

7. Ueber osmotischen Druck; von A. H. Bucherer.

Die Thatsache, dass durch Ausübung eines äusseren Druckes auf eine Flüssigkeit die Dampfspannung derselben vergrössert wird ¹⁾, macht es möglich, von einer Lösung einen Theil des Lösungsmittels unter Beibehaltung der anfänglichen Dampfspannung derselben auf eine berechenbare, umkehrbare Weise zu entfernen. Eine Betrachtung der hierbei auftretenden Energieänderungen scheint mir nicht nur Licht auf die Frage des Antheiles des Lösungsmittels und der gelösten Substanz bei osmotischen Arbeiten zu werfen, sondern auch zu anderen bemerkenswerthen Beziehungen zu führen.

Um einen Theil des Mittels bei constanter Dampfspannung zu verdampfen, verwenden wir einen Cylinder und einen mit einer Membran versehenen Kolben. Durch die Capillaren der Membran hindurch soll das Lösungsmittel verdampfen.

Man habe eine Lösung, welche n Molecüle Zucker in N_0 Molecülen Wasser enthalte. Die Dampftension des Wassers über der Lösung sei p und diejenige des reinen Wassers bei derselben Temperatur T sei π .

Wir berechnen die Arbeit, die bei der Wegnahme von $(N_0 - N_1)$ Molecülen Wasser erforderlich ist. Wir bringen die Zuckerlösung in den Cylinder und variiren den Druck des Kolbens während der nun erfolgenden isothermen Verdampfung in einer solchen Weise, dass die Anfangsspannung des Lösungsmittels unveränderlich gleich p bleibt. Nachdem $(N_0 - N_1)$ Molecüle entfernt sind, wird der Kolben entfernt, der gewonnene Dampf bis auf den Druck π comprimirt und dann condensirt. Es sei die während der Bewegung des Kolbens

1) Um eine solche Erhöhung des Dampfdruckes zu realisiren, comprimire man z. B. ein Gas über einer Quecksilberoberfläche. Bei zunehmendem Drucke nimmt der Partialdruck des gesättigten Metallampfes zu.

geleistete Arbeit $W_p - (N_0 - N_1) R T$, wovon der letztere Theil auf die Ueberführung in den Gaszustand entfällt. Die bei der Compression und Condensation des Dampfes geleistete Arbeit ist offenbar $(N_0 - N_1) R T \log_e(\pi/p) + (N_0 - N_1) R T$. Daher beträgt der Arbeitswerth der isothermen umkehrbaren Wegnahme von $(N_0 - N_1)$ Molecülen Wasser:

$$(1) \quad A = W_p + (N_0 - N_1) R T \log \frac{\pi}{p}.$$

Anstatt den Kolben bei dem Dampfdruck p der Lösung niederzudrücken, können wir denselben bei der Constanz eines beliebigen grösseren Dampfdruckes niederdrücken. Der Anfangs- und Endzustand des Systemes wird derselbe bleiben: Also auch die Arbeitsleistung. Daher:

$$(2) \quad \frac{dW}{dp} = (N_0 - N_1) \frac{RT}{p}.$$

Indem wir vom Anfangs- und Endzustand des Lösungsmittels absehen, finden wir, dass der Anfangs- und Endzustand der gelösten Substanz unabhängig davon ist, bei welchem constanten Dampfdruck des Wassers die Bewegung des Kolbens stattfindet. Es wird also nur die freie Energie des verdampften Wassers davon berührt, indem später eine geringere oder grössere Compressionsarbeit zu leisten ist, um dasselbe umkehrbar in reines flüssiges Wasser überzuführen. Hieraus folgt, dass die Gesamtarbeit grösser ist, als der Ueberführung der gelösten Substanz in den Endzustand entspricht, dass mit anderen Worten bei der umkehrbaren Entfernung eines Theiles des Mittels aus einer Lösung die freie Energie von Lösungsmittel und gelöster Substanz sich gleichzeitig ändert. Entfernen wir das Lösungsmittel bei dem constanten Drucke π , so haben wir bis auf den Aggregatzustand des gewonnenen reinen Wassers dieselben Verhältnisse, wie bei osmotischen Arbeiten. Die Erfahrung lehrt, dass alsdann die Arbeit $n R T \log_e(N_0/N_1)$ beträgt und wir können setzen:

$$(3) \quad n R T \log \frac{N_0}{N_1} = W_p + (N_0 - N_1) R T \log \frac{\pi}{p}.$$

In dieser Gleichung ist W_p zu bestimmen.

Zunächst ist W_p eine Function des vom Kolben ausgeübten Druckes P und der Volumänderung der Lösung beim Verdampfen von $(N_0 - N_1)$ Molecülen. 55,55 Molecüle füllen bei 0°C. , also bei 273° absoluter Temperatur, ein Liter. Dann füllen N Molecüle $N/55,55 \text{ l.}$ Drücken wir also Arbeitsleistungen in Literatmosphären aus, so kann für W_p gesetzt werden, wenn wir die geringe Aenderung des Volumens des flüssigen Wassers durch Temperaturerhöhung vernachlässigen.

$$(4) \quad W_p = \int_{N_1}^{N_0} \frac{P dN}{55,55}.$$

Findet die Bewegung des Kolbens so statt, dass das Lösungsmittel bei der constanten Tension π entfernt wird, so wissen wir, dass P der Concentration proportional ist, indem bei verdünnten Lösungen die Gasgesetze annähernd gültig sind. Es ist dann nämlich $PV = RT$, wo V das Volumen bezeichnet, in welchem 1 g-Mol. der gelösten Substanz enthalten ist. $1/v$ ist dann gleich der Concentration c . Also $P = cRT$. Hat die Lösung den Dampfdruck p und sollen bei constantem p $(N_0 - N_1)$ Molecüle entfernt werden, so ist anfangs $P = 0$ um anzuwachsen bis die Endconcentration c_1 erreicht ist. Da die Bewegung des Kolbens in ihrem Wesen nicht von der Grösse des Dampfdruckes abhängen kann, bei dem das Lösungsmittel entfernt wird — wir können ja auch bei noch höherer Tension als π den Vorgang stattfinden lassen — so muss sein:

$$(5) \quad P = (c - c_0) RT,$$

wo c sich ändert vom Werthe c_0 der Anfangsconcentration bis c_1 der Endconcentration. Daher:

$$(6) \quad W_p = \int_{N_1}^{N_0} (c - c_0) RT \frac{dN}{55,55}.$$

Die Concentration ist gleich $c = (55,55 n / N)$, dies liefert:

$$(7) \quad W_p = RT \int_{N_1}^{N_0} \left(\frac{n}{N} - \frac{n}{N_0} \right) dN.$$

Diesen Werth setzen wir in (3) ein und erhalten:

$$(8) \quad n R T \log_e \frac{N_0}{N_1} = n R T \int_{N_1}^{N_0} \left(\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} \right) dN + (N_0 - N_1) R T \log_e \frac{\pi}{p},$$

daher:

$$(9) \quad \frac{n}{N_0} = \log_e \frac{\pi}{p}.$$

Diese Gleichung liefert die Gesetzmässigkeit der Dampfdruckerniedrigung durch Einführung von n Molecülen der zu lösenden Substanz in N_0 Molecüle des Lösungsmittels. Bisher benutzte man zur Formulirung dieser Gesetzmässigkeit meist die empirische Regel von Raoult: $(\pi - p) / \pi = n / N$. Ein Blick auf Gleichung (9) zeigt, dass die Regel von Raoult für solche Lösungen, welche den Gesetzen des sogenannten normalen osmotischen Druckes folgen, unrichtig ist. Denn bei solchen Lösungen müsste die moleculare Erniedrigung des Dampfdruckes mit der Concentration abnehmen. Nach Raoult ist die moleculare Dampfdruckerniedrigung eine Constante und hat den Werth 0,0832 mm für das Lösungsmittel Wasser bei 273° absoluter Temperatur, wenn für π der Werth 4,62 mm gesetzt wird. Folgende Tabelle giebt unter D die Werthe der molecularen Erniedrigung, wie sie Dieterici¹⁾ durch Messungen erhalten hat für Dextrose; unter B sind die Werthe angegeben, welche Gleichung (9) liefert. Unter C ist die Concentration angegeben.

C	Δp in mm nach D	Δp in mm nach B
0,125	0,067 ± 0,008	0,083
0,234	0,066 ± 0,004	0,0829
0,494	0,076 ± 0,002	0,0828
0,989	0,079 ± 0,001	0,0824

Da die von Dieterici sehr sorgfältig festgestellten Werthe von den theoretischen abweichen, so muss man schliessen, dass die Lösungen nicht die Gesetze des osmotischen Druckes befolgen. Rührten die Abweichungen davon her, dass der Wasserdampf nicht den Gasgesetzen gehorcht, so müsste eine analoge

1) Dieterici, Wied. Ann. 62. p. 622.

Abweichung bei den übrigen von Dieterici untersuchten Lösungen wahrzunehmen sein; aber jede einzelne Lösung verhält sich anders. Bemerkenswerth bei den von Dieterici untersuchten Substanzen ist der Umstand, dass im Gegensatz zu den Electrolyten dieselben mit zunehmender Verdünnung eine Abnahme der molecularen Depression zeigen. Dies steht im Zusammenhange mit der bekannten Thatsache, dass bei den Nichtleitern mit zunehmender Verdünnung die moleculare Gefrierpunktserniedrigung abnimmt.

Aus der Ableitung der Gleichung (9) geht hervor, dass es nicht statthaft ist, die Gesetze des osmotischen Druckes aus der Regel von Raoult, wie dies von einigen Forschern versucht worden ist, abzuleiten oder umgekehrt die Regel von Raoult aus den Gesetzen des osmotischen Druckes zu folgern, wenn auch zugegeben werden muss, dass praktisch Gleichung (9) sich sehr annähernd mit der Raoult'schen Gleichung deckt, im Falle wir dieselbe nur auf verdünnte Lösungen, für welche sie abgeleitet ist, anwenden.

Eine eigenthümliche Relation ergibt sich, wenn wir beide Seiten der Gleichung (9) mit RT multipliciren:

$$(10) \quad nRT = NR T \log_e \frac{\pi}{p}.$$

In Worten: Sind in einer Lösung n Molecüle der gelösten Substanz und N Molecüle des Lösungsmittels vorhanden, so ist die bei der Verdampfung von n Molecülen der gelösten Substanz geleistete äussere Arbeit — wir denken uns die in Lösung befindliche Substanz als eine Flüssigkeit oder als einen festen Körper — gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn sämtliche Molecüle des Lösungsmittels, die wir uns dampfförmig beim Sättigungsdrucke π vorhanden denken, sich bis auf den Dampfdruck p der Lösung ausdehnen.

Tübingen, 28. December 1897.

(Eingegangen 30. December 1897.)

Nachträgl. Anm. Wird auf eine Lösung vom osmotischen Druck P_0 ein äusserer Druck P ausgeübt, so ist die Ab-

hängigkeit der Dampfspannung p von diesem Druck gegeben durch die Gleichung:

$$P = P_0 + NR T \log_e \frac{p}{\pi},$$

wo π die Tension des Lösungsmittels und N die Zahl der von einem Liter gelieferten Dampfmoleküle. Machen wir $P_0 = 0$, so erhalten wir die Beziehung zwischen äusserem Druck und Dampfspannung des reinen Lösungsmittels.
