

Physics. — *Quellungsdruck und Osmotischer Druck.* Von H. HULSHOF.
 (Communicated by Prof. P. ZEEMAN.)

(Communicated at the meeting of February 22, 1930).

Bei der Berührung einer Flüssigkeit und einer festen Wand entstehen zwei Grenzschichten. In der beweglichen Grenzschicht der Flüssigkeit herrscht, infolge der Molekularattraktion, in der Richtung dieser Schicht (also tangentiell) entweder eine Spannung, welche die Oberfläche zu verkleinern sucht oder ein Druck, der diese Oberfläche vergrössern will. Wir definieren die Molekularattraktion (den Molekulardruck) pro Flächenelement do als die Kraft, womit aller Stoff an der einen Seite der ebenen Fläche, worin do gelegen ist, die stoffliche Säule, welche do als Grundfläche hat und an der anderen Seite dieser Fläche gelegen ist und senkrecht hierauf ruht, in der Richtung senkrecht auf diese Fläche anzieht.

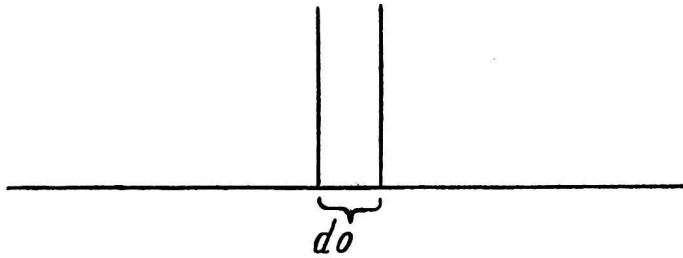


Fig. 1.

In einem Punkt der Grenzschicht hat im allgemeinen die Molekularattraktion in der Richtung dieser Schicht einen anderen Wert als in der Richtung senkrecht darauf. Wählen wir den Fall dass flüssiges Wasser mit einer Glaswand in Berührung ist. Da die Attraktion von Glas und Wasser in diesen Umständen grösser ist als die Attraktion von Wasser auf Wasser, wird die Attraktion M_1 , welche die Säule a normal auf die Glaswand erfährt, grösser als die Attraktion M_2 sein, welche eine Säule b in tangentieller Richtung erfährt. Für die Wasserteilchen in der unmittelbaren Nähe der Glaswand ist sonach $M_1 > M_2$. Für die etwas weiter von der Wand gelegenen Wasserteilchen wird gleichfalls gelten dass $M_1 > M_2$, wo nicht durch direkten Einfluss der Glaswand dann doch infolge der Dichtigkeitsabnahme des Wassers. Setzen wir weiter dass in irgend einem Punkt die Summe des Drucks und des Molekulardrucks in allen Richtungen denselben Wert hat und nennen wir den Druck im Wasser normal auf die Glaswand p_1 und den tangentiellen Druck p_2 , dann gilt $p_1 + M_1 = p_2 + M_2$. In den

verschiedenen Schichten, woraus die Grenzschicht besteht, wird der Druck normal auf diese Schichten p_1 überall derselbe sein und zwar der Druck,

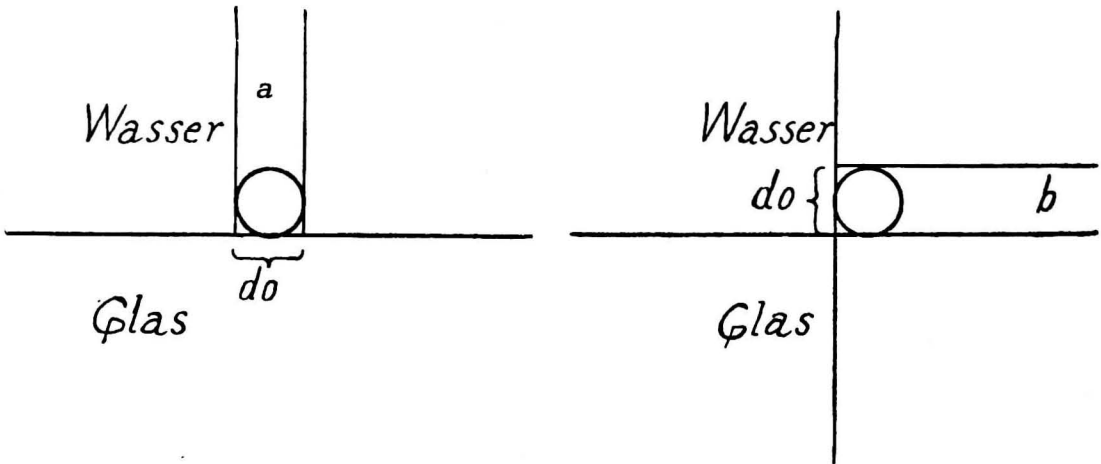


Fig. 2.

der in der an die Grenzschicht grenzenden homogenen Phase im Wasser herrscht, während der tangentielle Druck p_2 in der Richtung dieser Schichten zunimmt von dem Wert $p_2 = p_1$ in der homogenen Phase bis zu einem Maximumwert p_{2G} in den äussersten Wasserschicht an der Wand. Dieser Maximumwert kann sehr gross sein z.B. wohl 100 Atm., wenn $p_1 = 1$ Atm. Dennoch wird der Wert des ganzen Grenzschichtdruckes

$\delta = \int (p_2 - p_1) dh$, genommen über eine Fläche mit einer Dimension der Länge-einheit in der Richtung der Schicht und mit einer Höhe, der Dicke der Grenzschicht gleich, wegen der geringen Dicke der Grenzschicht nur einen Wert wie die Oberflächenspannung σ haben, mit welcher er auch die Dimension gemein hat. Ist $\delta > \sigma$, dann wird die Flüssigkeit sich über die feste Wand ausbreiten (völlige Benetzung). Ist δ positiv aber kleiner als σ , dann erhält man teilweise Benetzung; ist δ negativ, herrscht also in der Grenzschicht an der festen Wand eine Spannung, dann sagt man dass die feste Wand nicht benetzt wird. Hierbei ist der Einfluss der Grenzschicht des Flüssigkeitsdampfes an der festen Wand vernachlässigt und wird angenommen, dass keine Luft da war. Alle Punkte in der Flüssigkeit in der Nähe der Wand, wo es einen Unterschied zwischen M_2 und M_1 oder zwischen p_2 und p_1 gibt, gehören zur Grenzschicht. Diese Schicht kann sehr verschiedene Dicke haben, abhängig von der Art der Molekularkräfte der Wand und der Flüssigkeit und von der Temperatur. Theoretisch ist die Dicke sehr gross, praktisch ist sie sehr klein. Veränderung der Dichtigkeit der Flüssigkeit in der Nähe der Wand wird weiter nicht berücksichtigt. Angenommen wird dass, wenn von der Umgebung worin eine Flüssigkeit eine feste Wand benetzt, der Druck um einen bestimmten Betrag

zunimmt, sowohl der Druck p_1 wie der Druck p_2 um diesen Betrag zunehmen werden. Der Krümmung von Grenzschichtenflächen wird nicht Rechnung getragen.

Thermodynamisches Potential in einer Grenzschicht. Wenn man eine Flüssigkeit in einem Gefäss hat in Berührung mit seinem gesättigten Dampf, lehrt die Thermodynamik, dass für das Gleichgewicht notwendig ist, dass die sämtliche freie Energie des Stoffes im abgeschlossenen Gefäss

$\int (\varepsilon - T\eta - M\mu)\varrho dh$ ein Minimum ist. Wenn dieser Forderung Genüge geleistet ist, hat $(\varepsilon - T\eta - M\mu)\varrho$ gerade den Wert des tangentiellen Druckes mit entgegengesetztem Zeichen $-p_2$, sodass, da $\varrho = \frac{1}{v}$,

$\varepsilon - T\eta + p_2v = M\mu$. Diese Beziehung gilt allgemein, nicht nur in der Uebergangsschicht Flüssigkeit-Dampf, sondern auch in den Grenzschichten Flüssigkeit-fester Wand und Dampf-fester Wand. In den homogenen Flüssigkeit- und Dampfphasen, wo $p_2 = p_1$, geht sie über in den gewöhnlichen Ausdruck des thermodynamischen Potentials.

Quellung oder Imbibition. In sehr engen Oeffnungen, deren Weite geringer als die doppelte Dicke der Grenzschicht ist, (Porione), wird, wenn die Wände jener Oeffnungen von einer Flüssigkeit benetzt werden, diese Flüssigkeit, falls sie zugelassen wird, mit grosser Kraft vorwärts dringen, dank dem tangentiellen Druck, der nicht aufgehalten wird von einer auftretenden Oberflächenspannung einer freien Flüssigkeitsoberfläche, weil diese nicht entstehen kann. Jedoch wird auch seitwärts die hereindringende Flüssigkeit einen grossen Druck auf die Wände üben (Quellungsdruck). Dieser ist die Folge des tangentiellen Drucks und hängt eng damit zusammen. Die Quellung ist eine reversible Erscheinung.

Denken wir uns in einer Wasserumgebung zwei grosse, viereckige, gleiche, völlig flache Glasplatten, parallel und gerade vertikal über einander aufgestellt. Es sei die vertikale Entfernung dieser Platten $2h_1$, während h_1 grösser ist als was wir praktisch rechnen die Dicke der Grenzschicht des Wassers an der Glaswand zu sein. Das die Platten umgebende Wasser steht unter einem Druck Null. Wir haben also überall um die Glasplatten im Wasser eine vollständige Grenzschicht (freie Grenzschicht), worin der normale Druck Null ist und der tangentielle Druck abnimmt von p_{2G} unmittelbar in der Nähe der Glaswand bis zu Null in der homogenen Phase. Den tangentiellen Druck in einer Entfernung a von der Glaswand setzen wir p_{2a} . Das thermodynamische Potential $\varepsilon - T\eta + p_2v$ hat überall im Wasser und in allen Schichten der Grenzschicht denselben Wert. Wenn wir nun die zwei Platten die eine der anderen zu bewegen, während wir sie immer einander parallel halten, so wird im Wasser zwischen den Platten der normale Druck zunehmen. Dieser normale Druck, den wir nun, da der Druck ausserhalb der Platten Null ist, den Quellungsdruck nennen

werden, wird, wenn die Platten sich einander nähern, von Null bis p_{2G} zunehmen und zwar derart, dass bei einer gegenseitigen Entfernung der Platten von $2h$, der Quellungsdruck gerade den Wert haben wird vom tangentiellen Druck p_2 der freien Grenzschicht in einer Entfernung h von der Wand. Während, indem die Platten sich gegenseitig nähern, der Quellungsdruck zunimmt, behalten in dem Raum zwischen den Platten die tangentiellen Drücke in derselben Entfernung von den Platten immer ihren nämlichen Wert. Für das Gleichgewicht mit der Grenzschicht an der Aussenseite der Platten ist dies notwendig. Das thermodynamische Potential bleibt gleichfalls konstant. Bringen wir die ganze Wassermasse, worin die Platten sich befinden, unter den Druck dp , so wird überall und in allen Richtungen der Druck um den Betrag dp steigen und das Potential wird überall mit dem Betrag $vd p = v d p_2$ zunehmen. Macht man beides zugleich, erhöht man den Quellungsdruck um dz , indem man die Platten einander näher bringt und erhöht man den Druck des Ganzen um dp , so wird zwischen den Platten der normale Druck um $dp + dz$ zunehmen; die Druckvermehrung dp wird überall und in allen Richtungen auftreten und sie wird überall im Wasser das Potential um $vd p = v d p_2$ vermehren. Die Druckerhöhung dz wird den tangentiellen Druck nicht beeinflussen und sie wird das Potential nicht verändern. Es erscheint mir wichtig nachdrücklichst hierauf hinzuweisen.

Nehmen wir ein mit Wasser gefülltes Gefäss, worin sich viele Teilchen befinden, welche, da im sie direkt umgebenden Wasser der tangentielle Druck grösser als der normale ist, einen Quellungsdruck im Wasser verursachen. Steht die Lösung unter einem konstant bleibenden Druck, während die Wirkung der Schwerkraft aufgehoben erscheint, und vermehren wir nun diese Anzahl Teilchen, so wird im Wasser des Gefässes der Quellungsdruck zunehmen, aber weil wir den Gesamtdruck konstant lassen wird der Druck, der sich überall und in allen Richtungen gleichmässig fühlbar macht, um denselben Betrag abnehmen als womit der Quellungsdruck zugenommen hat. Die Abnahme des Druckes, die sich überall und in allen Richtungen gleichmässig fühlbar macht, wird den tangentiellen Druck und das Potential des Wassers vermindern.

Dass in der Tat der Quellungsdruck, beim abnehmen der senkrechten Entfernung der Platten, alle Werte des tangentiellen Drucks an der freien Wand durchläuft und uns diesen als Function der Entfernung bis zur Wand kennen lässt, lehrt uns folgende Erwägung. Wir machen mit Hilfe

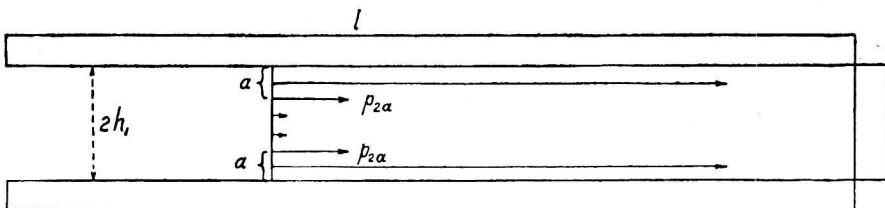


Fig. 3.

von drei emporstehenden Glaswänden von unseren zwei parallelen Platten einen an einer Seite offenen Behälter mit rechteckigen Wänden. Mittels eines Stempels mit den Dimensionen $2h_1$ und b , den wir parallel zum Boden des Behälters bleibend verschieben, drücken wir das Wasser aus dem

Behälter. Dies kostet uns eine Arbeit $2lb \int_0^{h_1} p_2 dh = 2lb\delta$. Wir hätten aber

auch das Wasser aus dem Behälter entfernen können, indem wir unsere Glasplatten näher zu einander gebracht hätten, sie dabei parallel zu einander haltend z.B. über eine Strecke $2(h_1 - a)$ und indem wir darauf mit einem kleineren Stempel, mit den Dimensionen $2a$ und b , das im Behälter übrig gebliebene Wasser entfernt hätten; letzteres auf Kosten einer von

uns zu leistenden Arbeit $2lb \int_0^a p_2 dh$. Es kostet keine Arbeit die Platten

in ihren ursprünglichen Stand zurückzubringen. Ob wir den Behälter auf die erste oder auf die zweite Weise leeren, in beiden Fällen war die zu leistende Arbeit gleich gross, weil die Zustandsveränderungen isotherm und umkehrbar verliefen. Aus der Erwägung dass wir a ändern können, geht notwendig hervor dass $2lb p_{2a} da = lb \pi 2 da$, falls π der Quellungsdruck ist wenn die Entfernung der Platten $2a$ beträgt. Der Quellungsdruck π hat also, wenn die Entfernung der Platten $2h$ ist, den Wert von p_2 in der Entfernung h von der Wand in einer freien Grenzschicht.

Osmotischer Druck ist Quellungsdruck. Denken wir uns, während die Wirkung der Schwere aufgehoben ist, in einem gläsernen Gefäss A , das überall gleich weit und mit Wasser gefüllt ist, eine Anzahl kleiner Teilchen. Von diesen Teilchen möge gelten, dass sie im sie umgebenden Wasser einen tangentiellen Druck grösser als den normalen hervorrufen. Zwischen den Teilchen gegenseitig und zwischen den Teilchen und der Wand will ein Quellungsdruck herrschen, der unmittelbar in der Nähe der Wand und der Teilchen normal auf diese gerichtet sein will. Die Teilchen werden infolge dieses Quellungsdruckes sich gleichmässig über das Wasser zu verteilen trachten; wenn sie sich gegenseitig oder der Wand nähern, nimmt zwischen den Teilchen und der Wand oder zwischen den Teilchen gegenseitig der Quellungsdruck zu. Denken wir uns neben diesem Gefäss A ein Gefäss B , welches dem ersten völlig gleich ist und auch eine gleich grosse Anzahl der gewählten Teilchen enthält. Die Flüssigkeit in beiden Gefässen steht unter dem konstanten Druck p_1 . Bringen wir nun noch einige Teilchen ins Gefäss A , so werden in demselben die Teilchen näher zu einander kommen und der Quellungsdruck z wird sonach um einen Betrag dz zunehmen, aber der konstante Druck p_1 bleibt unverändert, folglich hat der Druck $p_1 - z$, der sich überall und in allen Richtungen gleich stark empfinden lässt, gleichzeitig um diesen Betrag dz abgenommen.

Somit hat auch der tangentielle Druck an der Glaswand um diesen Betrag abgenommen. Wenn wir die beiden Gefässe semipermeabel mit einander in Verbindung brächten, würde ein Druckgefälle von B nach A im Porion auftreten und das Wasser würde von B nach A fliessen bis die Konzentration in beiden Gefässen dieselbe geworden wäre, oder, wenn wir verhinderten dass die Flüssigkeit im Gefäss ein grösseres Volumen einnehmen sollte, bis durch Aufstauung im Porion der tangentielle Druck an der Wand des Gefässes A wieder um dz zugenommen hätte und mithin der Gesamtdruck unter dem die Flüssigkeit im Gefäss A steht, $p_1 + dz$ geworden wäre. Thermodynamische Erwägungen lehren uns, wenn wir uns auf sehr verdünnte Lösungen beschränken, wie man eine Beziehung zwischen der Druckveränderung und der Wasserquantität finden kann, die wir der Lösung entzogen haben, indem wir ins Gefäss A noch einige Teilchen brachten und auf diese Weise das Mischverhältniss änderten. Die VAN DER WAALS'sche Theorie gibt für den Wert des thermodynamischen Potentials des Lösemittels $M\mu = -MRT \log(1-x) + \mu_x - x \left(\frac{d\mu_x}{dx} \right)_{p_1}$,

worin $\mu_x = p_1 v - \int p dv = p_1 v - MRT \log(v - b_x) - \frac{a_x}{v}$. Hieraus folgt

$$\left(\frac{dM\mu}{dx} \right)_{p_1} = -\frac{MRT}{1-x} - x \left(\frac{d^2 \mu_x}{dx^2} \right)_{p_1}, \text{ wofür wir schreiben dürfen } -MRT,$$

weil wir uns auf sehr verdünnte Lösungen beschränken. Und weiter

$$\left(\frac{dM\mu}{dp_1} \right)_x = v - x \left(\frac{dv}{dx} \right)_{p_1}, \text{ wofür wir aus demselben Grund } v \text{ schreiben}$$

können, sodass wir annehmen $dM\mu = -MRT dx + v dp_1$. ¹⁾

Wenn wir einige Wasserteilchen, $M dx$ Gramm, aus unserer Lösung durch eine gleiche Anzahl der gewählten Teilchen, $M_1 dx$ Gramm, ersetzen, wird das Potential des Wassers um einen Betrag $MRT dx$ vermindern. Es tut nichts zur Sache ob unsere Teilchen Ionen oder Zuckermoleküle oder Teilchen von Perrin sind; der Ausdruck $MRT dx$ bezieht sich nur darauf, dass keine Quantität $M dx$ Wasser mehr da ist. Weil wir den Druck p_1 konstant hielten, ist $-MRT dx$ die ganze Aenderung des thermodynamischen Potentials, ist doch $dp_1 = 0$. Indem wir aber vom Quellungsdruck Gebrauch machen, können wir für diese Aenderung des Potentials auch schreiben $-v dz = v dp_2$, nicht weil der Quellungsdruck um dz zugenommen hat, sondern weil $p_1 - z$, der Druck, der sich überall und in jeder Richtung gleichmässig empfinden lässt, um dz abgenommen hat. Letzterer Druck beeinflusst das Potential; alle tangentielle Drucke in unserem Gefäss sind um $-dz$ verändert, sodass $-v dz = v dp_2 = -MRT dx$, worin also dz die Zunahme des Quellungsdruckes bezeichnet. Wir finden sonach dass $dz = \frac{MRT dx}{v}$ d.h. indem wir $M dx$ Gramm Wasser durch $M_1 dx$ Gramm des aufgelösten Stoffes ersetzen, hat der Quellungsdruck,

¹⁾ G. HONDIUS BOLDINGH, Diss., Amsterdam 1893.

während der äussere Druck p_1 noch stets konstant blieb, mit $\frac{MRT dx}{v}$ zugenommen. Bringen wir nun die semipermeable Verbindung mit dem Gefäss B an, während wir nicht gestatten, dass das Volumen vom Inhalt des Gefässes A zunimmt, so nehmen durch Aufstauung im Porion alle tangentiellen Drucke, auch der Druck, der sich überall und in jeder Richtung gleich stark empfinden lässt, während der Quellungsdruck seinen Wert $z + dz$ immerfort behält, um dz zu. Der Druck, unter welchen der Inhalt des Gefässes A gerät, wird $p_1 + dz$. Diesen letzten Druck dz nennt man den osmotischen Druck. Er ist in der Tat die Zunahme des Quellungsdrucks; der Druck $p_1 - z$ hat seinen alten Wert wieder bekommen. Auch das Potential hat seinen alten Wert wieder. Die Thermodynamik lehrt dass in diesem Fall $dM\mu = -MRT dx + vdp_1 = 0$. Dieser dp_1 ist unser dz . Wir sehen also deutlich, dass der osmotische Druck nichts anders als die Differenz der Quellungsdrücke zu beiden Seiten des Porions ist. Hiermit ist m.E. erklärt, dass, was wir gewöhnlich den osmotischen Druck einer Lösung nennen, nichts anders als der Quellungsdruck ist. Wir können die richtige Formel für den osmotischen Druck auch herleiten, indem wir uns auf die Aenderung des tangentiellen Drucks an der Wand des Gefässes A beschränken, wo wir dann reines Wasser zu haben annehmen, weil der aufgelöste Stoff nicht zur Wand gelangt¹⁾. Die Einführung des Quellungsdrucks bestätigt die Richtigkeit der Annahme, vertieft zugleich unsere Einsicht ins Wesen dieses Druckes. Es ist für beide Behandlungsweisen notwendig die Anisotropie des Drucks anzunehmen.

Falls wir auf eine Zuckerlösung mittelst einer semipermeablen Wand einen Druck ausüben und isotherm Wasser auspressen, so nimmt der Quellungsdruck zu; der Druck, der sich überall und in jeder Richtung in gleich starken Maasse fühlbar macht — wir nehmen an, dass die Schwere aufgehoben ist — so wohl wie die tangentiellen Drucke an den Wänden entlang und um die Zuckerteilchen herum und zugleich auch das thermodynamische Potential, sie bleiben alle konstant.

Hat man eine Zuckerlösung, deren Quellungsdruck 8 Atm. ist unter dem Druck von 1 Atm. in einem offenen Gefäss und üben wir nun auf die Lösung ausserdem einen Druck von 7 Atm. aus, sodass sie unter einem äusseren Druck von 8 Atm. gelangt, so wird der Quellungsdruck im Gefäss mit dem äusseren Druck im Gleichgewicht sein. Der Druck, der sich überall und in jeder Richtung gleich stark fühlbar macht, ist — von der Wirkung der Schwere abgesehen — Null. Letzterer wird, wenn wir den Druck von 7 Atm. aufheben, negativ werden (—7 Atm.); wir bekommen dann in dem Gefäss die Superposition dieses Druckes und des Quellungsdruckes. Dieser Quellungsdruck bleibt bestehen; er hat einen mittleren Wert von 8 Atm.

Es soll nachdrücklich darauf hingewiesen werden, dass in unserem

¹⁾ H. HULSHOF. Versl. Kon. Akad. Amsterdam Maart 1920 und Zeitschr. f. Phys. Chem. 128 Bd. 1/2 Heft 1927.

Ausdruck für den Quellungsdruck $dz = \frac{MRT dx}{v}$ oder $z = \frac{MRT x}{v}$ alle

Größen sich auf das Wasser beziehen. Zwar ist $MR = M_1 R_1$, wobei M_1 und R_1 sich auf den aufgelösten Stoff beziehen, und man kann für $M_1 x$ auch die Anzahl in Auflösung gebrachter Gramme lesen, während v sowohl das Volumen ist, das von $M(1-x)$ Gramm Wasser als von $M_1 x$ Gramm des aufgelösten Stoffes eingenommen wird, aber man wird doch nie etwas anderes daraus schliessen dürfen als dass $\frac{M_1 R_1 T x}{v} = z$ d.h. dem

Quellungsdruck im Wasser gleich ist. Von einer kinetischen Natur des osmotischen Drucks zeigt sich bei der Herleitung nichts.

Man hat oft auf die grosse Uebereinstimmung der osmotischen Erscheinungen und Quellungserscheinungen hingewiesen. Ich meine, dass schon KATZ die Vermutung ausgesprochen hat, dass der osmotische Druck der Quellungsdruck sein sollte. Die Annahme der Anisotropie des Druckes als Folge der Molekularattraktion erscheint für die Beweisführung notwendig.

Osmotisch wirksame Teilchen sind Quellungscentra im Lösemittel.

Teilchen von Perrin. Denken wir uns ein zylinderförmiges offenes gläsernes Gefäss, wobei der Radius des kreisförmigen Durchschnitts etwas kleiner als der Durchmesser eines Teilchen von Perrin ist. In diesem vertikal gestellten Gefäss haben wir Wasser und Perrin'sche Teilchen, die alle gleich gross sind. Wir nennen diese Teilchen von oben nach unten a , b , c , d u.s.w. Das Wasser im offenen Gefäss stehe unter einem äusseren Druck p_1 . Diesen Druck finden wir überall im Wasser wieder; vermehrt um den Druck, welcher die Folge vom Wassergewicht ist, ist er der Druck, welcher sich in einer horizontalen Ebene überall und in allen Richtungen gleich stark fühlen lässt und der den Perrin'schen Teilchen im Wasser scheinbar einen Gewichtsverlust beibringt, dem Gewicht des verdrängten Wassers gleich. Ausser diesem Druck haben wir zwischen den Teilchen gegenseitig und zwischen den Teilchen und der Wand den Quellungsdruck. Die Quellungsdruckkraft zwischen a und b steht, wenn die Mittelpunkte der Teilchen in der Achse des zylinderförmigen Gefässes liegen, im Gleichgewicht mit dem Gewicht im Wasser des Teilchens a und drückt das Teilchen b mit derselben Kraft hinunter. Die zwischen b und c erregte Quellungsdruckkraft steht nun mit dem Gewicht im Wasser der Teilchen a und b im Gleichgewicht, während das Teilchen c mit dieser Kraft hinunter gedrückt wird. Die Quellungsdruckkraft zwischen zwei Teilchen ist also dem Gewicht im Wasser dieser Anzahl darüber befindlicher Teilchen gleich. Die Entfernung zweier auf einander folgenden Teilchen, nach unten gerechnet, wird also fortwährend kleiner, aber die Abnahme dieser Entfernung wird immer geringer und wird bald unmerklich werden, da der tangentielle Druck im Wasser an einer festen Wand beim dichten Herannahen der Wand sehr stark zunimmt, sodass auf einiger Tiefe eine äusserst geringe Annäherung von zwei Teilchen schon eine sehr grosse

Zunahme der Quellungsdruckkraft zur Folge hat. Es leuchtet wohl ein, dass es der Quellungsdruck ist, der die Teilchen von einander getrennt erhält. Wäre dieser nicht da, wäre die Molekularattraktion der Teilchen und des Wassers so, dass kein gehöriger Quellungsdruck entstünde — und dies kommt manchmal vor — so würden die Teilchen sich alle so weit möglich in vertikaler Richtung zu bewegen anfangen und sich an einander legen.

Betrachten wir nun die Teilchen von Perrin, wie dieser sie bei seinen Untersuchungen hatte, mit dem Radius r . Wir unterscheiden scharf einerseits den Druck im Wasser, der sich in einem Punkt in allen Richtungen gleich stark fühlbar macht d.h. den Druck von aussen, worunter der Inhalt des Gefässes steht, vermehrt um den vom Wassergewicht verursachten Druck und andererseits den Quellungsdruck im Wasser, welcher normal zu den Teilchen steht, der dem Gewicht im Wasser der Teilchen das Gleichgewicht halten will und der, weil die Resultante dieses Quellungsdrucks auf ein Teilchen im allgemeinen fortwährend ihre Richtung und Grösse ändern muss und nicht gleich Null ist, die sogenannte Brown'sche Bewegung jener Teilchen verursacht und erhält. Die Zunahme des Quellungsdrucks im Wasser dz ist das Gewicht im Wasser der Teilchen, gerechnet über ein Säule von 1 cM^2 Grundfläche und einer Höhe dh ,

$dz = \frac{\rho - \rho_w}{\rho} g \frac{M_1 x}{v} dh$, worin ρ die Dichtigkeit des Stoffes, woraus die Teilchen bestehen, ρ_w die Dichtigkeit des Wassers, M und M_1 die Molekulargewichte des Wassers und des colloidalen Stoffes, $M_1 x$ die Quantität des colloidal dispergierten Stoffes, den man an Stelle der Mx Gramm Wasser hat nehmen müssen um die colloidale Lösung zu bekommen, v das durch $M(1-x) + M_1 x$ Gramm der Lösung eingenommene Volumen; h wird abwärts positiv gerechnet.

Da nun gilt dass $z = \frac{MRT}{v} x$ können wir auch schreiben $dz = \frac{\rho - \rho_w}{\rho} g \frac{M_1 z}{MRT} dh$ oder $\frac{dz}{z} = \frac{\rho - \rho_w}{\rho} g \frac{M_1}{MRT} dh$, woraus $h = \frac{\rho MRT}{(\rho - \rho_w) g M_1} \log_n \frac{z}{z_0}$, während $M_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N$. Die Beziehung geht also

über in die bekannte Formel PERRIN's $h = \frac{MRT}{(\rho - \rho_w) g \frac{4}{3} \pi r^3 N} l \frac{n}{n_0}$ worin N

die Anzahl Moleküle in einem Grammmolekül ist. Für $\frac{z}{z_0}$ kann man $\frac{n}{n_0}$ schreiben. Wir haben die Beziehung durch Einführung des Quellungsdrucks herleiten können d.h. eines im Wasser herrschenden Druckes und, indem wir davon Gebrauch machen, dass dieser Quellungsdruck durch

$z = \frac{MRT}{v} x$ gegeben werden kann, worin x sehr klein sein muss. Nichts berechtigt die Brown'sche Bewegung wie eine Molekular-kinetische

Erscheinung zu betrachten, aus nichts geht hervor, dass diese Teilchen infolge der Wärmebewegung einen Druck ausüben und eine kinetische Energie haben sollten, alsob sie bei derselben Temperatur in gasförmigem Zustand, durch einen leeren Raum von einander getrennt, verkehrten. Diese Teilchen haben wahrscheinlich eine bedeutend geringere Geschwindigkeit als man gewöhnlich annehmt; sie sind fortwährend in Bewegung, weil die Resultante der Drückungen, die sie erfahren, nicht Null ist. Auch das Wasser ist in fortwährend veränderenden strömenden Bewegung. Ein derartiger Zustand ist ein reeller, stationärer Zustand. Teilchen, wie die von Perrin, verdanken dem Quellungsdruck ihre Stabilität.

Diffusion. Haben wir in einem Gefäss mit Wasser in einer Horizontalebene zwei in Ruhe verkehrende Teilchen, welche Quellungscentra bilden, einander ganz nahe, links ein Teilchen a und rechts ein Teilchen b . Es sei links, eine kleine Strecke von a entfernt, und rechts, von b , der Druck in der Horizontalebene, worin die Teilchen liegen p_1 , dann ist der Druck in jener Ebene zwischen a und b grösser als p_1 und zwar $p_1 + z$. Man könnte meinen, dass zwischen diesen Teilchen ein Gesamtdruck p_1 wäre, aber dies ist nicht richtig. Nehmen wir einmal an, dass dort der Quellungsdruck herrschte und zugleich ein Druck, der in allen Richtungen denselben Wert hätte, $p_1 - z$, so würde der tangentielle Druck demzufolge in dem Wasser um die Teilchen a und b an der Seite, welche sich einander zuwenden, kleiner sein als an der Seite, welche sie einander abwenden. Dies ist nicht möglich, diese tangentiellen Drucke müssen dieselben sein und zwar die an der Seite, welche die Teilchen einander abwenden. Wir finden also zwischen den Teilchen den Druck p_1 um z vermehrt. Dasselbe fanden wir bei unseren zwei Glasplatten, wo in dem Raum zwischen den zwei Platten beim Verkleinern oder Vergrössern ihrer Entfernung der tangentielle Druck an der Wand z.B. p_{2G} erhalten blieb, da dieser Druck an der einander abgewendeten Seite der Platten dies erforderte. Und auch war es der tangentielle Druck ganz nahe an der Wand im Gefäss B , der, an den Wänden des Porions entlang, den tangentiellen Druck längs der Wand im Gefäss A in seinen alten Wert wieder einsetzen wollte, als dieser durch Vermehrung des Quellungsdruckes wegen dem Zusatz von mehr Teilchen bei konstant bleibendem Aussendruck, in diesem letzten Gefäss vermindert war. Dieser tangentielle Druck macht überall seine Ansprüche und spielt eine sehr wichtige Rolle. Der erregte Quellungsdruck z stösst unsere Teilchen a und b aus einander. Es leuchtet ein, dass wir es hier mit einer diffundierenden Kraft zu tun haben. Die bei der Diffusion wirksame Kraft ist das Gefälle des Quellungsdruckes $\frac{dz}{dl} = -\frac{MRT}{v} \frac{dx}{dl}$, wobei gilt, dass diese Grössen sich alle auf Wasser beziehen. Man kann für MR schreiben M_1R_1 und $\frac{M_1x}{v}$ als die Konzentration der Lösung

betrachten, allein man darf nicht für z den osmotischen Druck einführen und diesem Druck molekular-kinetische Eigenschaften zuschreiben.

Arnhem, Febr. 1930.

Vom Verfasser dieses findet man über diesen Gegenstand Aufsätze in: Diss. Amsterdam, 1900; Versl. Kon. Akad. van Wetensch., Amsterdam, Januari 1900; idem, April 1914 idem, Maart 1920; Annalen d. Phys. **4**, **4**, 165, 1901; idem **4**, **67**, 278, 1922; Zeitschr. für Phys. Chemie **128**, Bd. 1/2 Heft, 1927. Der sich auf Gase und Dämpfe an einer Wand beziehende Teil wird durch einen anderen ersetzt werden.

