

Osmotischer Druck in reagierenden polymeren Lösungen*.

Von

H. P. Frank und H. Mark.

Aus dem Polytechnic Institute of Brooklyn.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 9. März 1955.)

Die osmotische Steighöhe über einer Lösung makromolekularer Stoffe, in der chemische Reaktionen verlaufen, wird als Funktion der Zeit, der Reaktionsgeschwindigkeit und der Membranpermeabilität berechnet.

Der osmotische Druck einer Lösung ist eine kolligative Eigenschaft und mißt als solche die Zahl der gelösten Molekeln pro Volumeneinheit. Im Normalfall ist die Molekelzahl konstant und zeitunabhängig. Die Steighöhe der Flüssigkeitssäule, die in fast allen experimentellen Methoden zur Messung des osmotischen Druckes verwendet wird, nähert sich in Form einer Zeitexponentialfunktion einem Gleichgewichtswert, der den osmotischen Druck der Lösung darstellt und zeitunabhängig ist (rein mechanische Komplikationen wie z. B. Diffusion von gelösten Molekeln durch die semipermeable Membran werden hier nicht berücksichtigt). Die Geschwindigkeit der Annäherung an den Gleichgewichtswert wird durch die Permeabilität der Membran bestimmt, sowie durch deren Oberfläche und den Kapillarquerschnitt. Die oben erwähnte Exponentialfunktion kann unter den einfachsten Umständen folgendermaßen dargestellt werden¹:

$$h = h_G (1 - e^{-\alpha t}); \quad (1)$$

h ist die Flüssigkeitssteighöhe zur Zeit t , h_G die Gleichgewichtssteighöhe und α die Permeabilitätskonstante, die durch folgende Gleichung gegeben ist²:

* Herrn Prof. Dr. Emil Abel zum 80. Geburtstag in aufrichtiger Verehrung gewidmet.

¹ H. Lang, Kolloid-Z. 128, 7 (1952).

² J. W. Breitenbach und E. L. Forster, Makromol. Chem. 8, 140 (1952).

$$x = \frac{f}{F} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln h_0/h; \quad (2)$$

f ist der Kapillarquerschnitt, F die Membranoberfläche, h_0 die Steighöhe zur Zeit Null und h zur Zeit t .

Die Gleichgewichtssteighöhe steht in einer einfachen Beziehung zum osmotischen Druck

$$\pi = h_G \cdot \rho \cdot g; \quad (3)$$

π ist der osmotische Druck, ρ die Dichte der Lösung und g die Erdbeschleunigung.

Für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes und zur Ermittlung des Molekulargewichtes der gelösten Molekeln bedient man sich im allgemeinen einer modifizierten *van't Hoff*sehen Gleichung

$$\pi/c = RT/M + Bc; \quad (4)$$

c ist die Konzentration, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, M das Molekulargewicht der gelösten Molekel und B der zweite Virialkoeffizient.

Es soll nun untersucht werden, durch welche Modifikation der obigen einfachen Beziehungen einer *zeitlichen Abhängigkeit* der Molekelzahl Rechnung getragen werden kann. Die praktische Anwendbarkeit derartiger Überlegungen bezieht sich hauptsächlich auf polymere Lösungen, die sich nicht in einem Gleichgewichtszustand befinden, sondern in denen eine chemische Reaktion stattfindet, die eine Änderung der Molekelzahl zur Folge hat. In einem derartigen System kann der osmotische Druck unter gewissen Voraussetzungen zur Verfolgung der Reaktionskinetik benützt werden. Den einfachsten Fall stellt eine Reaktion 1. Ordnung dar und als Beispiel hierfür wollen wir den homogenen Abbau der Zellulose in konzentrierter Phosphorsäure erwähnen^{3, 4}.

Die Kinetik des Celluloseabbaues verläuft nach der 1. Ordnung; sie ist wiederholt untersucht worden und kann durch Gl. (5) wiedergegeben werden⁵:

$$1 - 1/P = (1 - 1/P_0) \cdot e^{-kt}. \quad (5)$$

Für $1/P_0 \ll 1$ gilt die Näherung:

$$1/P = 1 - e^{-kt}; \quad (6)$$

³ L. Jorgensen, Studies on the Partial Hydrolysis of Cellulose. Oslo. 1950.

⁴ E. Immergut, B. Ranby und H. Mark, Vortrag, gehalten auf dem Symposium of Macromolecular Chemistry, Milano, Sept. 1954, Ricerca, im Druck.

⁵ H. Mark und A. Tobolsky, Physical Chemistry of High Polymeric Systems, S. 463. New York. 1950.

P_0 ist der Polymerisationsgrad zur Zeit Null, P zur Zeit t und k ist die Geschwindigkeitskonstante der Abbaureaktion.

Da $M = m \cdot P$ (m ist das Molekulargewicht des Monomeren), können wir (6) in (4) einsetzen und erhalten:

$$\pi/c = RT/m (1 - e^{-kt}) + Bc. \quad (7)$$

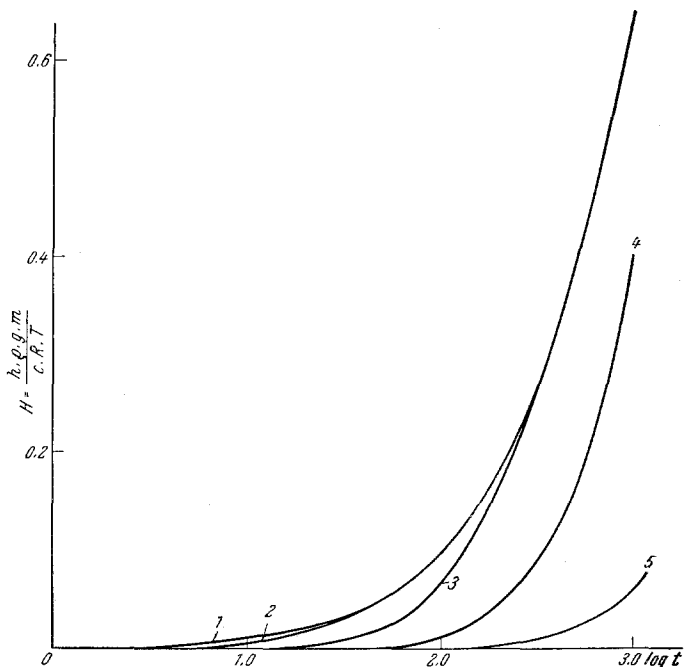


Abb. 1. $H = h_0 g m / R T c$ als Funktion des Logarithmus der Zeit t für $k = 10^{-3}$ und verschiedene Werte von α : 1. ∞ ; 2. 10^{-1} ; 3. 10^{-2} ; 4. 10^{-3} ; 5. 10^{-4} .

Gl. (7) stellt die Zeitabhängigkeit des osmotischen Druckes als Folge der Zunahme der Molekelzahl dar. Allerdings ist der osmotische Druck nicht die direkt meßbare experimentelle Größe, sondern die Flüssigkeitssteighöhe, die sich bei gegebenem osmotischem Druck erst mit der Zeit einstellt, also auch von der Geschwindigkeit dieser Einstellung oder in anderen Worten von der Permeabilität α der Membran abhängt. Wir haben daher (1) in (4) bzw. (7) einzusetzen und erhalten:

$$h_0 g/c = h_G g/c \cdot (1 - e^{-\alpha t}) = RT/m \cdot (1 - e^{-kt}) (1 - e^{-\alpha t}) + Bc (1 - e^{-\alpha t}). \quad (8)$$

Gl. (8) gibt also die gesamte Zeitabhängigkeit der Steighöhe h wieder, sowohl infolge der Änderung des osmotischen Druckes selbst — wegen

der Änderung der Molekelzahl — als auch als Folge der endlichen Einstellungsgeschwindigkeit der Steighöhe.

Wir haben als Beispiel eine Reihe von numerischen Werten für α und k verwendet, wie sie etwa den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen: für die Abbaukonstante k wurde ein Wert von 10^{-3} (h^{-1}) benützt^{3, 4}, und für die Permeabilitätskonstante eine Serie von Werten: ∞ , 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} und 10^{-4} (h^{-1}). Diese Serie stellt den Übergang von sehr durchlässigen zu sehr wenig durchlässigen Membranen dar. In Abb. 1 haben wir $H = h \rho g m / c R T$ gegen $\log t$ aufgetragen. Die Kurven 1 bis 5 stellen eine Kombination von $k = 10^{-3}$ mit allen oberwähnten α -Werten dar, wobei als Idealfall der Wert $\alpha = \infty$ gelten kann. Der Einfachheit halber wurde bei der graphischen Darstellung der zweite Term der Gl. (8), der den Virialkoeffizienten B enthält, nicht mitberücksichtigt, was an der Form der Kurven prinzipiell nichts ändert. Eine numerische Interpretation dieses Terms wäre sowieso nicht möglich gewesen, da ein verlässlicher Zahlenwert für B nicht bekannt ist.

Kurve 1 stellt den Zeitverlauf der Steighöhe im Idealfall unendlich rascher osmotischer Gleichgewichtseinstellung dar. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß eine große Membranpermeabilität erforderlich ist, um die Einstellungsgeschwindigkeit unter allen Umständen genügend groß zu halten, verglichen mit der Abbaugeschwindigkeit. In einigermaßen befriedigender Weise ist dies nur noch für Kurve 2 erfüllt, die schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit bereits Anschluß an die Idealkurve 1 findet. Membranen von der Permeabilität 10^{-3} und geringer arbeiten offensichtlich viel zu langsam und sind praktisch nicht mehr imstande, die Steighöhenänderung, die durch den Stand des Abbaues bedingt ist, wiederzugeben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in solchen und ähnlichen zeitabhängigen Lösungssystemen eine experimentelle osmotische Untersuchung nur dann sinnvoll erscheint, wenn semipermeable Membranen von genügend großer Permeabilität zur Verfügung stehen, die natürlich trotzdem hinreichend undurchlässig für alle Arten der vorhandenen gelösten Polymermolekel sein müssen.