den Gasen

\*) Archives des Sciences phys. et nat. (3) 11. 48; Ann. de Chim. et de Phys. (5) XXII. 293.