

Zur Theorie des scheinbaren Molvolumens III

Bemerkung über das scheinbare Molvolumen des Rohrzuckers

Von

OTTO REDLICH und HANS KLINGER

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule
in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1934)

Vor einigen Jahren wurde gezeigt, daß sich aus der DEBYE-HÜCKELSCHEM Theorie ein Quadratwurzelgesetz für die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens der starken Elektrolyte ableiten läßt¹; diese Beziehung war, wie sich dann herausstellte, schon vorher bzw. gleichzeitig von MASSON² und GEFFCKEN³ auf empirischem Wege entdeckt worden. In der Zwischenzeit hat dieses Quadratwurzelgesetz mehrfach Anwendung gefunden und zu weiteren Ableitungen Anlaß gegeben⁴. Die vorliegende und eine später folgende Bemerkung sollen unsere ersterwähnten Untersuchungen insoweit ergänzen, als dies durch die in der Zwischenzeit veröffentlichten Messungen und Rechnungen geboten erscheint.

Da das Quadratwurzelgesetz für das scheinbare Molvolumen von Elektrolyten notwendig an das Vorhandensein von freien

¹ O. REDLICH, *Naturwiss.* 19, 1931, S. 251; O. REDLICH und P. ROSENFELD, *I. Z. physikal. Chem. A* 155, 1931, S. 65; *II. Z. Elektrochem.* 27, 1931, S. 705.

² D. O. MASSON, *Phil. Mag.* (7) 8, 1929, S. 218.

³ W. GEFFCKEN, *Naturwiss.* 19, 1931, S. 321; *Z. physikal. Chem. A* 155, 1931, S. 1.

⁴ W. GEFFCKEN und A. KRUIS, *Z. physikal. Chem. B* 23, 1933, S. 175; W. GEFFCKEN, *Z. physikal. Chem. A* 167, 1933, S. 240; F. T. GUCKER JUN., *Journ. Amer. Chem. Soc.* 55, S. 2709; *Chem. Rev.* 13, 1933, S. 111; *J. phys. Chem.* 38, S. 307; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 56, 1934, S. 1017; W. C. ROOT, *ibid.* 55, 1933, S. 850; L. H. ADAMS und R. E. GIBSON, *ibid.* 54, 1932, S. 4520; R. E. GIBSON, *ibid.* 56, 1934, S. 4 u. 865; E. H. LANMAN und B. J. MAIR, *ibid.* 56, 1934, S. 390; E. J. COHN, *ibid.* 56, 1934, S. 784; *SCIENCE (New-York)* N. S. 79, 1934, S. 83; A. E. BRODSKY und J. M. SCHERSCHER, *Z. physikal. Chem. B* 23, 1933, S. 412; *Phys. Z. Sowj. Un.* 5, 1934, S. 153.

Ladungen (Ionen) geknüpft ist, hat man die experimentelle Bestätigung des theoretisch zu erwartenden Effektes dahin zu prüfen, ob sich nicht etwa das scheinbare Molvolumen auch der Nichtelektrolyte in verdünnter Lösung durch ein Quadratwurzelgesetz darstellen läßt; wäre dies der Fall, so könnte man in der Gültigkeit einer derartigen Beziehung für Elektrolyte keineswegs mehr eine Bestätigung der Theorie erblicken. Wir haben natürlich seinerzeit — ohne hievon besondere Mitteilung zu machen — diese Gegenprobe an den sehr genauen Messungen, die PLATO und MITARBEITER⁵ an Rohrzuckerlösungen ausgeführt haben, vorgenommen und sind zu dem Ergebnis gelangt, daß das Molvolumen des Rohrzuckers bedeutend weniger von der Konzentration abhängig ist als das der Elektrolyte und daß zudem in mäßig konzentrierten Lösungen lineare Abhängigkeit von der Konzentration vorliegt. Dieses Ergebnis entspricht der Erwartung; denn die Theorie der verdünnten Lösungen verlangt bekanntlich Konzentrationsunabhängigkeit; die Erweiterung für konzentrierte Lösungen ist sinngemäß in einer TAYLORSCHEN Entwicklung nach der Konzentration zu suchen.

Als GUCKER⁶ im Laufe einer wertvollen Diskussion einiger Eigenschaften von gelösten Stoffen nebenbei bemerkte, daß das scheinbare Molvolumen von Rohrzucker und Harnstoff ebenso wie das der Elektrolyte von der *Quadratwurzel* aus der Konzentration linear abhängig sei, hielten wir eine Nachprüfung unserer seinerzeitigen Rechnung für notwendig. Wir haben uns dabei auf Rohrzucker beschränkt, da nur besonders genaue Messungen zu einer Entscheidung ernstlich beitragen können. In Fig. 1 ist das scheinbare spezifische Volumen φ/M_2 (φ = scheinbares Molvolumen, M_2 = Molgewicht des Rohrzuckers) nach den Messungen von PLATO einmal gegen die der Konzentration proportionale Größe gs/s^0 (g = Gramm Rohrzucker in 100 g Lösung, s = spezifisches Gewicht der Lösung, s^0 = spezifisches Gewicht des Wassers), dann gegen $(gs/s^0)^{\frac{1}{2}}$ aufgetragen (15° C). Die beiden Kurven, die durch die Meßpunkte bis zu ziemlich hohen Verdünnungen hinreichend gut definiert sind, zeigen sogleich, daß Annäherung an linearen Verlauf bei hoher Verdünnung in Abhängigkeit von der Konzentration, keineswegs aber in Abhängigkeit von der Quadratwurzel

⁵ F. PLATO, J. DOMKE und H. HARTING, Wiss. Abh. Normaleichungskommission, 2. Heft, Berlin, J. Springer, 1900.

⁶ F. T. GUCKER JUN., Chem. Rev. 13, 1933, S. 111.

aus derselben vorliegt. In dem gesamten, sehr großen Konzentrationsbereich macht die Änderung nur 3% aus.

Daß das Molvolumen bei sehr hohen Konzentrationen auch von der Konzentration nicht mehr genau linear abhängt, ist nicht

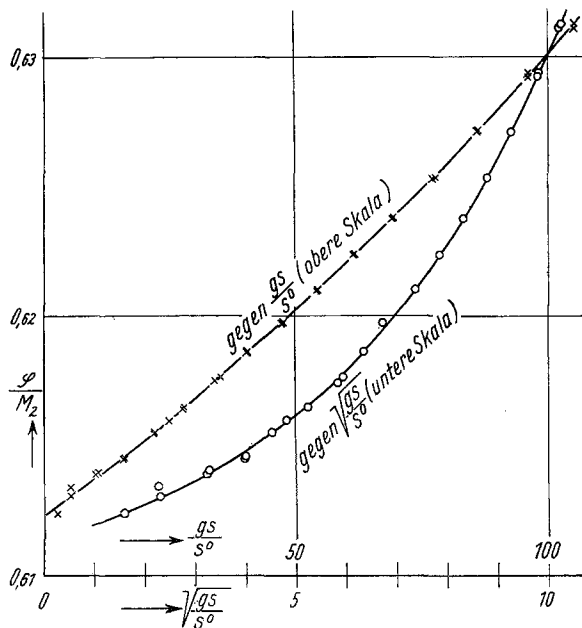


Fig. 1.

Scheinbares spezifisches Volumen des Rohrzuckers (15° C).

verwunderlich. Wir haben durch Probieren gefunden, daß die Gleichung

$$\varphi = 209 \cdot 741 + 4 \cdot 6185 \cdot 10^{-2} \text{ gs/s}^0 + 1 \cdot 412 \cdot 10^{-4} (\text{gs/s}^0)^2$$

die Messungen gut wiedergibt. Die Abweichungen der gemessenen Dichten von den nach dieser Formel berechneten entsprechen den Meßfehlern. Der mittlere Fehler in der Dichte berechnet sich zu

$10^{-5} \sqrt{\frac{291}{33-3}} = 3 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$, während PLATO, der die Dichten durch

eine Potenzreihe mit *fünf* Koeffizienten darstellt, nach Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate einen mittleren Fehler von $10^{-5} \sqrt{\frac{230}{33-5}} = 2 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$ findet (die Angabe 0·9

bei PLATO beruht auf einem Rechenfehler). Die Darstellung durch unsere *dreikonstantige* Formel kann also als befriedigend angesehen werden; durch Ausgleichung nach kleinsten Quadraten

würde sich übrigens wohl auch unsere Formel den Messungen noch etwas besser anpassen lassen. Bei beiden Darstellungen ist die Höhe des mittleren Fehlers hauptsächlich durch die Streuung bei den höchsten Konzentrationen bedingt. Von der Aufstellung einer neuen Interpolationstabelle haben wir abgesehen, da Stichproben zeigen, daß die Abweichungen der PLATOSCHEN Tabelle von unserer Formel nicht bedeutend sind.

Die Interpolation auf dem Umwege über das scheinbare Molvolumen bietet immerhin auch bei Nichtelektrolyten nicht unwesentliche Vorteile. Vor allem läßt sich derselbe Erfolg mit einem unvergleichlich geringeren Müheaufwand erzielen. Für theoretische Anwendungen kann es ferner von Bedeutung sein, daß die Extrapolation unserer Formel auf hohe Konzentrationen (Verwendung für übersättigte Lösungen) zweifellos mehr Vertrauen verdient als PLATOS Extrapolation; in diesem Punkte sind die Differenzen recht bedeutend; für den Grenzfall einer 100%igen Lösung berechnet sich aus unserer Formel eine Dichte 1.55434, während PLATO 1.55626 angibt. Schließlich könnte die größere Zuverlässigkeit einer theoretisch begründeten Interpolation auch bei hochverdünnten Lösungen zur Geltung kommen; man kann nämlich nach einer solchen Formel die Differenzen $s - s^0$ für hochverdünnte Lösungen mit etwa jener *relativen* Genauigkeit interpolieren, mit welcher $s - s^0$ bei den niedrigsten Meßpunkten bestimmt worden ist, also für niedrige Konzentrationen mit einer höheren *absoluten* Genauigkeit.

Zusammenfassung.

1. Das scheinbare Molvolumen des Rohrzuckers in verdünnten Lösungen hängt von der Konzentration, nicht aber von der Quadratwurzel aus der Konzentration linear ab. Bei sehr hohen Konzentrationen machen sich Abweichungen von der linearen Abhängigkeit bemerkbar.

2. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit theoretischen Erwägungen, nach welchen lineare Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Konzentration nur für das scheinbare Molvolumen starker Elektrolyte charakteristisch ist.