

In Anbetracht der hier beschriebenen Messungen kommen wir zu dem Ergebnis, daß im Ferrocen kein langlebiger Triplettzustand auftritt und daß ein von anderen Autoren<sup>1,3</sup> festgestelltes Nachleuchten auf Verunreinigungen zurückgeführt werden muß.

Thermoosmose in Flüssigkeiten

V. Untersuchungen am System Cellophan + Methanol

R. HAASE und H. J. DE GREIFF

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
(Z. Naturforsch. 26 a, 1773—1774 [1971]; eingeg. am 1. September 1971)

Meßwerte der Permeabilität, der Überführungswärme und der thermosmotischen Permeabilität für das System Cellophan (600) + Methanol im Temperaturbereich zwischen 9 °C und 60 °C werden mitgeteilt und den entsprechenden Meßwerten für Cellophan (600) + Wasser gegenübergestellt.

In Fortführung unserer Untersuchungen über Permeation und Thermoosmose in Flüssigkeiten<sup>1-5</sup> beschäftigen wir uns im folgenden mit Messungen am System Cellophan + Methanol. Über die Thermoosmose in diesem System liegen bisher noch keine systematischen Experimente vor.

Unsere Versuche betreffen die Permeation und Thermoosmose von Methanol (Methanol zur Analyse der Fa. Merck, Darmstadt) durch Cellulosemembranen (Cellophan 600 für Dialysierzwecke der Fa. Kalle AG., Wiesbaden-Biebrich). Die Vorbereitung der gequollenen Folien und die Durchführung der Messungen geschehen im wesentlichen wie früher<sup>3</sup>. Eine wichtige apparative Verbesserung besteht darin, daß vernickeltes Messing als Baustoff für die Apparatur<sup>3</sup> verlassen und durch Edelstahl (Remanit 1880 ST der Fa. D E W, Krefeld) ersetzt wird. Weitere Einzelheiten, auch bezüglich der Auswertung der Experimente, müssen an anderer Stelle<sup>6</sup> nachgelesen werden.

Bei 25 °C beträgt die Dichte von Methanol 0,79 g/cm<sup>3</sup>, die Dichte der in Methanol gequollenen Cellophanfolie 1,2 g/cm<sup>3</sup>, die Dicke der genannten Folie (auch für Wasser als Quellungsmittel) rund 5 · 10<sup>-3</sup> cm. Die beiden letzten Größen werden aus der Masse und dem Auftrieb der gequollenen Membran ermittelt<sup>7</sup>.

Die aus dem zeitlichen Verlauf der (isothermen) Permeation für mehrere Temperaturen abgeleiteten Werte der Permeabilität *A* für das System Cellophan + Methanol sind in Tab. 1 aufgeführt und in Abb. 1 den früher<sup>5</sup> gefundenen und korrigierten<sup>8</sup> Werten der

Wir danken den Herren Prof. BAESSLER, Dipl.-Chem. BASTING, Prof. BRANDMÜLLER, Dr. INNACKER, KLÖCKNER, Dipl.-Phys. RINGWELSKI, Prof. SCHAEFER und Herrn Dipl.-Phys. TOPP für ihre Unterstützung und zahlreiche Anregungen.

Tab. 1. System Cellophan (600) + Methanol: Permeabilität *A*, thermosmotische Permeabilität *B* und Überführungswärme *Q\** in Abhängigkeit von der (mittleren) Celsius-Temperatur  $\vartheta$ .

$\vartheta$ °C	$A \cdot 10^{13}$ mol kg <sup>-1</sup> s	$B \cdot 10^{10}$ mol K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$Q^*$ J mol <sup>-1</sup>
9,32	—	—	—7,10
9,34	4,06	—2,56	—7,12
13,66	4,52	—2,55	—6,49
19,04	4,98	—2,44	—5,78
23,89	5,54	—2,33	—5,08
28,79	6,06	—2,24	—4,57
33,57	6,68	—2,17	—4,11
38,70	7,67	—2,29	—3,86
38,71	—	—	—3,67
43,77	8,32	—2,33	—3,70
43,97	8,07	—2,37	—3,88
47,91	8,53	—2,21	—3,48
52,03	9,17	—2,08	—3,11
56,04	9,43	—1,88	—2,78
59,15	10,10	—1,79	—2,51

Permeabilität *A* für das System Cellophan + Wasser gegenübergestellt. Wie man erkennt, ist die Größe *A* bei Wasser und Methanol nahezu gleich. (Durch den Siedepunkt des Methanols ist unseren Messungen am System Cellophan + Methanol eine obere Grenze bezüglich der Temperatur gesetzt.) Die aus dem zeitlichen Verlauf eines nicht-isothermen Experimentes (Permeation und Thermoosmose) ebenfalls ermittelbaren *A*-Werte weichen zwar nicht wesentlich von den isotherm bestimmten Werten ab, sind aber doch weniger zuverlässig<sup>6</sup>.

Die aus der stationären Druckdifferenz im nicht-isothermen System bei mehreren mittleren Temperaturen für Cellophan + Methanol gewonnenen Werte der Überführungswärme *Q\** sowie die aus *A* und *Q\** errechneten Werte der thermosmotischen Permeabilität *B* finden sich in Tab. 1. In Abb. 2 ist die Überführungswärme *Q\** sowohl für Cellophan + Methanol als auch für Cellophan + Wasser — beim letzten System größtenteils identisch mit den früher<sup>5</sup> mitgeteilten Werten, aber durch einige Kontrollmessungen<sup>6</sup> an einer anderen Membranprobe ergänzt — in Abhängigkeit von der

<sup>1</sup> R. HAASE, Z. Physik. Chem. N.F. 21, 244 [1959].  
<sup>2</sup> R. HAASE u. C. STEINERT, Z. Phys. Chem. N.F. 21, 270 [1959].  
<sup>3</sup> R. HAASE u. H. J. DE GREIFF, Z. Physik. Chem. N.F. 44, 301 [1965].  
<sup>4</sup> R. HAASE, Z. Physik. Chem. N.F. 51, 315 [1966].  
<sup>5</sup> R. HAASE, H. J. DE GREIFF u. H.-J. BUCHNER, Z. Naturforsch. 25 a, 1080 [1970].

<sup>6</sup> H. J. DE GREIFF, Thermoosmose und Permeation von Flüssigkeiten durch Cellophan-Membranen, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1971.  
<sup>7</sup> U. DEMISCH, Herstellung und Eigenschaften von Niederschlagsmembranen, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1971.  
<sup>8</sup> Die Korrekturen der Größen *A* und *B* wurden durch die Neubestimmung der Dicke der gequollenen Membran nötig.



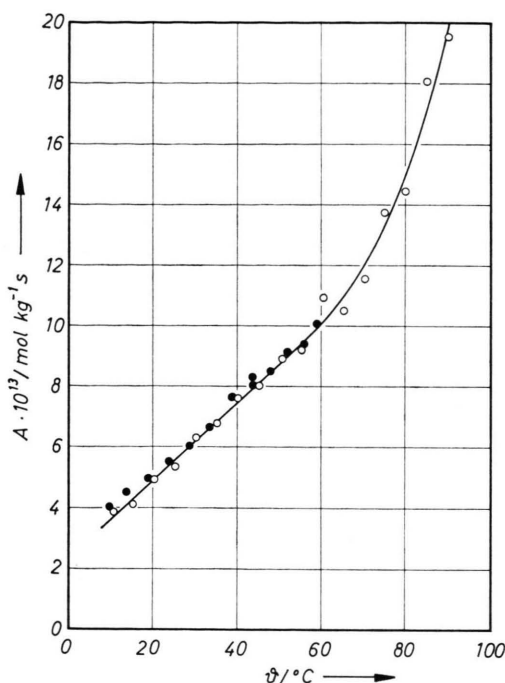


Abb. 1. Permeabilität  $A$  als Funktion der Celsius-Temperatur  $\vartheta$  für die Systeme Cellophan(600) + Methanol (●) und Cellophan(600) + Wasser (—○—).

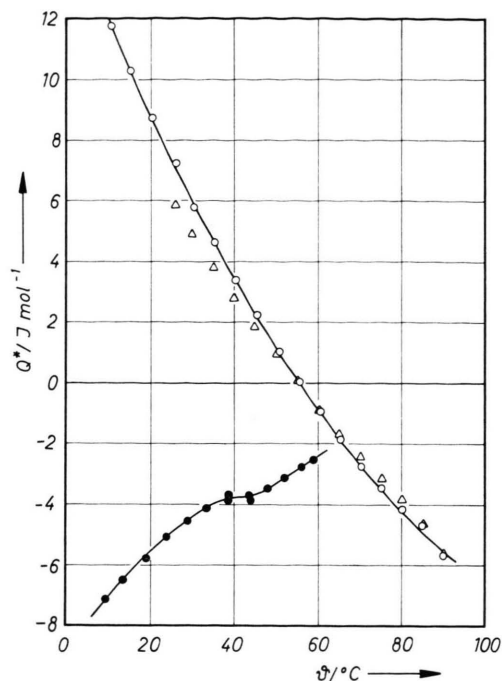


Abb. 2. Überführungswärme  $Q^*$  als Funktion der mittleren Celsius-Temperatur  $\vartheta$  für die Systeme Cellophan(600) + Methanol (—●—) und Cellophan(600) + Wasser (—○— und △, die letzten Meßwerte für eine andere Membranprobe — nicht bei den Messungen in Abb. 1 und Abb. 3 vorkommend — gültig).

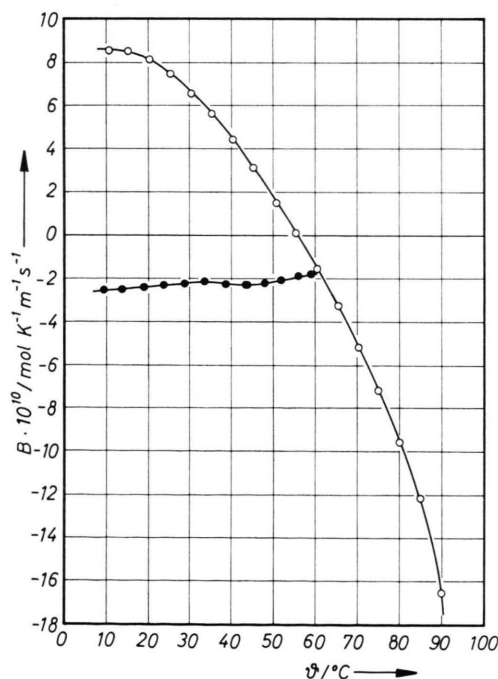


Abb. 3. Thermosmotische Permeabilität  $B$  als Funktion der mittleren Celsius-Temperatur  $\vartheta$  für die Systeme Cellophan(600) + Methanol (—●—) und Cellophan(600) + Wasser (—○—).

mittleren Temperatur des Systems dargestellt. Entsprechende Angaben für die thermosmotische Permeabilität  $B$  sind aus Abb. 3 ersichtlich, wobei die Werte für Cellophan + Wasser gegenüber den bereits veröffentlichten Daten<sup>5</sup> wiederum zu korrigieren waren<sup>8</sup>.

Ein Vorzeichenwechsel von  $Q^*$  bzw.  $B$  und damit eine Richtungsumkehr der Thermoosmose, wie sie bei Cellophan + Wasser beobachtet wird, läßt sich für Cellophan + Methanol nicht nachweisen. Vielmehr sind beim letzten System  $Q^*$  und  $B$  stets negativ. Demnach fließt hier der durch Thermoosmose hervorgerufene Materiestrom immer von der niedrigeren zur höheren Temperatur. Im stationären Endzustand baut sich also der größere Druck auf der Seite der höheren Temperatur auf. Beispielsweise beträgt bei einer mittleren Temperatur von rund 9 °C und einer effektiven Temperaturdifferenz von 1 °C die thermosmotische Druckdifferenz (Überschuß des Druckes im Methanol auf der wärmeren Seite über den Druck im Methanol auf der kälteren Seite beim stationären Zustand): 630 Pa = 6,3 mbar.

Bezüglich der Interpretation der Permeation und Thermoosmose gelten prinzipiell die früheren Ausführungen<sup>5</sup>.

Herrn Dr. K.-H. DÜCKER danken wir für die Hilfe bei der Auswertung der Messungen.