

nach langen, teils nach kurzen Wellen verschoben werden, liegt der weitere Schluß nahe, daß der scheinbar auf tiefgreifende Unterschiede im Molekularzustand zurückgehende und deshalb so häufig untersuchte Farbunterschied lediglich eine Folge verschiedener Wechselwirkungskräfte zwischen Jod und Lösungsmittelmolekeln ist, ohne daß es sich notwendig um die Entstehung stöchiometrischer Additionsverbindungen handeln muß. Daß diese Auffassung berechtigt ist, geht auch daraus hervor, daß man durch Zusatz geringer Mengen eines anderen Lösungsmittels häufig starke Verschiebungen des Farbtons erreichen

kann. So genügt z. B. bei der violetten CHCl_3 -Lösung schon ein Zusatz von 0,4% Alkohol, um die Farbe in Rot umschlagen zu lassen; bei 3,5 % Alkoholgehalt ist die Lösung bereits braun. Offenbar handelt es sich hier um die Wirkung einer auswählenden Solvation, die teils durch spezifische zwischenmolekulare Kräfte, teils durch sterische Gründe bedingt sein kann. Diese Auffassung wird auch durch die Absorption des Jods in Lösungsmittelgemischen verschiedener Zusammensetzung gestützt, in denen die sichtbaren Banden kontinuierlich vom „violetten“ in den „braunen“ Typ übergehen.

Statistische Ableitung der Grenzgesetze für verdünnte Lösungen bei Verschiedenheit der Molvolumina

(Zur statistischen Theorie makromolekularer Lösungen I)

Von G. V. SCHULZ

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. **2a**, 27—38 [1947]; eingegangen am 7. Juni 1946)

Die Mischungsentropie einer binären Lösung, deren Komponenten verschiedene Molvolumina haben, wird unter der Voraussetzung, daß die Moleküle kugelförmig sind, molekularstatistisch abgeleitet. Es zeigt sich, daß in diesem Fall die Verdünnungsentropie höher ist als bei Gleichheit der Molvolumina. Bei kleinen Konzentrationen der höhermolekularen Komponente erhält man ein Korrekturglied, das ungefähr der van der Waalsschen Volumkorrektur entspricht. Bei verschwindender Konzentration geht die Gleichung für den osmotischen Druck in die van't Hoff'sche über.

Es wird untersucht, inwieweit man ein gitterartiges Modell für die molekularstatistische Ableitung der Eigenschaften von Lösungen verwenden kann, und hierbei gefunden, daß die Gültigkeit der Lösungsgesetze nicht an ein solches Modell gebunden ist.

Die osmotischen Koeffizienten und Aktivitätskoeffizienten, die sich aus der neu abgeleiteten Entropiegleichung ergeben, werden ausgerechnet und durch Vergleich mit in der Literatur vorliegenden Versuchsergebnisse an Proteinlösungen nachgeprüft. Hierbei ergibt sich gute Übereinstimmung.

Das Raoult'sche Gesetz über die Dampfdruckerniedrigung und die van't Hoff'schen Gesetze über den osmotischen Druck, die Gefrierpunkterniedrigung und die Siedepunkterhöhung stellen diese Erscheinungen als Funktionen des in einer Lösung vorliegenden molaren Mischungsverhältnisses dar. Ihre Verwendbarkeit für die Bestimmung von Molekulargewichten rührt daher, daß sie nur vom Molekulargewicht, dagegen nicht vom Molvolumen der Lösungskomponenten abhängen. Bekanntlich fußt man hierauf, wenn man diese zunächst an niedrigmolekularen Systeme

aufgefundenen Gesetze ohne wesentliche Einschränkung bei der Molekulargewichtsbestimmung makromolekularer Stoffe benutzt, deren Molekulargewicht und damit auch Molvolumen um viele Größenordnungen über dem des Lösungsmittels liegt (Proteine, Cellulose, Kunststoffe).

Über die Zulässigkeit dieses Verfahrens kommt in der Literatur immer wieder eine gewisse Unsicherheit zum Ausdruck. Zwar geht die Kritik K. Freden-hagens¹ sicher zu weit, der statt des Molekular-

¹ K. Freden-hagen, Physik. Z. **36**, 195, 321, 566 [1935]; Z. physik. Chem. **46**, 313 [1940]; **47**, 291 [1941] und andere Arbeiten.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

gewichts das Molvolumen in die grundlegenden Gesetze einführen will, da sie sich, wie die Entgegnungen K. Herzfelds² und E. Hückels³ zeigen, zu stark von den bereits gesicherten experimentellen und theoretischen Grundlagen entfernt. E. A. Guggenheim⁴, der sich enger an das experimentelle Tatsachenmaterial hält, zeigt jedoch, daß mit diesem doch ein Einfluß des Molvolumens verträglich wäre, welcher in sehr hochmolekularen Systemen ein merkliches Ausmaß annehmen könnte.

Andererseits sind die an Proteinen, Polysacchariden usw. gefundenen hohen Molekulargewichte durch eine Reihe von Kontrollen sichergestellt worden. Die thermodynamisch eng zusammenhängenden Methoden⁵ des osmotischen Druckes, des Sedimentationsgleichgewichts und der Sedimentationsgeschwindigkeit (verbunden mit einer Diffusionsmessung) in der Ultrazentrifuge ergeben an einem außerordentlich großen Material eine lückenlose Übereinstimmung⁶. Noch stärker beweisend für die Richtigkeit der Voraussetzungen ist die Übereinstimmung der osmotischen mit der Streulichtmethode⁷ und ferner der enge Zusammenhang der mit der Ultrazentrifuge oder durch osmotische Messungen ermittelten Molekulargewichte mit den Ergebnissen chemischer Analysen⁸.

Die Unsicherheit, von der wir sprachen, rührt im Grunde daher, daß die molekularstatistische Begründung der thermodynamischen Gesetze bisher nur für den Fall gegeben werden konnte, daß die Lösungskomponenten gleiches Molvolumen besitzen. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß sie auch unter Aufgabe dieser Voraussetzung statistisch abgeleitet werden können, wobei allerdings gewisse Modifikationen auftreten. Wir werden nachfolgend zunächst eine kritische Zusammenstellung der statistischen und thermodynamischen Grundlagen geben (Abschnitt I), um von ihnen ausgehend das beschriebene Problem statistisch zu behandeln (Abschnitt II). Im Abschnitt III geben wir dann eine neue Formulierung der thermodynamischen Gesetze und vergleichen diese im Abschnitt IV mit in der Literatur vorliegenden Versuchsergebnissen.

I. Thermodynamische Definition der idealen Lösung und ihre statistische Begründung

a) Die thermodynamischen Gleichungen.

Wir beschränken uns auf binäre Lösungen und unterscheiden Stoff I (Lösungsmittel) und Stoff II

² K. Herzfeld, Physik. Z. **38**, 58 [1937].

³ E. Hückel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 753 [1936].

⁴ E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **33**, 151 [1936].

⁵ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **193**, 168 [1944].

(gelöster Stoff). Werden die Stoffe isotherm und bei konstantem äußerem Druck gemischt, so ändert sich das thermodynamische Potential („freie Enthalpie“⁹) um den Betrag ΔG , der Wärmeinhalt (Enthalpie) um den Betrag ΔH und die Entropie um den Betrag ΔS . Für die drei Größen gilt die Fundamentalgleichung

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (1)$$

Wichtig für die Eigenschaften von Lösungen sind die partiellen molaren Größen, die durch Differentiation von ΔG , ΔH und ΔS nach den Molzahlen n_1 und n_2 der Lösungskomponenten erhalten werden. Wir betrachten nur die für das Lösungsmittel abgeleiteten Größen:

Die *differentiale Verdünnungsarbeit* bzw. das *chemische Potential* des Lösungsmittels in der Lösung (als Differenz gegen den reinen Stoff gerechnet)

$$\Delta \mu_1 \equiv \frac{\partial \Delta G}{\partial n_1}, \quad (2)$$

die *differentiale Verdünnungswärme*

$$\Delta h_1 \equiv \frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} \quad (3)$$

und die *differentiale Verdünnungsentropie*

$$\Delta s_1 \equiv \frac{\partial \Delta S}{\partial n_1}. \quad (4)$$

Als vierte Größe kommt noch das *partielle Molvolumen* hinzu

$$\bar{v}_1 \equiv \frac{\partial V}{\partial n_1}, \quad (5)$$

wobei V das Volumen der Lösung ist. Auch für die partiellen Größen gilt die Fundamentalgleichung

$$\Delta \mu_1 = \Delta h_1 - T \Delta s_1. \quad (6)$$

Die *ideale Lösung* ist durch folgende drei Bedingungen definiert:

$$\Delta h_1 = 0 \quad (7)$$

$$\Delta \bar{v}_1 \equiv \bar{v}_1 - v_1 = 0 \quad (8)$$

$$\Delta s_1 = -R \ln \gamma_1. \quad (9)$$

⁹ Th. Svedberg u. K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, Dresden und Leipzig 1940; G. V. Schulz, Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen, in Fortschr. Chemie, Physik u. Technol. makromol. Stoffe **2**, 49 [1942].

⁷ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **194**, 1 [1944].

⁸ Vergl. z. B. G. Bergold, Z. Naturforschg. **1**, 100 [1946]; E. Husemann u. O. H. Weber, J. prakt. Chem. **161**, 1 [1942].

⁹ Vergl. A. Eucken, Lehrbuch d. chemischen Physik, Leipzig 1944, Bd. II, S. 41.

Hierbei ist v_1 das Molvolumen des reinen Lösungsmittels und

$$\gamma_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (10)$$

der Molenbruch des Lösungsmittels in der Lösung. Setzen wir (7) und (9) in (6) ein, so erhalten wir die Grundgleichung für die ideale Lösung

$$\Delta u_1 = R T \ln \gamma_1, \quad (11)$$

aus welcher alle speziellen Lösungsgesetze abzuleiten sind.

Für den osmotischen Druck p gilt beispielsweise

$$\Delta \mu = -v_1 p, \quad (12)$$

und unter Berücksichtigung von (8) und (11)

$$p = -\frac{R T}{v_1} \ln \gamma_1. \quad (13)$$

Ist die Lösung stark verdünnt, so kann man setzen

$$-\ln \gamma_1 = -\ln(1 - \gamma_2) = +\gamma_2 = +n_2/n_1. \quad (14)$$

Aus (13) und (14) erhält man

$$p = \frac{R T n_2}{n_1 v_1},$$

und unter Berücksichtigung, daß $n_1 v_1 \approx V$ ist, das van t'Hoff'sche Gesetz

$$p = R T n_2 / V. \quad (15)$$

In ähnlich einfacher Weise leitet man die Gesetze der Dampfdruckerniedrigung, der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunkterhöhung aus (11) ab.

Rein thermodynamisch betrachtet ist die ideale Lösung ein Sonderfall unter zahlreichen anderen Möglichkeiten. Empirisch findet man jedoch an einem überwältigenden Material, daß sämtliche Lösungen bei hinreichender Verdünnung in den Zustand der idealen übergehen. M. Planck¹⁰ zeigte, daß man diesen Sachverhalt auch thermodynamisch begründen kann. Die Bedingungen (7) und (8) erweisen sich als rein mathematische Folgen der Verdünnung. Ferner bewies Planck durch ein Gedankenexperiment, bei welchem eine Lösung durch Veränderung des Druckes und der Temperatur oberhalb des kritischen Punktes in ein verdünntes Gas übergeführt wird, daß in der Entropie jeder Mischung ein Glied von der Form $R \ln \gamma$ — Bedingung (9) — auftreten muß.

¹⁰ M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 9. Aufl. 1930, S. 224 ff.; vergl. auch Schottky, Ulich u. Wagner, Thermodynamik, Berlin 1929, S. 287.

Der Plancksche Beweis ist zweifellos für die verdünntesten Lösungen zwingend. Es ist aber wegen seines sehr formalen Charakters nicht zu erkennen, ob und in welchem Ausmaß vielleicht schon bei mäßigen Konzentrationen beträchtliche Abweichungen von den Idealgesetzen auftreten. Bei dem außerordentlich großen Unterschied der molekularkinetischen Verhältnisse in einem Gas einerseits und einer verdünnten Lösung andererseits fehlt der Einblick in den inneren Mechanismus des thermodynamisch aufgewiesenen Zusammenhanges. Es bleibt daher die Forderung, aus den Gegebenheiten des flüssigen Zustandes die Gesetzmäßigkeiten der Lösungen abzuleiten. Nur dann kann es gelingen, den Gültigkeitsbereich der Idealgesetze theoretisch einwandfrei abzuschätzen und speziell das Volumproblem exakt in die Hand zu bekommen.

Auf molekularstatistischem Weg werden Gl. (9) und (11) begründet, indem man von der Boltzmannschen Gleichung

$$S = k \ln W \quad (16)$$

ausgeht. Man hat hierbei zu zeigen, daß sich die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W_m einer Mischung von dem für die reinen Stoffe gültigen Wert gerade um einen solchen Betrag unterscheidet, daß Gl. (9) herauskommt. Wir gehen anschließend auf die in dieser Richtung gemachten Ansätze kurz ein, da unsere späteren Rechnungen auf ihnen basieren.

b) Statistische Begründung der idealen Lösung.

Zur Berechnung der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit einer Lösung ist es nötig, von einer durchsichtigen Modellvorstellung auszugehen. Als fruchtbar hat es sich erwiesen, eine Lösung als einen Mischkristall aufzufassen, in dem sich zwei Sorten von Molekülen mit den Anzahlen N_1 und N_2 auf insgesamt $N_1 + N_2$ Gitterpunkte nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verteilen¹¹. Für den Fall, daß die beiden Arten von Molekülen sich weder durch ihre Wechselwirkungsenergien noch in ihrer Platzbeanspruchung unterscheiden (z. B. Isotope), ist die thermodynamische Wahrscheinlichkeit gleich der Zahl der unterscheidbaren Anordnungsmöglichkeiten (Komplexionen) der den Mischkristall aufbauenden Moleküle.

¹¹ Vergl. z. B. K. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, in Müller-Pouillet's Lehrbuch d. Physik, Bd. II, 2, Braunschweig 1925.

Nach einem elementaren Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung gibt es $(N_1 + N_2)!$ Möglichkeiten, $N_1 + N_2$ Moleküle auf ebensoviel Plätze zu verteilen. Nun sind Anordnungen, die durch Vertauschung gleichartiger Moleküle auseinander hervorgehen, nicht unterscheidbar. Wir müssen also obige Zahl noch durch die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten von N_1 Molekülen auf N_1 Plätze sowie N_2 Molekülen auf N_2 Plätze dividieren und erhalten so für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W_m eines Mischkristalls der beschriebenen Art

$$W_m = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}. \quad (17)$$

Der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit nimmt bei der Mischung um den Betrag $\ln W_m - \ln W_2 - \ln W_1$ zu, wobei W_1 und W_2 die Wahrscheinlichkeiten der aus den reinen Stoffen aufgebauten Kristalle sind. Letztere haben aus dem oben angegebenen Grunde nur eine (unterscheidbare) Anordnungsmöglichkeit. Es ist also $W_1 = W_2 = 1$ und $\ln W_1 = \ln W_2 = 0$.

Die Zunahme der Entropie beim Mischen ergibt sich daher unmittelbar durch Einsetzen von (17) in (16); die „Mischungsentropie“ ist also

$$S_m = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}. \quad (18)$$

Für große N gilt die Stirlingsche Formel

$$\ln N! \approx N \ln N - N. \quad (19)$$

Setzt man dieses in (18) ein, so erhält man nach einigen einfachen Umformungen

$$S_m = k \left[N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right] \quad (20)$$

Zur schärferen Erfassung der Idealitätsbedingungen ist es notwendig, auf den Zusammenhang der statistischen und der thermodynamischen Größen noch etwas allgemeiner einzugehen. Für das thermodynamische Potential eines Mischkörpers gilt

$$G = -TS_m + N_1 \bar{\epsilon}_1 + N_2 \bar{\epsilon}_2 + kT(N_1 \psi_1 + N_2 \psi_2). \quad (21)$$

Hierin sind $\bar{\epsilon}_1$ und $\bar{\epsilon}_2$ Mittelwerte für die potentielle Energie der in den Mischkörper eingebauten Moleküle der beiden Stoffe, wobei man als Nullniveau den Dampfzustand nehmen kann. Die Energieverteilungsfunktionen ψ_1 und ψ_2 berück-

sichtigen vor allem die Schwingungen der Moleküle um ihre Null-Lagen. Für die reinen Stoffe gelten die Gleichungen

$$G_1 = N_1 \epsilon_1^0 + kT N_1 \psi_1^0 \quad (22a)$$

und

$$G_2 = N_2 \epsilon_2^0 + kT N_2 \psi_2^0. \quad (22b)$$

Bei der Mischung ändert sich also das thermodynamische Potential um den Betrag

$$\Delta G = -TS_m + N_1(\bar{\epsilon}_1 - \epsilon_1^0) + N_2(\bar{\epsilon}_2 - \epsilon_2^0) + kT[N_1(\psi_1 - \psi_1^0) + N_2(\psi_2 - \psi_2^0)]. \quad (23)$$

Die *Idealitätsbedingungen* sind nun so festzusetzen, daß sämtliche Differenzen in den runden Klammern verschwinden. Wie leicht einzusehen¹², verschwinden die Energieglieder, wenn

$$\epsilon_{12} = \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2} \quad (24)$$

ist, wobei ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{12} die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen der in den Indices angegebenen Stoffe ist. Bei Gültigkeit von (24) tritt keine Mischungswärme auf. — Die Bedingungen für das Verschwinden der ψ -Funktionen sind nicht so einfach explizit anzugeben^{12, 13}. Allgemein gilt aber, daß die Differenzen gleich null werden, wenn außer der Bedingung (24) das Volumen der Mischung gleich der Summe der Volumina der reinen Stoffe ist.

Daraufhin können wir umgekehrt schließen, daß dann, wenn keine Wärmetönung und keine Volumendifferenz beim Mischen auftreten, Gl. (23) in die einfache Form

$$\Delta G = -TS_m$$

übergeht, woraus nach Einsetzen von (20)

$$\Delta G = kT \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \quad (25a)$$

erhalten wird. Führen wir jetzt die Loschmidt'sche Zahl N_L ein und berücksichtigen, daß $R = kN_L$, $n_1 = N_1/N_L$ usw. ist, so erhalten wir

$$\Delta G = RT \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right). \quad (25b)$$

Dann ist das chemische Potential von Stoff I in der Lösung nach Berücksichtigung von (2)

¹² Vergl. R. H. Fowler u. G. S. Rushbrooke, Trans. Faraday Soc. **34**, 1272 [1937].

$$\Delta\mu_1 = R T \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = R T \ln \gamma_1 \quad (26)$$

Aus der Übereinstimmung von (26) und (11) sieht man jetzt, daß — bei Zugrundelegung des hier angenommenen Modells und der Boltzmannschen Gleichung — die Idealitätsbedingung (9) nur eine Folge der allgemeineren Bedingungen (7) und (8) ist. Damit ist die molekularstatistische Grundlage des Planckschen thermodynamischen Beweises für das Auftreten der Beziehung (9) geklärt.

So bestehend die bisher gegebene Ableitung ist, so besteht gegen sie doch das Bedenken, ob ein Kristall mit durch eine Fernordnung festgelegten Gitterpunkten ein geeignetes Modell für eine Flüssigkeit ist, deren Moleküle nur in kleinen Bereichen und mit geringerer Vollkommenheit gittermäßig geordnet sind. E. Hückel¹³ definiert daher die thermodynamische Wahrscheinlichkeit einer Mischung (unter Vermeidung eines räumlichen Modells) als die Anzahl ihrer Herstellungsmöglichkeiten. Diese ist gleich der Zahl der möglichen Reihenfolgen, in denen man die Mischung aus den $N_1 + N_2$ Molekülen der beiden Stoffe zusammensetzen kann. Er erhält hierfür den gleichen Ausdruck wie (18) bzw. (20).

Andererseits dürfte es aber kaum zulässig sein, die statistische Wahrscheinlichkeit eines räumlichen Systems ohne Rücksicht auf dessen reale räumliche Anordnung zu bestimmen. Nun zeigt sich, daß man auf Grund des Gittermodells in bestimmten Fällen zu Aussagen über die Mischungsentropie kommt, welche auf Grund der Hückelschen Definition nicht zu erwarten sind. Beispielsweise kommen Fowler und Rushbrooke¹² zu einem von (20) verschiedenen Wert für S_m für den Fall, daß die eine Komponente hantelförmige Moleküle hat, die zwei Gitterpunkte besetzen. Noch stärkere Abweichungen sind nach M. L. Huggins¹³ zu erwarten, wenn die eine Komponente aus Fadenmolekülen besteht, deren Teile gegeneinander beweglich sind¹⁴. Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, daß auch bei Verschiedenheit der Molvolumina Abweichungen von Gleichung (20) auftreten, auch dann, wenn die Idealitätsbedingungen (7) und (8) zutreffen.

Die beschriebenen Unterschiede der beiden Theorien müssen zu Effekten führen, die meßbar sind, so daß die Gittertheorie experimentell geprüft werden kann. Wir werden im Abschnitt III hierüber einiges Material

¹³ M. L. Huggins, J. phys. Chem. **46**, 151 [1942].

¹⁴ Nach A. Münster (Kolloid-Z. **105**, 1 [1943]) geben langgestreckte Moleküle gerade dann, wenn sie starr sind, besonders starke Abweichungen vom van t'Hoff'schen Gesetz. Auch für große Kugelmoleküle nimmt dieser Autor Abweichungen an, welche formal durch Gleichungen erfaßt werden, die G. S. Adair (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **120**, 573 [1928]) an Proteinlösungen empirisch fand. Der Zahlenwert für diese Abweichungen ist durch die Münsterschen Gleichungen allerdings nicht bestimmt.

bringen. Im Abschnitt IIc werden wir einige Härten des Gittermodells vom theoretischen Gesichtspunkt aus zu beseitigen versuchen.

II. Mischungsentropie bei Verschiedenheit der Molvolumina

a) 1. und 2. Näherung.

Wir wollen jetzt annehmen, daß das Molvolumen von Stoff II wesentlich größer ist als von Stoff I. In diesem Falle sind die Idealitätsbedingungen nicht mehr so einfach zu formulieren wie im Falle gleicher Molvolumina; vor allem kann keine so einfache Bedingung wie (24) aufgestellt werden. Es ist aber durchaus möglich, daß — besonders wenn der Massenanteil von Stoff II verhältnismäßig gering ist — die ϵ - und ψ -Werte sich derart gegenseitig kompensieren, daß bei weiterer Zugabe von Stoff I kein Wärme- und Volumeneffekt mehr auftritt. Sind somit ΔH und ΔV bzw. Δh_1 und $\Delta v_1 = 0$, so kann ΔS bzw. Δs_1 nur noch von den Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle abhängen, und das chemische Potential ist wieder allein durch die Mischungsentropie S_m bestimmt.

Allerdings können wir, da der Aufbau des Gitters nicht mehr so einfach ist wie im vorigen Abschnitt, nicht mehr von vornherein die Gültigkeit von Gl. (20) für S_m voraussetzen. Nachfolgend leiten wir ab, in welcher Weise unter der neuen Voraussetzung S_m von den Molzahlen der beiden Stoffe abhängt.

Es sei zunächst angenommen, daß v_2 beträchtlich größer als v_1 ist (etwa um 2–3 Größenordnungen). Abstand und Anordnung der Gitterpunkte sei durch die Größe der Lösungsmittelmoleküle bestimmt. Ein Molekül von Stoff II bedeckt dann einen Raum mit

$$n = v_2 / v_1 \quad (27a)$$

Gitterpunkte. Ferner nehmen wir an, daß die Mittelpunkte der Moleküle II jeden Gitterpunkt besetzen können. Im ganzen sind also in der Lösung für beide Komponenten zusammen $N_1 + nN_2$ Gitterpunkte vorhanden.

Wir verteilen jetzt die $N_1 + N_2$ Moleküle auf die Gitterplätze und zählen dabei ihre Anordnungsmöglichkeiten ab. Diese Verteilung nehmen wir in zwei Phasen vor¹²:

1. Wir setzen zunächst nur die Moleküle II ein unter Abzählung der Anordnungsmöglichkeiten.

2. Wenn die Moleküle II verteilt sind, füllen wir die Zwischenräume mit den Molekülen I aus. Nun erkennt man sofort, daß die zweite Phase keine neuen Anordnungsmöglichkeiten liefert. Denn da Platzvertauschungen gleichartiger Moleküle untereinander nicht als neue Anordnungen gelten, so gibt es für jede Anordnung der Moleküle II nur eine einzige für die Moleküle I. Die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten ist also bereits durch die 1. Phase bestimmt.

Es stehen dem 1. einzusetzenden Molekül des Stoffes II $N_1 + nN_2$ Plätze zur Verfügung; es hat also $N_1 + nN_2$ „Anordnungsmöglichkeiten“.

Die Zahl der dem 2. Molekül zur Verfügung stehenden Plätze ist um die Zahl $8n$ vermindert. Da sich nämlich sein Mittelpunkt dem des ersten höchstens bis auf den Abstand $2r_0$ (r_0 ist der Radius eines Moleküls von Stoff II) nähern kann, sind ihm alle Plätze blockiert, die innerhalb einer Kugel mit dem Radius $2r_0$ um das 1. Molekül liegen. In diesem Raum befinden sich offenbar $8n$ Gitterpunkte. Ihm stehen daher $(N_1 + nN_2 - 8n)$ Plätze zur Verfügung bzw. es hat ebensoviel Anordnungsmöglichkeiten.

Entsprechend hat das ν^{te} Molekül $(N_1 + nN_2 - 8\nu n)$ Plätze bzw. Anordnungsmöglichkeiten und so fort.

Die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle II ist also insgesamt

$$(N_1 + nN_2)(N_1 + nN_2 - 8n) \dots (N_1 + nN_2 - 8\nu n) \dots (N_1 + nN_2 - 8N_2 n).$$

In dieser Anzahl sind wieder diejenigen Anordnungen enthalten, welche aus Vertauschungen der Moleküle II untereinander hervorgehen. Wir müssen also noch durch $N_2!$ dividieren, um die Gesamtzahl der Anordnungen W_m zu erhalten. Somit ist

$$W_m = \frac{1}{N_2!} (N_1 + nN_2)(N_1 + nN_2 - 8n) \dots (N_1 + nN_2 - 8\nu n) \dots (N_1 + nN_2 - 8N_2 n) \cdot \frac{(8n)^{N_2}}{N_2!} \left(\frac{N_1 + nN_2}{8n} \right) \left(\frac{N_1 + nN_2}{8n} - 1 \right) \dots \left(\frac{N_1 + nN_2}{8n} - \nu \right) \dots \left(\frac{N_1 + nN_2}{8n} - N_2 \right). \quad (28a)$$

Da $1 \ll N_2$ ist, folgt hieraus

$$W_m = \frac{(8n)^{N_2}}{N_2!} \cdot \frac{\left(\frac{N_1 + nN_2}{8n} \right)!}{\left(\frac{N_1 + nN_2}{8n} - N_2 \right)!}. \quad (28b)$$

Logarithmierung und Einführung der Stirling'schen Formel (19) ergibt

$$\begin{aligned} \ln W_m &= -N_2 \ln N_2 + \frac{N_1 + nN_2}{8n} \ln (N_1 + nN_2) \\ &\quad - \frac{N_1 + 7nN_2}{8n} \ln (N_1 - 7nN_2) \\ \ln W_m &= N_2 \ln (8n) - N_2 \ln N_2 + N_2 \\ &\quad + \frac{N_1 + nN_2}{8n} \ln \frac{N_1 + nN_2}{8n} \\ &\quad - \frac{N_1 - 7nN_2}{8n} \ln \frac{N_1 - 7nN_2}{8n} \\ &\quad - \frac{N_1 + nN_2}{8n} + \frac{N_1 - 7nN_2}{8n}. \end{aligned}$$

Setzen wir dieses in (16) ein und dividieren bzw. multiplizieren mit der Loschmidt'schen Zahl, so erhalten wir

$$S_m = R \left[-n_2 \ln n_2 + \frac{n_1 + n n_2}{8n} \ln (n_1 + n n_2) - \frac{n_1 - 7n n_2}{8n} \ln (n_1 - 7n n_2) \right].$$

Durch Differentiation nach n_1 erhalten wir hieraus die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_1 = \frac{R}{8n} \ln \frac{n_1 + n n_2}{n_1 - 7n n_2}. \quad (29)$$

Dieser Ausdruck scheint sich ziemlich stark von demjenigen zu unterscheiden, den wir für die Verdünnungsentropie bei Gleichheit der Molvolumina erhielten (26). Eine einfache Umformung zeigt jedoch, daß (26) und (29) nahe verwandt sind.

Wir kürzen den Bruch unter dem Logarithmus mit n_1 und trennen Zähler und Nenner. Dann ergibt sich

$$\Delta s_1 = \frac{R}{8n} \left[\ln \left(1 + n \frac{n_2}{n_1} \right) - \ln \left(1 - 7n \frac{n_2}{n_1} \right) \right]. \quad (30)$$

Entwickeln wir den Logarithmus in eine Reihe und fassen die gleichartigen Potenzen zusammen, so finden wir

$$\Delta s_1 = \frac{R}{8n} \left[8n \frac{n_2}{n_1} + 24 \left(\frac{n n_2}{n_1} \right)^2 + 113,7 \left(\frac{n n_2}{n_1} \right)^3 + \dots \right]$$

Führen wir die Abkürzung

$$\varphi' = \frac{n n_2}{n_1} = \frac{v_2 n_2}{v_1 n_1} \quad (31a)$$

ein, so erhalten wir schließlich

$$\Delta s_1 = R \frac{n_2}{n_1} [1 + 3 \varphi' + 14,2 \varphi'^2 + \dots] \quad (32a)$$

Hierbei ist offenbar φ' das Volumverhältnis der beiden Komponenten in der Lösung. Der Bruchteil der Gitterplätze, die Stoff II von den insgesamt vorhandenen einnimmt, ist demnach

$$\varphi = \frac{v_2 n_2}{v_1 n_1 + v_2 n_2}, \text{ so daß } \varphi' = \frac{\varphi}{1 - \varphi} \quad (33a)$$

ist. Unter Berücksichtigung dessen läßt sich (32a) umformen in

$$\Delta s_1 = R \frac{n_2}{n_1 + n n_2} (1 + 4 \varphi + 21,3 \varphi^2 + \dots) \quad (32b)$$

Man sieht jetzt, daß bei verschwindendem n_2 auch die φ -Glieder verschwinden und $n n_2$ im Nenner neben n_1 vernachlässigt werden kann; dann geht (32b) in das Idealgesetz über:

$$\Delta s_1 = R \frac{n_2}{n_1} \approx R \gamma_2 = -R \ln \gamma_1. \quad (9)$$

Weiter zeigt sich aber, daß bei endlichen Konzentrationen, auch dann, wenn die Bedingungen (7) und (8) zutreffen, an (9) eine erhebliche Korrektur angebracht werden muß. Diese hängt von der Volumkonzentration des „hochmolekularen“ Stoffes ab, und ihr Betrag entspricht in erster Näherung der van der Waalsschen Volumkorrektur bei Gasen.

Der Korrekturbetrag ergibt sich als unabhängig vom Molekulargewicht des gelösten Stoffes. Letzteres trifft aber zweifellos nur für den Fall zu, daß $v_2 \gg v_1$ ist. Bei kleinen Werten von v_2/v_1 müssen Abweichungen hiervon auftreten, da ja bei Volumgleichheit gemäß den Rechnungen des vorigen Abschnittes die φ -Glieder verschwinden. Da die räumlichen Verhältnisse für nur wenig von 1 verschiedene Werte von v_2/v_1 schwer exakt berechnet werden können, ist es zweckmäßig, zum Unterschied von (31a) φ nach

$$\varphi = \frac{(v_2 - v_1) n_2}{v_1 n_1 + v_2 n_2} \quad (33)$$

zu berechnen. Das ändert am Ergebnis für hohe Molekulargewichte praktisch nichts, führt aber bei Gleichheit der Molvolumina Gl. (32) in (26) über.

Das bei der Reihenentwicklung auftretende Glied mit φ^2 in (32) ist nicht mehr als reell anzusehen. Wollen wir die Näherung bis zum quadratischen Glied ausdehnen, so müssen wir bei den Überlegungen, die zu Gl. (28) führten, noch einen Effekt berücksichtigen, der im nächsten Abschnitt besprochen werden soll.

b) 3. Näherung.

Würde jedes gelöste Molekül für die weiteren Moleküle $8n$ Gitterplätze blockieren, so wäre die maximale Konzentration, welche eine Lösung haben könnte, 12,5 Volumprozent, da dann bereits alle vorhandenen Gitterpunkte besetzt oder blockiert wären. Da dies widersinnig ist, ist an der

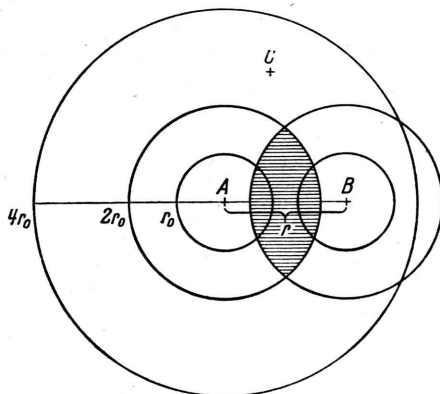


Abb. 1.

bisherigen Berechnung des blockierten Raumes noch eine Korrektur anzubringen, die offenbar mit wachsender Konzentration zunehmen muß. Einen Ansatz für diese gewinnen wir an Hand von Abb. 1.

Von den drei konzentrischen, das gelöste Molekül A umgebenden Kreisen stellt der innere mit dem Radius r_0 das Molekül selbst dar; die zugehörige Kugel enthält n Gitterplätze. Der zweite mit dem Radius $2r_0$ umschließt den blockierten Raum mit $8n$ Gitterplätzen. Nähert sich dem ersten Molekül ein zweites — B — auf einen Abstand $r < 4r_0$, so tritt eine Überschneidung der Blockierungssphären ein; die Gitterplätze, welche in dem aus zwei Kugelkalotten bestehenden schraffierten Gebiet liegen, werden daher doppelt gezählt. Jedes Molekül ist also von einem „Hof“ umgeben, der alle Gitterpunkte mit Abständen zwischen $2r_0$ und $4r_0$ umschließt. In dem Maße, wie sich andere Moleküle in diesem befinden, werden blockierte Gitterpunkte doppelt gezählt.

Die Anzahl N_D der doppelt gerechneten Gitterpunkte ist offenbar proportional:

1. der Anzahl der gelösten Moleküle ν ;
2. der Anzahl der in einem „Hof“ gelegenen Gitterpunkte. Der Raum des „Hofes“ ist, wie die Abbildung zeigt, $(64-8)\frac{4}{3}\pi r^3$. Da im Raum $\frac{4}{3}\pi r^3 n$ Gitterpunkte liegen, enthält der „Hof“ $56 n$ Gitterpunkte;
3. Der Anzahl der gelösten Moleküle, die auf einen Gitterpunkt der Lösung entfallen; hat diese N Gitterpunkte, also ν/N ;

4. der durchschnittlichen Anzahl Gitterpunkte, die doppelt gerechnet werden, wenn ein Molekül in den „Hof“ eines anderen tritt. Diese ist proportional dem Volumen, das im Durchschnitt doppelt überdeckt wird, wenn der Abstand r zwischen $2r_0$ und $4r_0$ liegt — wir nennen ihn \bar{V}_h — und der Dichte der Gitterpunkte ϱ in der Lösung. Da n Gitterpunkte im Volumen $\frac{4}{3}\pi r_0^3$ liegen, ist $\varrho = n/\frac{4}{3}\pi r_0^3$. Wir erhalten also als 4. Faktor $n \bar{V}_h / \frac{4}{3}\pi r_0^3$;

5. dem Faktor $1/2$, da wir bisher jedes Molekül doppelt gerechnet haben (einmal als „Hofbesitzer“, einmal als „Hofbesucher“).

Somit ist

$$N_D = 28 n^2 \frac{\nu^2}{N} \cdot \frac{\bar{V}_h}{4/3 \pi r_0^3} = 21 \frac{n^2 \nu^2 \bar{V}_h}{N \pi r_0^3}. \quad (34)$$

\bar{V}_h kann man wie folgt berechnen. Wir zerlegen den „Hof“ in eine Reihe konzentrischer Schalen der Dicke dr , deren kleinste den Radius $2r_0$, deren größte den Radius $4r_0$ hat. Das Volumen einer solchen Schale ist $1 \pi r^2 dr$. Dann berechnen wir den doppelt bedeckten Raum $V(r)$, wenn sich der Mittelpunkt des zweiten Moleküls in der Schale mit dem Abstand r befindet. Der im Durchschnitt doppelt überdeckte Raum, wenn sich ein Molekül im „Hof“ eines anderen befindet, ist dann

$$\bar{V}_h = \frac{\int_{2r_0}^{4r_0} V(r) 4 \pi r^2 dr}{4/3 \pi (4r_0)^3 - 4/3 \pi (2r_0)^3} = \frac{3 \int_{2r_0}^{4r_0} V(r) r^2 dr}{56 r_0^3}. \quad (35)$$

$V(r)$ ist gleich dem Volumen zweier Kalotten, die aus einer Kugel vom Radius $2r_0$ im Abstand $r/2$ vom Mittelpunkt abgeschnitten werden (vergl. Abb. 1). Das Volumen einer solchen Kalotte ist $(2/3)(2r)^2(2r_0 - \frac{r}{2})$, also das überdeckte Volumen (2 Kalotten)

$$V(r) = \frac{8\pi}{3} r_0^2 (4r_0 - r). \quad (36)$$

Einsetzen von (36) in (35) ergibt

$$\begin{aligned} \bar{V}_h &= \frac{8\pi r_0^2}{56 r_0^3} \int r^2 (4r_0 - r) dr \\ &= \frac{\pi}{7 r_0} \left[4 r_0 \int_{2r_0}^{r_0} r^2 dr - \int_{2r_0}^{4r_0} r^3 dr \right], \\ \bar{V}_h &= 2,10 r_0^3. * \end{aligned} \quad (37)$$

* Eine ganz analoge Betrachtung für nicht-ideale Gase findet sich schon bei Boltzmann (Gastheorie II, S. 173, Leipzig 1898) [Anmerkung der Redaktion; dem Verf. ist z. Zt. das Buch von Boltzmann nicht zugänglich].

Setzen wir (37) in (34) ein, so erhalten wir schließlich

$$N_D = \frac{21 \cdot 2,10}{\pi r_0^3} \frac{r_0^3}{N} \frac{\nu^2 n^2}{N} = 44,1 \frac{\nu^2 n^2}{N}. \quad (38)$$

Diese Korrekturgröße haben wir bei der Ableitung, die zu Gl. (28a) führte, zu berücksichtigen. Befinden sich ν Moleküle II in dem für die Lösung vorgesehenen Raum, so sind von den insgesamt vorhandenen $N = N_1 + nN_2$ Gitterplätzen nicht $8n$, sondern

$$8\nu n - 44,1 \frac{\nu^2 n^2}{N_1 + nN_2}$$

abzuziehen. Dem $(\nu + 1)$ ten Molekül stehen also noch

$$N_1 + nN_2 - 8\nu n + 44,1 \frac{\nu^2 n^2}{N_1 + nN_2} = (N_1 + nN_2) \left[1 - 8 \frac{\nu n}{N_1 + nN_2} + 44,1 \left(\frac{\nu n}{N_1 + nN_2} \right)^2 \right]$$

Gitterplätze zur Verfügung. Wir erhalten dann an Stelle von (28a)

$$\begin{aligned} W_m &= \frac{(N_1 + nN_2)^{N_2}}{N_2!} \prod_{\nu=1}^{N_2} \left[1 - 8 \frac{\nu n}{N_1 + nN_2} + 44,1 \left(\frac{\nu n}{N_1 + nN_2} \right)^2 \right], \\ \ln W_m &= N_2 \ln \frac{N_1 + nN_2}{e N_2} + \sum_{\nu=1}^{N_2} \ln \left[1 - 8 \frac{\nu n}{N_1 + nN_2} + 44,1 \left(\frac{\nu n}{N_1 + nN_2} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (39)$$

Führen wir die Abkürzung

$$y = \frac{n}{N_1 + n N_2} \quad (40)$$

ein, so erhalten wir für den 2. Summanden, indem wir die logarithmische Reihe bis zum 3. Glied aufstellen,

$$\sum_{N_2} \ln(1 - 8y + 44,1 y^2) = - \sum_{N_2} (8y - 44,1 y^2) - \frac{1}{2} \sum_{N_2} (8y - 44,1 y^2)^2 - \frac{1}{3} \sum_{N_2} (8y - 44,1 y^2)^3 - \dots$$

Ausrechnung der Potenzen und Ordnung der Glieder ergibt

$$- 8 \sum_{N_2} y + 12,1 \sum_{N_2} y^2 + 182 \sum_{N_2} y^3,$$

also nach Berücksichtigung von (40) und Einsetzen in (39)

$$\ln W_m = N_2 \ln \frac{N_1 + n N_2}{e N_2} - 8 \frac{n}{N_1 + n N_2} \sum_{N_2} v + 12,1 \left(\frac{n}{N_1 + n N_2} \right)^2 \sum_{N_2} v^2 + 182 \left(\frac{n}{N_1 + n N_2} \right)^3 \sum_{N_2} v^3 + \dots$$

Indem wir die Summierung ausführen, das Ergebnis in (16) einsetzen und mit der Loschmidt'schen Zahl umrechnen, erhalten wir schließlich für die Mischungsentropie

$$S_m = R \left[n_2 \ln \frac{n_1 + n n_2}{e n_2} - 4 n_2 \left(\frac{n n_2}{n_1 + n n_2} \right) + 4,03 n_2 \left(\frac{n n_2}{n_1 + n n_2} \right)^2 + 45,5 n_2 \left(\frac{n n_2}{n_1 + n n_2} \right)^3 + \dots \right].$$

Differenzierung nach n_1 liefert

$$\Delta s_1 = R \left[\frac{n_2}{n_1 + n n_2} + 4 n \left(\frac{n_2}{n_1 + n n_2} \right) - 8,06 n^2 \left(\frac{n_2}{n_1 + n n_2} \right)^2 - 136,5 n^3 \left(\frac{n_2}{n_1 + n n_2} \right)^3 - \dots \right].$$

Nach Berücksichtigung von (31) und (33) erhalten wir schließlich für die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_1 = \frac{R n_2}{n_1 + n n_2} \left(1 + 4 \varphi - 8,06 \varphi^2 - 136,5 \varphi^3 - \dots \right). \quad (41)$$

Ein Vergleich mit (32b) zeigt, daß die 3. Näherung bis zum in φ linearen Glied mit der 2. übereinstimmt. Insbesondere geht sie bei verschwindender Konzentration wieder in das Idealgesetz (9) über. Da das quadratische Glied in der Klammer negatives Vorzeichen hat, ist der Klammerausdruck, der ein Maß für die Abweichung vom Idealgesetz ist, nach der genaueren Rechnung kleiner als nach der 2. Näherung.

Der Summand mit φ^3 ist nicht reell, da N_D nach (38) aus folgendem Grund zu hoch ist. Befindet sich in Abb. 1 der Mittelpunkt eines dritten Moleküls bei C, so tritt gleichzeitig eine Überschneidung seiner „Blockierungssphäre“ mit den Molekülen A und B ein, und zwar so, daß die Überschneidungen sich zum Teil ihrerseits überschneiden. Dadurch wird ein Teil der nach (38) vom Blockierungsbetrag subtrahierten Gitterpunkte zweimal subtrahiert. Da an diesem Effekt 3 Moleküle beteiligt sind, ist der entsprechende Betrag

proportional φ^3 . Das φ^3 -Glied in (41) hat demgemäß nicht den Koeffizienten -136 , sondern einen positiven Koeffizienten, welcher nach einer groben Abschätzung zwischen $+5$ und $+20$ liegt (auf eine genaue Ausrechnung verzichten wir). Man sieht nun, daß bei $\varphi = 0,1$ das φ^3 -Glied auf Grund der eben angeführten Abschätzung etwa 1% des Klammerausdruckes ausmacht.

Im folgenden wollen wir daher mit der Gleichung

$$\Delta s_1 = R \frac{n_2}{n_1 + n n_2} (1 + 4 \varphi - 8,06 \varphi^2) \quad (42)$$

weiterrechnen, wobei $0 < \varphi < 0,1$ ist. Hierbei soll φ nach (33) berechnet werden.

c) Die Zahl der Gitterpunkte.

Im Abschnitt Ib erörterten wir bereits, ob ein Modell mit festen Gitterplätzen zur Darstellung der Eigenschaften einer flüssigen Lösung geeignet ist. Es läßt sich nun zeigen, daß die oben gemachten Ableitungen

auch nach Aufgabe dieses Modells ihre Gültigkeit behalten. Den Verlust der Fernordnung kann man dadurch zum Ausdruck bringen, daß man die Zahl der Gitterpunkte um einen beliebig großen, zunächst unbestimmten Faktor α vermehrt, so daß jetzt jedes Molekül von Stoff I α Gitterplätze bedeckt. Ein Molekül des Stoffes II bedeckt somit $\alpha \cdot n$ Gitterplätze.

Wiederholen wir unter dieser Annahme unsere Rechnung, so ist von den auf S. 31 u. 32 besprochenen zwei Phasen des Anordnungsprozesses auch die zweite zu berücksichtigen; denn wegen der größeren Anzahl von Gitterplätzen haben die Moleküle I jetzt mehr als eine Anordnungsmöglichkeit. Offenbar stehen ihnen insgesamt $\alpha \cdot N_1$ Plätze zur Verfügung. Setzen wir sie nacheinander in diese ein, so sehen wir, daß das 1. Molekül $\alpha \cdot N_1$ Möglichkeiten besitzt; das 2. Molekül $\alpha \cdot N_1 - \alpha$; das 3. Molekül $\alpha \cdot N_1 - 2\alpha$; und schließlich das N_1 te Molekül α Möglichkeiten. Die Gesamtzahl der Anordnungsmöglichkeiten ist also $\alpha N_1 \cdot N_1 (N_1 - 1) (N_1 - 2) \dots 1$ bzw. $\alpha^{N_1} N_1!$ Diesen Betrag müssen wir dann durch die N_1 Vertauschungen der Moleküle I unter sich dividieren, so daß sich insgesamt α^{N_1} Anordnungsmöglichkeiten für Stoff I ergeben. Hiermit ist W_m in (28) und ebenso in (29) zu multiplizieren.

Außerdem haben auch die Moleküle von Stoff II mehr Plätze. Die Zahl ihrer Anordnungsmöglichkeiten ist, wie leicht einzusehen, mit dem Faktor α^{N_2} zu multiplizieren. Daher erhält Gleichung (28) und (29) insgesamt den zusätzlichen Faktor $\alpha^{N_1 + N_2}$. Entsprechend erhält die Entropie einen zusätzlichen Summanden im Betrage $k (N_1 + N_2) \ln \alpha$.

Setzt man beide reinen Stoffe als Flüssigkeiten voraus, so tritt auch bei der für diese gültigen Gleichung (22) als Summand $k N_1 \ln \alpha$ bzw. $k N_2 \ln \alpha$ auf. Bei der Summierung von (21), (22a) und (22b) heben sich diese drei Summanden fort. Daraus erkennt man, daß die für Lösungen abgeleiteten Beziehungen unabhängig davon sind, ob man den Molekülen feste Gitterpunkte zuordnen kann. Die Gittertheorie erweist sich damit als ein rein mathematischer Kunstgriff, der die Anordnungsmöglichkeiten in übersichtlicher Weise abzuzählen erlaubt, jedoch nicht als eine für die Gültigkeit der Gleichungen notwendige physikalische Voraussetzung.

Andererseits kann man aus der experimentellen Bestätigung der für Lösungen theoretisch abgeleiteten Gesetze nichts darüber aussagen, ob eine Flüssigkeit gitterartig aufgebaut ist oder nicht. Ob in einer reinen Flüssigkeit hohe α -Werte anzunehmen sind, wäre aus der Schmelzentropie zu erkennen. Nun hat diese für einatomige Flüssigkeiten verhältnismäßig niedrige Werte, die zudem durch andere Effekte erklärbar sind¹⁵. Damit kann α auch für reine Flüssigkeiten nicht wesentlich größer als 1 sein¹⁶.

III. Anwendung auf die Thermodynamik

a) Das chemische Potential des Lösungsmittels.

Das Ergebnis der soeben gemachten Rechnungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß, wenn die Molvolumina der beiden Lösungskomponenten

verschieden sind, auch dann, wenn die beiden grundlegenden Idealbedingungen

$$\Delta h_1 = 0 \quad \text{und} \quad \Delta v_1 = 0 \quad (7), (8)$$

zutreffen, nicht das Idealgesetz (11) für das chemische Potential des Lösungsmittels gültig ist. Wir erhalten vielmehr die aus (6), (7) und (42) folgende Gleichung

$$\Delta \mu_1 = -R T \frac{n_2}{n_1 + n_2} (1 + 4\varphi - 8,06\varphi^2), \quad (43a)$$

welche allerdings nur eine Näherung ist, die für $\varphi < 0,1$ bzw. $(n_2/n_1) < (0,1/n)$ gültig ist. Bei Gleichheit der Molvolumina, ebenso wie bei sehr kleinen Konzentrationen, geht (43) in (11) über.

Bei anderer Rechnung der Konzentration erhält man nach einfachen Umrechnungen die Gleichungen

$$\Delta \mu_1 = -R T \gamma_2 [1 + 3\varphi - (12,06 - 1/n)\varphi^2] \quad (43b)$$

bzw.

$$\Delta \mu_1 = -R T \frac{n_2}{n_1} (1 + 3\varphi - 12,06\varphi^2). \quad (43c)$$

Für hochmolekulare Stoffe wird (43b) mit (43c) identisch.

b) Osmotischer Koeffizient und Aktivitätskoeffizient.

Der osmotische Koeffizient f_{osm} ist durch die Gleichung

$$\Delta \mu_1 = -f_{\text{osm}} R T \ln \gamma_1, \quad (44)$$

der Aktivitätskoeffizient durch f_{a_1}

$$\Delta \mu_1 = -R T \ln f_{a_1} \gamma_1 \quad (45)$$

definiert. Die beiden Koeffizienten lassen sich vermittels der Gleichung

$$-\ln f_{a_1} = (1 - f_{\text{osm}}) \ln \gamma_1 \approx (f_{\text{osm}} - 1) \gamma_2$$

ineinander umrechnen. Durch Vergleich mit (43a) ergibt sich

$$f_{\text{osm}} = 1 + 3\varphi - (12,06 - 1/n)\varphi^2 \quad (46)$$

und

$$-\ln f_{a_1} = \gamma_2 [3\varphi - (12,06 - 1/n)\varphi^2]. \quad (47)$$

Es ist interessant, daß bei Volumverschiedenheit der beiden Komponenten, also insbesondere

¹⁵ A. Münster, Kolloid-Z. **105**, 1 [1943]; Z. Naturforsch. **1**, 311 [1946].

¹⁶ Anscheinend haben Fowler und Guggenheim in ihrem 1939 erschienenen Werk „Statistical Thermodynamics“ das gleiche Problem behandelt. Leider ist mir dieses Werk z. Zt. nicht zugänglich.

bei makromolekularen Lösungen, auch dann, wenn die Idealitätsbedingungen (7) und (8) gültig sind, von 1 verschiedene Werte für den osmotischen bzw. den Aktivitätskoeffizienten auftreten. Es fragt sich, ob man eine solche Lösung unter diesen Umständen noch als eine ideale bezeichnen kann. Es scheint nicht unzweckmäßig, dieses zu tun, da die Bedingungen (7) und (8) die grundlegenden sind. Würden in einer makromolekularen Lösung die Gl. (7), (8) und (9) gleichzeitig gültig sein, so wäre anzunehmen, daß gewisse Effekte sich gegenseitig kompensieren, etwa daß Assoziation in solchem Ausmaß auftritt, daß der osmotische Koeffizient von dem durch (46) bestimmten Betrag auf den Wert 1 vermindert wird. Dann wäre zwar formal eine Idealität im selben Sinne wie in niedrigmolekularen Lösungen vorhanden, jedoch der tatsächliche Zustand der Lösung wäre nicht als ideal im eigentlichen Sinne anzusprechen.

Wichtig ist noch der Hinweis, daß die bei makromolekularen Lösungen angewandte Methode, die p/c -Werte zur Konzentration null zurückzuextrapolieren, um das Molekulargewicht des gelösten Stoffes zu berechnen, durch die oben abgeleiteten Beziehungen voll gerechtfertigt ist.

IV. Prüfung an der Erfahrung

Zur Nachprüfung der abgeleiteten Beziehungen eignen sich besonders osmotische Messungen an isoelektrischen Proteinslösungen, da die Eiweißteilchen groß gegen die Moleküle des Lösungsmittels und sehr kompakt gebaut sind. Die Abweichungen ihrer Gestalt von der Kugelform sind vielfach nicht sehr erheblich. Bei stärkeren Abweichungen ist allerdings ein erhöhter Wert für f_{osm} zu erwarten, und bei ausgesprochenen Fadenmolekülen ist der hier gegebene Ansatz nicht mehr verwendbar; für diese Fälle sei auf die Arbeiten von Huggins¹³, A. Münster¹⁵ sowie eine demnächst erscheinende des Verfassers verwiesen.

Erfahrungsgemäß steigt bei der Mehrzahl der Proteine der osmotische Druck stärker als proportional mit der Konzentration an, was qualitativ mit den vorangegangenen Rechnungen übereinstimmt. Empirisch findet man, daß der osmotische Druck meist gut durch die Gleichung

$$p = \frac{R T c}{M} \frac{1000}{1000 - b c}, \quad (48)$$

erfaßt werden kann, wobei c die Konzentration in g/l, M das Molekulargewicht des Proteins und b eine Konstante ist.

Nach Gl. (43a) und (12) ist der osmotische Druck

$$p = \frac{R T n_2}{v_1 (n_1 + n_2)} (1 + 4 \varphi - 8,06 \varphi^2). \quad (49)$$

Der Koeffizient

$$f'_{\text{osm}} = 1 + 4 \varphi - 8,06 \varphi^2 \quad (50)$$

sollte für alle Proteine gleich sein und nur von der Volumkonzentration φ abhängen. Sein Gang nach (50) ist in Abb. 2, Kurve I, aufgetragen.

Andererseits ist, wie aus einem Vergleich von (48) und (49) hervorgeht,

$$\begin{aligned} \frac{1000}{1000 - b c} &= 1 + 4 \varphi - 8,06 \varphi^2 \\ b &= \frac{1000}{c} \frac{4 \varphi - 8,06 \varphi^2}{1 + 4 \varphi - 8,06 \varphi^2}. \end{aligned} \quad (51)$$

Berücksichtigen wir, daß

$$c = 1000 \varphi / \varrho$$

ist, so erhalten wir

$$b = \frac{4}{\varrho} \frac{1 - 2,04 \varphi}{1 + 4 \varphi - 8,06 \varphi^2}. \quad (52)$$

Kurve III in Abb. 2 gibt den nach (52) zu erwartenden Gang von b in Abhängigkeit von φ (bzw. c) an, wobei für die Dichte ϱ der für Proteine bekannte Wert 1,34 eingesetzt wurde. Im Bereich von 1 bis 10% fällt b vom Wert 3 auf 2 ab. Man kann mit einer für die meisten Messungen ausreichenden Genauigkeit in diesem Bereich für b den Mittelwert 2,25 verwenden. Rechnet man umgekehrt nach (50) und (51), indem man $b = 2,25$ setzt, den Koeffizienten f'_{osm} aus, so erhält man die gestrichelte Kurve II in Abb. 2.

Bei den bisherigen Messungen an Proteinen hat man Werte für b gefunden, welche in der Tat nahe bei dem angegebenen Mittelwert liegen. Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der besten bisher bekannten Messungen, wobei die von den Autoren selbst berechneten b -Werte eingesetzt wurden. Es kommen zwar nach beiden Seiten Abweichungen vom theoretischen Mittelwert 2,25 vor, jedoch sind diese nicht groß. Solche Abweichungen können durch folgende zwei entgegen-

Protein	Lösungsmittel	Konzentrationsbereich (‰)	Molekulargewicht	b	Zitat
Hämoglobin	Phosphatpuffer	0,7 — 34	70000	2,5	19
Hämoglobin	gepufferte Harnstofflösung	1,4 — 5,5	34300	2,8	20
Myogen	Phosphatpuffer	1 — 15	81000	1,98	21
Serumalbumin	Acetatpuffer	0,78 — 12,4	74600	0,745	22
Serumalbumin	gepufferte Ammoniumsulfatlösung	1,8 — 8,1	76200	3,92	22
Serumglobulin	Phosphatpuffer	4,0 — 17	175000	2,82	22
Casein	gepufferte Harnstofflösung	0,8 — 4	33600	2,8	20

Tab. 1. Werte von b für isoelektrische Proteinlösungen nach osmotischen Messungen verschiedener Autoren.

gesetzt wirkende molekulare Vorgänge verursacht werden. Ein zu hoher Wert resultiert, wenn die gelösten Teilchen ihr Volumen durch Hydratation vergrößern. Hierdurch kann das Volumen

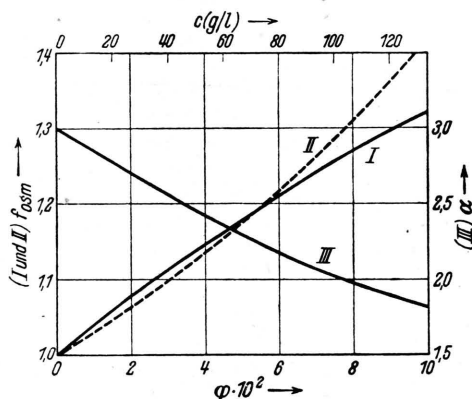


Abb. 2. Osmotischer Koeffizient und b in Abhängigkeit von der Konzentration

(oberer Maßstab speziell für Proteinlösungen)

Kurve I: f'_{osc} nach (50); Kurve II: f'_{osc} = $1000/(1000 - 2,25c)$; Kurve III: b nach (52).

der Proteinteilchen nach Messungen von H. H. Weber und Nachmannsohn¹⁷ sowie G. S. u. M. E. Adair¹⁸ um 10 bis 30% erhöht werden, was sich in einer gleichartigen Erhöhung

von b auswirken müßte. Eine Herabsetzung des b -Wertes würde zustandekommen, wenn die Proteinteilchen in den höheren Konzentrationen assoziieren. Wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit gezeigt werden wird, bewirkt auch eine schwach langgestreckte Gestalt eine Herabsetzung des b -Wertes (wegen der verbesserten Packbarkeit der Moleküle)*. Da zweifellos alle diese Effekte in Proteinlösungen vorkommen, sind die Schwankungen der experimentell ermittelten b -Werte ohne weiteres verständlich. Selbstverständlich wäre es zur Nachprüfung der hier vorgelegten Auffassung günstig, das Zusammenspiel von Hydratation und Assoziation und dessen Einfluß auf den osmotischen Druck durch Kombination mehrerer experimenteller Methoden genau nachzuprüfen.

Man hat mehrfach b in Analogie zum Kovolumen von Gasen als das 4-fache des Eigenvolumens der gelösten Teilchen aufgefaßt^{21, 23}. Das steht für kleine Konzentrationen in Einklang mit den hier gegebenen Ableitungen, da sich für verschwindende φ nach (51) b dem Wert $4/\varrho$ nähert. Bei höheren Konzentrationen vermindert sich, wie gezeigt wurde, dieser „van der Waalssche Faktor“ 4. Leider sind die bisherigen Messungen nicht genau genug, um diesen Effekt nachzuprüfen.

¹⁷ H. H. Weber u. Nachmannsohn, Biochem. Z. **204**, 220 [1929].

¹⁸ Adair, Proc. Roy. Soc. [London] (A) **120**, 573 [1936].

¹⁹ Adair u. Robinson, Biochem. J. **24**, 1864 [1930].

²⁰ Burk u. Greenberg, J. biol. Chemistry **87**, 197 [1930].

* Das ist besonders beim Hämoglobin der Fall, wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden wird.

²¹ H. W. Weber u. R. Stöver, Biochem. Z. **259**, 269 [1933].

²² Burk u. Greenberg, J. biol. Chemistry **98**, 353 [1932].

²³ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **158**, 237 [1932].