

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur B. P. Susz qui m'a aimablement aidé durant mes recherches et dont les conseils m'ont été très profitables.

Je remercie également le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE qui a mis à disposition du laboratoire le spectromètre PERKIN-ELMER 521 et qui m'a accordé une subvention de recherche.

#### SUMMARY

The adducts of the electronic acceptor  $\text{TiCl}_4$  with *m*- $\text{NO}_2$ -, *m*-Br-, *m*- $\text{CH}_3\text{O}$ -, and *m*- $\text{CH}_3$ -acetophenones have been prepared.

The IR. absorption spectra of the solid products show all a characteristic lowering of the  $\omega(\text{C}=\text{O})$  frequency and a less marked elevation of the  $\nu$  frequency representing the  $\omega(\text{Ph-COMe})$  vibration. These frequency variations show that the acceptor is added by a dative bond of the carbonyl oxygen donor.

The perturbed carbonyl frequencies of the solid adducts of *m*-nitro- and *m*-bromoacetophenone with  $\text{TiCl}_4$  resonating with the 8a and 8b benzene frequencies have been corrected by means of the theory of perturbation of nearly degenerated levels.

These corrected frequencies and the perturbed carbonyl frequencies of the adducts of *m*-methyl- and *m*-methoxyacetophenone form an excellent linear regression with the HAMMETT  $\sigma$  constants, which is about the same as the linear regression found for the corresponding adducts of *p*-acetophenones.

Laboratoire de Chimie Physique,  
Université de Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXII<sup>e</sup> communication: G. OULEVEY & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 1828 (1964).
- [2] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 289 (1964).
- [3] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 299 (1964); *Chimia* 18, 178 (1964).
- [4] E. HERZ, K. W. F. KOHLRAUSCH & R. VOGEL, *S.-B. Akad. Wiss. Wien* 155, 200 (1946).
- [5] P. GAGNAUX & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 1322 (1958).
- [6] H. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, I, p. 282, van Nostrand Cy, 1950.
- [7] J. HINE, *Physical Organic Chemistry*, Mac Graw-Hill Book Cy 1962, p. 85.
- [8] A. BUCHS, G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 1563 (1964).

## 228. Anwendung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse auf die Theorie von Dampfmembranen-Osmometern

von B. Miličević

(27. VIII. 64)

1. *Einleitung.* In der Literatur sind mehrere Vorrichtungen zur Bestimmung der Dampfdrücke von Lösungen bzw. zur Bestimmung der Molekulargewichte oder Aktivitätskoeffizienten von in diesen Lösungen gelösten Substanzen beschrieben worden, welche alle gemeinsam mit dem Ausdruck «Dampfmembranen-Osmometer» [1]<sup>1)</sup> zusammengefasst werden können. Es handelt sich dabei um die erstmals von

<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2067.

BARGER [2] beschriebene Technik der isothermen Destillation [3], ferner um die STOKES'sche Methode der bithermalen «Gleichgewichtseinstellung» [4], welche schon von WEIR [5] benützt worden ist, sowie um die thermoelektrischen Apparaturen von HILL [6] und BALDES [7], deren Entwicklung auch heutzutage noch nicht abgeschlossen ist<sup>2)</sup> [8].

Bei allen drei erwähnten Methoden ist es sehr naheliegend, den gesättigten Dampf eines leicht flüchtigen Lösungsmittels, mittels welchem dieses Lösungsmittel und die entsprechende Lösung einer schwer flüchtigen Substanz untereinander kommunizieren, als Analogon einer semipermeablen Membran zu betrachten. In dem Sinne kann auch der Begriff Dampfmembranen-Osmometer als gerechtfertigt angenommen und gebraucht werden.

Für die zwei zuerst genannten Methoden kann, unter gegebenen Bedingungen, ein Teil der experimentellen Resultate anhand der klassischen Thermostatik ausgewertet werden. Bei der dritten Methodik dagegen genügt die Thermostatik nicht mehr, und es wurde eine Anzahl von auf anderen Grundlagen stützenden Formeln [9] entwickelt, um diese Messmethodik quantitativ deuten zu können. Die eingehende phänomenologische Analyse aller auf das Messresultat einwirkenden Faktoren von SIMON *et al.* [10] hat sogar zu einer relativ sehr guten Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen geführt.

Von der thermodynamischen Seite her wurden aber unseres Wissens die Dampfmembranen-Osmometer bis zur Zeit nicht diskutiert. Im folgenden sind deswegen anhand der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse [11], und zwar an einem vereinfachten Modell, die Dampfmembranen-Osmometer beschrieben. Neben den bei thermosmotischen Phänomenen sonst bekannten Überlegungen sind zum erwähnten Zweck auch einige Formulationen von BARANOWSKI [12] benützt worden.

2. *Thermodynamisches Modellsystem.* Es wird ein geschlossenes System betrachtet, welches mit der Umgebung wohl Wärme, aber nicht Masse austauschen kann. Dieses System soll aus zwei offenen Subsystemen bestehen, d. h. Subsystemen, die untereinander sowohl Wärme als auch Masse austauschen können. Das Subsystem I (das leicht flüchtige Lösungsmittel) und das Subsystem II (die entsprechende Lösung einer vernachlässigbar wenig flüchtigen Substanz) sind mittels des gesättigten Dampfes (der Dampfmembran) untereinander in Verbindung.

Die Vereinfachung bzw. die Idealisierung des Modells besteht nun vor allem darin, dass die Dampfmembran vorerst als getrennte Phase explizit nicht in den Berechnungen berücksichtigt wird. Nur für den ganz allgemeinen Fall müssen diesbezüglich allerdings einige Korrekturen eingeführt werden. Im weiteren wird ebenfalls angenommen, dass sich die Dampfmembran stets auf der gleichen Temperatur wie das Subsystem I befindet. Es werden also alle Temperatur- und Dichtegradienten in derselben vernachlässigt. Experimentell ist ein solches System kaum exakt realisierbar, aber die an ihm gewonnenen theoretischen Resultate verlieren dadurch nicht an Allgemeinheit, und ihre Ableitung kann sehr einfach und übersichtlich durchgeführt werden.

<sup>2)</sup> Der Ausdruck «thermoelektrisch» ist bei den neueren Apparaturen mit Thermistoren nicht mehr adäquat, aber trotzdem häufig gebraucht. Andererseits sind auch andere Namen für solche Geräte zu finden, wie z. B. «Dampfdruck-Osmometer» für die kommerziell erhältliche Apparatur von MECHROLAB, Inc.

Wenn jetzt mit «n» die Molenzahl des Lösungsmittels bezeichnet wird, dann gilt im System als Massenerhaltungsgesetz

$$dn^I + dn^{II} = 0, \quad (1)$$

bzw. man kann den Massenstrom « $J_n$ » zwischen den Subsystemen mit

$$J_n \equiv -\frac{dn^I}{dt} = \frac{dn^{II}}{dt} \quad (2)$$

definieren, wobei « $t$ » die Zeit bedeutet.

Beim Ablauf eines irreversiblen Prozesses im System kann bezüglich der ausgetauschten Wärme

$$dQ = d_a Q + d_i Q \quad (3)$$

bzw. bezüglich der ausgetauschten und erzeugten Entropie

$$dS = d_a S + d_i S \quad (4)$$

gesetzt werden. Der Index « $a$ » bezeichnet dabei den Teil, der mit der Umgebung des Systems ausgetauscht wird, und der Index « $i$ » den Teil, der von Subsystem zu Subsystem überführt wird, bzw. im System erzeugt wird.

Da ferner beide Subsysteme offen sind, gilt als Erhaltungsgesetz

$$d_i Q^I + H^{oI} dn^I + d_i Q^{II} + H^{II} dn^{II} = 0, \quad (5)$$

wenn  $H^{oI}$  die molare Enthalpie des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur  $T^I$  und  $H^{II}$  die partielle molare Enthalpie des Lösungsmittels in der Lösung bei der Temperatur  $T^{II}$  bedeuten. Für die innere Entropie-Erzeugung im System, unter Berücksichtigung des II. Hauptsatzes der Thermodynamik, gilt demnach

$$d_i S = \frac{d_i Q^I}{T^I} + \frac{H^{oI} dn^I}{T^I} - \frac{\mu^I dn^I}{T^I} + \frac{d_i Q^{II}}{T^{II}} + \frac{H^{II} dn^{II}}{T^{II}} - \frac{\mu^{II} dn^{II}}{T^{II}}, \quad (6)$$

wobei mit « $\mu$ » das chemische Potential<sup>3)</sup> bezeichnet ist.

Es soll nun als Wärmestrom « $J_Q$ » zwischen den beiden Subsystemen

$$J_Q \equiv -\frac{d_i Q^I}{dt} = \frac{d_i Q^{II}}{dt} + J_n (H^{II} - H^{oI}) \quad (7)$$

definiert werden, so dass für die Entropieproduktion in Zeiteinheit « $\sigma$ » aus (1), (2), (5), (6) und (7)

$$\sigma = -J_n \left( \frac{\mu^{II}}{T^{II}} - \frac{\mu^I}{T^I} \right) - (J_Q + H^{oI} J_n) \left( \frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) \quad (8)$$

folgt. Da weiterhin auch

$$\frac{\mu^{II}}{T^{II}} - \frac{\mu^I}{T^I} = \frac{(\Delta\mu)_{T^{II}}}{T^{II}} - \frac{H^{oI}}{T^I T^{II}} \Delta T \quad (9)$$

geschrieben werden kann, erhält man endlich (10) als die sog. Dissipationsfunktion.

$$T^{II} \sigma = -J_n (\Delta\mu)_{T^{II}} - J_Q \frac{\Delta T}{T^I} \geq 0. \quad (10)$$

<sup>3)</sup> Konzentrationsgradienten im Subsystem II sind bei den folgenden Berechnungen nicht berücksichtigt.

Unter der Voraussetzung, dass sich das System nicht sehr weit vom Gleichgewicht befindet, wird nun

$$J_Q = -L_{11} \frac{\Delta T}{T^I T^{II}} - L_{12} \frac{(\Delta\mu)_{T^{II}}}{T^{II}}, \quad (11)$$

$$J_n = -L_{21} \frac{\Delta T}{T^I T^{II}} - L_{22} \frac{(\Delta\mu)_{T^{II}}}{T^{II}} \quad (12)$$

gesetzt, wobei für die phänomenologischen Koeffizienten  $L_{12}$  und  $L_{21}$  nach ONSAGER bekanntlich

$$L_{12} = L_{21} \quad (13)$$

gilt<sup>4)</sup>.

3. *Isothermes System.* Wenn das ganze System mit einem Thermostat auf konstanter Temperatur gehalten wird, bzw. wenn bezüglich der beiden Subsysteme

$$\Delta T = 0 \quad (14)$$

geschrieben werden kann, so folgt aus (11) und (12)

$$\left( \frac{J_Q}{J_n} \right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} = Q^* \quad (15)$$

Die Beziehung (15) kann als *RAOULT'scher mechano-kalorischer Effekt* bezeichnet werden, denn « $Q^*$ », die sog. *Überführungswärme*, gibt die pro Mol transportierte Wärmemenge bei isothermen Bedingungen an, wobei der Massentransport wegen der durch das *RAOULT'sche* Gesetz gegebenen Dampfdruckerniedrigung bei Lösungen stattfindet.

Für das chemische Potential  $\mu$  des Lösungsmittels gilt

$$\mu = \mu^o + R T \ln a, \quad (16)$$

und da für die beiden Subsysteme bezüglich des Lösungsmittels der Standardzustand derselbe ist und weiterhin das Subsystem I sich im Standardzustand (für die Temperatur  $T^I$  und Druck des gesättigten Dampfes bei  $T^I$ ) befindet, folgt

$$(\Delta\mu)_{T^{II}} = R T^{II} \ln a^{II}. \quad (17)$$

Aus den Gleichungen (12) und (17) bekommt man unmittelbar

$$(J_n)_{\Delta T=0} = -L_{22} R \ln a^{II} \quad (18)$$

oder mittels (15) auch

$$(J_Q)_{\Delta T=0} = -L_{12} R \ln a^{II}. \quad (19)$$

Bei bekannter funktioneller Abhängigkeit der relativen Aktivität des Lösungsmittels  $a^{II}$  von der Konzentration der Lösung können die Beziehungen (17) und (18) zur experimentellen Bestimmung der phänomenologischen Koeffizienten  $L_{22}$  und  $L_{12}$  benützt werden. Umgekehrt können bei bekannten  $L_{22}$  und  $L_{12}$  auf Grund von (17) und (18) Aktivitätsbestimmungen durchgeführt werden<sup>5)</sup>.

<sup>4)</sup> Im weiteren wird angenommen, dass, wenn auch z. B. wegen der Temperaturabhängigkeit der phänomenologischen Koeffizienten, die exakte Linearität von (11) und (12) nicht gegeben ist, die Gleichungen (11), (12) und (13) doch annähernd für das betrachtete System gültig sind.

<sup>5)</sup> Die Möglichkeiten zur Konstruktion eines solchen «*RAOULT'schen* Dampfmembranen-Osmometers» werden zur Zeit von Dr. W. SIMON (ETH, Zürich) untersucht.

Die in der Einleitung erwähnte Methode der isothermen Destillation [2] [3] unterscheidet sich von dem eben beschriebenen System insofern, dass dort anstatt des reinen Lösungsmittels und der Lösung zwei Lösungen verwendet werden. Dadurch ist es auch möglich, nach einer gewissen Zeit zum Gleichgewichtszustand zu gelangen, was in dem eben betrachteten Fall aber nicht stattfinden kann. Da sich bei Verwendung von zwei Lösungen die Aktivität der Dampfmembran bis zum Gleichgewicht ständig ändert, ist es auch nicht möglich, diese Methodik mit dem hier diskutierten vereinfachten Modell exakt zu beschreiben.

4. *Stationäre Zustände. Bithermisches System.* Nach Definition soll für den stationären Zustand

$$\sigma = 0 \tag{20}$$

gelten. Für den stationären Zustand nullter Ordnung, d. h. für das Gleichgewicht, gilt auch

$$\frac{d_i S}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d_a S}{dt} = 0. \tag{21}$$

Für alle stationären Zustände höherer Ordnung folgt aber aus (4) und (20)

$$\frac{d_i S}{dt} = - \frac{d_a S}{dt}, \tag{22}$$

wobei solche Zustände des Systems Zustände der minimalen Entropieproduktion sind.

Wenn man für den hier in Frage kommenden stationären Zustand der ersten Ordnung

$$J_n = 0 \tag{23}$$

setzt, bekommt man aus dem entsprechenden phänomenologischen Ansatz (12)

$$(\Delta T)_{J_n=0} = - \frac{L_{22}}{L_{21}} T^I (\Delta \mu)_{T^{II}}, \tag{24}$$

ein Effekt, der als STOKES-WEIR'sche *Temperaturdifferenz* benannt werden kann. Bei einem bithermischem System wird durch (24) nämlich die Temperaturdifferenz angegeben, welche notwendig ist, um, dem beim isothermen System bestehenden Dampfdruckunterschied zwischen Lösungsmittel und Lösung entgegenwirkend, den Massenstrom zum Stillstand zu bringen. Wie in der Einleitung erwähnt, wurde dieser Effekt erstmals von STOKES [4] und WEIR [5] beschrieben.

Unter Verwendung der ONSAGER'schen Beziehung (13) und von (15) folgt nun aus (24) als expliziter Ausdruck für die Überführungswärme

$$-Q^* = T^I \frac{(\Delta \mu)_{T^{II}}}{(\Delta T)_{J_n=0}}. \tag{25}$$

Wenn weiterhin im stationären Zustand

$$\mu^{II} = \mu^I \tag{26}$$

gilt, so folgt mittels (9)

$$\frac{\mu^{II}}{T^{II}} - \frac{\mu^I}{T^I} + \frac{H^{oI}}{T^I T^{II}} \Delta T = \frac{(\Delta \mu)_{T^{II}}}{T^{II}}. \tag{27}$$

Da ferner

$$\frac{\mu^{II}}{T^{II}} - \frac{\mu^{II}}{T^I} = - \frac{H^{II}}{T^I T^{II}} \Delta T \tag{28}$$

gesetzt werden kann, bekommt man endlich aus (25), (27) und (28)

$$Q^* = H^{\text{II}} - H^{\text{OI}} = \Delta H^{\text{I}} - \Delta H^{\text{II}} + \Delta H_d + L, \quad (29)$$

wobei mit  $\Delta H^{\text{I}}$  und  $\Delta H^{\text{II}}$  die Verdampfungswärmen des Lösungsmittels bei den Temperaturen  $T^{\text{I}}$  und  $T^{\text{II}}$ , mit  $\Delta H_d$  der Zuwachs der Enthalpie des Dampfes beim Temperaturanstieg von  $T^{\text{I}}$  bis  $T^{\text{II}}$  und mit  $L$  die Verdünnungswärme bezeichnet sind. Somit ist ein Ausdruck in thermostatischen Grössen für die Überführungswärme des betrachteten Systems gewonnen und man sieht, dass das Vorzeichen von  $Q^*$  vom Vorzeichen und Wert der Verdünnungswärme abhängen wird, da die anderen Grössen für ein bestimmtes Lösungsmittel durch Festlegung der beiden Temperaturen gegeben sind.

Als ein Grenzfall kann auch das System, in welchem beide Subsysteme aus reinem Lösungsmittel bestehen, betrachtet werden. Dann gilt

$$(\Delta\mu)_{T^{\text{II}}} = 0, \quad (30)$$

und aus (11) und (12) folgt

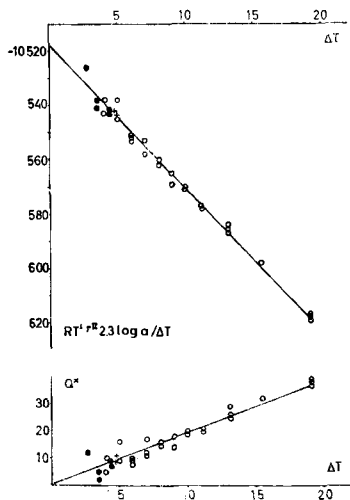
$$\left(\frac{JQ}{J_n}\right)_{(\Delta\mu)_{T^{\text{II}}}=0} = \frac{L_{11}}{L_{22}} = Q^{**}, \quad (31)$$

eine Beziehung, die im Gegensatz zum mechano-kalorischen (15) als *thermo-mechanischer Effekt* bezeichnet werden kann.

5. *Überführungswärme für Wasser aus den Daten von STOKES [4].* Wenn für die beiden Subsysteme der gleiche Standardzustand gewählt wird, kann alternativ zu (29) auch

$$Q^* = \frac{RT^{\text{I}} T^{\text{II}} \ln a^{\text{II}}}{\Delta T} + \Delta H^{\text{I}} + \alpha \Delta T \quad (32)$$

geschrieben werden. Dabei wurde gleichzeitig auch als erste Näherung  $\Delta H_d \simeq \alpha \Delta T$  eingesetzt. Aus den Daten von STOKES [4] können die Werte für  $T^{\text{II}} = 25^\circ$ ,  $T^{\text{I}}$  und



Oberer Teil:  $(RT^{\text{I}} T^{\text{II}} \ln a^{\text{II}}) / \Delta T$  als Funktion von  $\Delta T$       Unterer Teil:  $Q^*$  als Funktion von  $\Delta T$   
 ● NaCl   ○ NaOH   und   + CaCl<sub>2</sub>

$a^{\text{II}}$  für wässrige Lösungen von NaCl, NaOH und  $\text{CaCl}_2$  entnommen werden. Nach der Berechnung des ersten Gliedes der rechten Seite von (32) folgt extrapoliert auf  $\Delta T = 0$  (s. Fig.).

$$\Delta H^{\text{II}} = 10518 \text{ cal/Mol},$$

ein Wert, der sehr nahe dem sonst zitierten Wert von 10516 cal/mol für die Verdampfungswärme von Wasser bei  $25^\circ$  [13] liegt. Mit dem extrapolierten Wert von  $\Delta H^{\text{II}}$  ( $\Delta H^{\text{II}} \simeq \Delta H^{\text{I}}$ ) und  $\alpha = 7,219$  [14] kann dann mittels (32) auch die Überführungswärme berechnet werden. Wie aus dem unteren Teil der Fig. zu sehen ist, darf dabei empirisch

$$Q^* = 2 (\Delta T)_{J_n=0} \quad (33)$$

gesetzt werden, d. h. die Überführungswärme pro Mol Wasser beträgt ca. 2 cal pro Grad Temperaturdifferenz.

Zu diesem Resultat ist es interessant zu bemerken, dass für Wasserdampf bei Thermosmose durch Membranen aus natürlichem Gummi  $Q^* = -3400$  cal/Mol angegeben wird [15] und für Wasser bei Thermosmose durch Cellophanfolien  $Q^*$  gleich ca. 2 cal/Mol gemessen wurde [16].

Anhand der empirischen Beziehung (33) folgt nun nach Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte aus (32)

$$-\log a^{\text{II}} = \frac{5,22 (\Delta T)^2 + 10518 (\Delta T)}{1363,8 (298 - \Delta T)} \quad (34)$$

als eine sehr einfache Formel zur Auswertung der Messungen mit Wasserlösungen im STOKES-WEIR'schen Dampfmembranen-Osmometer. Die Formel (34) hat gegenüber der klassischen Auswertungsmethodik den Vorteil, dass sie nicht die Werte der Dampfdrücke für verschiedene Temperaturen benötigt.

6. *Allgemeiner Fall. Quasi-stationärer Zustand.* Aus (11) und (12) folgt nach Berücksichtigung von (15) und Umformung

$$J_n = -\frac{L_{22}}{T^{\text{II}}} \left[ \frac{Q^* \Delta T}{T^{\text{I}}} + (\Delta \mu)_{T^{\text{II}}} \right] \quad (35)$$

$$J_Q = Q^* J_n + \frac{\Delta T}{T^{\text{I}} T^{\text{II}}} \left[ (Q^*)^2 L_{22} - L_{11} \right] \quad (36)$$

oder mittels (29) und (31)

$$J_{QG} = J_Q + \Delta H^{\text{II}} J_n = (\Delta H^{\text{I}} + \Delta H_d + L) J_n + L_{21} \frac{\Delta T}{T^{\text{I}} T^{\text{II}}} (Q^* - Q^{**}), \quad (37)$$

wobei mit  $J_{QG}$  die gesamte, pro Zeiteinheit erhaltene Wärmemenge im Subsystem II angegeben ist. Diese Gleichung wäre demnach für ein System zutreffend, bei welchem wohl das Subsystem I und die Dampfmembran thermostatisiert sind, das Subsystem II jedoch nicht. In einem solchen Fall müssen aber auch zusätzlich die Wärmeverluste  $J_{QV}$  des Subsystems II durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung an die Dampfmembran in die Rechnung einbezogen werden<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> In dem hier diskutierten vereinfachten Modell kann angenommen werden, dass die örtlich von der Dampfmembran empfangene Wärmemenge in ihr zu keinem bemerkenswerten Temperaturgradienten führt, was durch eine geeignete Konstruktion des Dampfmembranen-Osmometers annähernd realisiert werden kann.

Wenn nun das Subsystem II auch mit der Umgebung des Systems Wärme austauscht, kann ein quasi-stationärer Zustand eintreten, bei welchem

$$J_{QG} = -\frac{d_a Q^{\text{II}}}{dt} - J_{QV} \quad (38)$$

gilt, aber weder das  $J_n$  noch das  $J_Q$  verschwinden. Da  $T^{\text{I}}$  wegen des Thermostates ohnehin konstant ist, wird in diesem quasi-stationären Zustand auch

$$\Delta T = \text{Konst.} \quad (39)$$

gelten müssen. Die Gleichungen (37) und (38) können als Grundlage zur Beschreibung des Dampfmembranen-Osmometers nach HILL [6] und BALDES [7] benützt werden.

7. *Ableitung einer Näherungsformel für das HILL-BALDES'sche Dampfmembranen-Osmometer.* Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, haben SIMON *et al.* [10] die phänomenologische Theorie des HILL-BALDES'schen Osmometers bis zur Zeit am weitgehendsten entwickelt. In dieser Theorie verwenden sie einen sonst auch von anderen Autoren [9] benützten Ausdruck für  $J_{QG}$ , welcher, wie nun zu zeigen ist, durch gewisse Approximationen aus (35) und (37) ableitbar ist.

Für sehr kleine Temperaturdifferenzen wird anstatt (35) und (37) annähernd

$$J_n \approx -L_{22} \frac{(\Delta\mu)_{T^{\text{II}}}}{T^{\text{II}}} \quad (40) \quad \text{und} \quad J_{QG} \approx \Delta H^{\text{I}} J_n \quad (41)$$

gesetzt; es sind also alle Glieder mit  $\Delta T$ ,  $\Delta H_d$  und  $L$  vernachlässigt worden. Nach und nur nach dieser Approximation ist es nun möglich, die an sich ziemlich diskutabile Annahme zu stellen, dass sich der hier betrachtete quasi-stationäre Zustand in der Nähe des wahren stationären Zustandes befindet. Mittels (26), (27), (28) und (32) folgt demnach wiederum annähernd aus (40)

$$J_n \approx -L_{22} \frac{Q^* \Delta T}{T^{\text{I}} T^{\text{II}}} \approx -L_{22} R \ln a^{\text{II}} - L_{22} \frac{\Delta H^{\text{I}}}{T^{\text{I}} T^{\text{II}}} \Delta T, \quad (42)$$

wobei zuletzt auch das Glied mit  $\Delta H_d$  vernachlässigt wurde. Wenn jetzt für sehr verdünnte Lösungen die übliche Annäherung

$$-\ln a^{\text{II}} \approx M_l m 10^{-3} \quad (43)$$

berücksichtigt wird, so folgt aus (41), (42) und (43) die von SIMON *et al.* [10] benützte Formel

$$J_{QG} \approx L_{22} R M_l^2 \Delta H^{\text{I}'} \left( \frac{m 10^{-3}}{\Delta T} - \frac{\Delta H^{\text{I}'}}{R T^{\text{I}} T^{\text{II}}} \right) \Delta T, \quad (44)$$

wobei mit  $M_l$  das Molgewicht des Lösungsmittels, mit  $\Delta H^{\text{I}'}$  seine Verdampfungswärme in cal/g und mit  $m$  die Molalität der Lösung bezeichnet sind.

Herrn PD Dr. W. SIMON (ETH, Zürich) danke ich bestens für Diskussionen im Zusammenhang mit dem Thema der Dampfmembranen-Osmometer.

#### SUMMARY

The non equilibrium thermodynamics of vapor-membrane osmometers based on a simple theoretical model are discussed. The equations for mass and heat transport are given for three types of vapor-membrane osmometers, of which two are known



as "the method of bithermal equilibration after STOKES [4]" and as "the thermoelectric method after HILL [6] and BALDES [7]". From the nonequilibrium thermodynamic theory the suggestion for the construction of a new type of vapor-membrane osmometer is also given.

For the heat of transfer an expression in thermostatic terms is given. From the experimental data of STOKES [4] the heat of transfer for water is calculated and it is shown that there exists a linear relationship between the heat of transfer and the stationary state temperature difference.

The formula usually used in the thermoelectric method [9] [10] is derived as an approximation of the more general non equilibrium thermodynamic theory pertaining to this type of vapor-membrane osmometer.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel  
Zentrale für Applikationstechnik

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. H. WAGNER & L. D. MOORE JR., «Determination of Osmotic Pressure», in WEISSBERGER'S «Physical Methods of Organic Chemistry», Intersci. Publ., Inc., New York 1959, S. 881.
- [2] G. BARGER, J. chem. Soc. *85*, 286 (1904).
- [3] Vgl. auch R. H. WAGNER & L. D. MOORE JR., *op. cit.* [1], S. 883; R. U. BONNAR, M. DIMBAT & F. H. STROSS, «Number-Average Weights», Intersci. Publ., New York 1958, S. 268.
- [4] R. H. STOKES, J. Amer. chem. Soc. *69*, 1291 (1947); vgl. auch R. A. ROBINSON & R. H. STOKES, «Electrolyte Solutions», Butterworths Sci. Publ., London 1959, S. 181.
- [5] A. R. WEIR, Coll. czech. chem. Comm. *8*, 149 (1936).
- [6] A. V. HILL, Proc. Roy. Soc. *B 106*, 477 (1930).
- [7] E. J. BALDES & F. JOHNSON, *Biodynamica 46*, 1 (1939); *47*, 1 (1939).
- [8] Vgl. z. B. W. SIMON & C. TOMLINSON, *Chimia 14*, 789 (1960).
- [9] A. P. BRADY, H. HUFF & MCBAIN, J. physic. coll. Chemistry *45*, 304 (1951); R. H. MÜLLER & H. J. STOLTEN, *Analyt. Chemistry 25*, 1103 (1953); B. R. Y. IYENGAR, J. sci. ind. Res. India *13B*, 73 (1954); *Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73*, 789 (1954); W. I. HIGUCHI, W. A. SCHWARTZ, E. G. RIPPPE & T. HIGUCHI, J. physic. Chemistry *63*, 996 (1959); C. TOMLINSON, *Microchim. Acta 1961*, 457; D. E. BURGE, J. physic. Chemistry *67*, 2590 (1963); J. VAN DAM, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas 83*, 129 (1964).
- [10] C. TOMLINSON, CH. CHYLEWSKI & W. SIMON, *Tetrahedron 19*, 949 (1963); CH. CHYLEWSKI & W. SIMON, *Helv. 47*, 515 (1964).
- [11] Vgl. z. B. I. PRIGOGINE, «Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes», sec. Ed., Intersci. Publ., New York 1961; S. R. DE GROOT, «Thermodynamics of Irreversible Processes», North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1959; R. HAASE, «Thermodynamik der irreversiblen Prozesse», Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1963.
- [12] B. BARANOWSKI & A. FULINSKI, *Roczniki Chemii 35*, 1103, 1459 (1961).
- [13] N. S. OSBORNE & D. C. GINNINGS, J. Res. Nat. Bur. Stand. *39*, 453 (1947).
- [14] H. M. SPENCER & J. L. JUSTICE, J. Amer. chem. Soc. *56*, 2311 (1934).
- [15] K. G. DENBIGH & G. RAUMANN, Proc. Roy. Soc. *A 210*, 518 (1951).
- [16] R. HAASE & C. STEINERT, *Z. physikal. Chem. 21*, 270 (1959).