

Eine empirische Formel für den osmotischen Druck. (Auszug.)⁽¹⁾

Von Gisuke MESITUKA.

(Eingegangen am 16. März 1943.)

Inhaltsübersicht. Eine empirische Beziehung:

$$P \{ V - (b_0 + aV) \} = RT$$

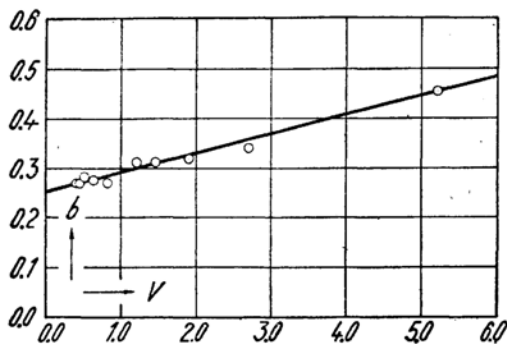
wird zwischen dem osmotischen Druck P , der Verdünnung V und der absoluten Temperatur T der Lösung aufgestellt und an Hand der wässrigen Lösung des Rohr- und Traubenzuckers geprüft. In dieser Gl. drücken a und b_0 die für die betreffende Lösung charakteristischen Konstanten aus.

Seitdem die berühmte Beziehung $PV = RT$ zwischen dem osmotischen Druck P , der Verdünnung V und der absoluten Temperatur T der verdünnten Lösung von van't Hoff ausfindig gemacht worden ist, wird von vielen Autoren versucht diese Gl. so zu modifizieren, dass sie auch für konzentrierte Lösung anwendbar wird. Unter den so aufgestellten vielen Formeln, deren Anzahl, wenigstens so weit mir bekannt ist, mehr als fünfzig beträgt und von denen einige sogar eine ziemlich komplizierte Form besitzen, ist die von Morse⁽²⁾ aufgestellte Gl. vielleicht die einfachste. Sie lautet nämlich:

$$P(V-b) = RT \quad (1).$$

In dieser Gl. (1) drückt b das effektive Molvolumen des gelösten Stoffes in der Lösung aus. Obwohl diese Gl. (1) bis auf ziemlich hoher Konzentration den beobachteten Wert von P befriedigend gut wiedergibt, kann man doch damit nicht so weit gehen, wie z.B. aus der vierten Spalte der weiter unten angegebenen Tabelle 1 ersichtlich wird. Dabei ist durchaus

denkbar, dass die Konstante b , d.h. das effektive Molvolumen des gelösten Stoffes nicht ganz von der Konzentration unabhängig sondern damit bis zu einem gewissen Grad veränderlich ist. Trägt man aus diesem Grunde den mit Hilfe der Gl. (1) ausgerechneten Wert von b gegen die Verdünnung V auf, so erhält man eine gute gerade Linie, wie in der nebenstehenden Abb. gezeigt wird. Die Grösse der Konstante b für die Rohrzuckerlösung nimmt also mit der zunehmenden



Abhängigkeit der Morseschen Konstante b von der Verdünnung V bei der Rohrzuckerlösung (20°).

(1) J. Chem. Soc. Japan, 63(1942), 1283.

(2) H. N. Morse, Am. Chem. J., 48(1912), 29.

Verdünnung V linear zu. Man kann deshalb

$$b = b_0 + aV \quad (2)$$

setzen. In dieser Gl. (2) drückt b_0 offensichtlich den Grenzwert von b aus, den der gelöste Stoff bei der unendlich grossen Konzentration besitzen würde. Setzt man somit die Beziehung (2) in die oben angegebene Morsesche Gl. (1) ein, so erhält man die Gl.:

$$P \{ V - (b_0 + aV) \} = RT \quad (3).$$

Dass diese Gl. (3) tatsächlich den beobachteten Wert von P der Rohrzuckerlösung bei 20° bis auf grosser Konzentration befriedigend gut wiedergibt, wird aus Tabelle 1 ersichtlich. In dieser Tabelle 1 drückt $P_{\text{ber. (1)}}$ den mit der Morseschen Gl. (1) und $P_{\text{ber. (3)}}$ den mit der vorliegenden Gl. (3) berechneten Wert von P aus und die bei dieser Berechnung benutzten Werte der beiden Konstanten b_0 und a in Gl. (2) sind oberhalb der Tabelle angegeben.

Tabelle 1. Rohrzuckerlösung bei 20° .

$b_0 = 0.252 \text{ l pro Mol,} \quad a = 0.038.$				
Konzentration in Mol/l	Verdünnung V in l/Mol	$P_{\text{beob.}}$ in atm.	$P_{\text{ber. (1)}}$ in atm.	$P_{\text{ber. (3)}}$ in atm.
0.098	10.2	2.59	2.39	2.52
0.192	5.21	5.06	4.78	5.06
0.369	2.71	10.14	9.56	10.20
0.533	1.88	15.39	14.34	15.5
0.684	1.46	20.91	19.12	20.8
0.825	1.21	26.65	23.90	26.3
1.226	0.816	44.0	(39.6)	45.6
1.575	0.635	67.5	(56.5)	68.0
1.925	0.520	100.8	(77.5)	99.1
2.222	0.450	133.7	(100.1)	136.5
2.483	0.403	183	(124.4)	183

Obwohl die oberhalb der Tabelle 1 angegebenen Werte von b_0 und a so bestimmt worden sind, dass damit die Versuchsergebnisse bei 20° möglichst genau wiedergegeben werden können, ist es uns aber möglich, mit Hilfe dieser denselben Wert von b_0 und a die Versuchsergebnisse mit der Rohrzuckerlösung bei 5° ebenso gut wiederzugeben, wie sich aus Tabelle 2 ersehen lässt.

Tabelle 2. Rohrzuckerlösung bei 5° .

$b_0 = 0.252 \text{ l pro Mol,} \quad a = 0.038.$			
Konzentration in Mol/l	Verdünnung V in l/Mol	$P_{\text{beob.}}$ in atm.	$P_{\text{ber. (3)}}$ in atm.
0.098	10.2	2.452	2.39
0.192	5.21	4.818	4.80
0.369	2.71	9.608	9.70
0.533	1.88	14.605	14.7
0.684	1.46	19.822	19.8
0.825	1.21	25.283	25.0

Bei der oben angegebenen Rohrzuckerlösung besitzt die Konstante a in Gl. (2) einen positiven Wert; das effektive Molvolumen des Rohrzuckers in wässrigen Lösungen nimmt also mit der zunehmenden Verdünnung linear zu. Aber gerade das Gegenteil ist der Fall bei der Traubenzuckerlösung; um den beobachteten Wert von P der Traubenzuckerlösung bei 20° mit Hilfe der Gl. (3) wiederzugeben, müssen wir nämlich der Konstante a einen negativen Wert zuschreiben, wie in Tabelle 3 angezeigt wird. In diesem Fall nimmt also das effektive Molvolumen des Traubenzuckers mit der zunehmenden Verdünnung ziemlich stark ab.

Tabelle 3. Traubenzuckerlösung bei 20° .

$b_0 = 0.167$ l pro Mol, $a = -0.101$.			
Konzentration in Mol/l	Verdünnung V in l/Mol	$P_{\text{beob.}}$ in atm.	$P_{\text{ber.}}^{(3)}$ in atm.
0.555	1.80	13.2	13.2
1.11	0.901	29.2	29.2
1.77	0.565	53.2	52.9
2.49	0.402	87.9	87.6
3.04	0.329	121.2	122.

Die physikalische Bedeutung für die Tatsache, dass die Konstante a in Gl. (2) bei der Rohrzuckerlösung einen positiven, hingegen bei der Traubenzuckerlösung einen negativen Wert besitzt, d.h. dass das effektive Molvolumen des gelösten Stoffes beim ersten Fall mit der zunehmenden Verdünnung zu, hingegen beim letzten Fall abnimmt, ist mir noch nicht ganz klar. Möglicherweise kann die Hydratation der gelösten Moleküle mit dieser Tatsache in engem Zusammenhang stehen. Aber in jedem Fall darf man wohl die Auffassung vertreten, dass der osmotische Druck der konzentrierten Lösung mit Hilfe der verhältnismässig einfachen Gl. (3) genügend genau wiedergegeben werden kann.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. T. Titani für seine freundliche Unterstützung bei der Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit herzlichst danken.

Osaka Teikoku Daigaku Rigaku-bu Kagaku Kyoshitu.
(Chemisches Institut der Wissenschaftlichen Fakultät
der Kaiserlichen Universität Osaka.)