

Technische Untersuchung von Gasen und Flüssigkeiten durch chromometrische Gasanalyse

Von Dr. K. GROSSKOPF, Lübeck

Aus der chemischen Abteilung des Drägerwerks Lübeck

Aus den bekannten Gasprüfröhrchen wurde ein einfaches Gerät zum quantitativen, spezifischen, mikrochemischen Nachweis von Gasen in Luft bzw. von verdampfenden Substanzen entwickelt. Es eignet sich besonders für Betriebszwecke, wie hier am Luftfeuchtigkeits-, Benzol- und Alkoholnachweis gezeigt wird. Die chromometrische Gasanalyse ist außerdem bereits für nitrose Gase SO_2 , NH_3 , CS_2 , H_2S , Hg-Dampf und CO technisch brauchbar.

Einleitung

Bei der dynamischen Partialdruckmessung flüchtiger Komponenten eines Flüssigkeitsgemisches sättigt man ein indifferentes Trägergas mit dem Dampf der Flüssigkeit, sorbiert den Dampf aus einem bekannten Volumen des beladenen Trägergases und bestimmt schließlich physikalisch oder chemisch die interessierende Komponente. Aus der Konzentration des Gases (z. B. in mg/l) ergibt sich nach den Gasgesetzen der Partialdruck selbst. Umgekehrt läßt sich aus den Partialdrücken auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit schließen. Falls die Konzentration der interessierenden Komponente, die sich dem Lösungsmittel gegenüber zudem indifferent verhalten muß, sowohl in der flüssigen als in der gasförmigen Phase klein ist, gilt das *Henry-Daltonische Gesetz*. Dann ist

$$c_{(\text{Lösung})} = k \cdot c_{(\text{Gas})},$$

worin k der temperaturabhängige *Ostwaldsche Löslichkeitskoeffizient* ist. In komplizierten Fällen läßt sich die Beziehung auch empirisch ermitteln.

Es scheint verlockend, sich für die chemische Analyse in der Gasphase zur Untersuchung von Flüssigkeiten mehr zu interessieren, als es bisher geschah. Fehlerquellen liegen aber im wesentlichen darin begründet, daß sich die Zusammensetzung der untersuchten Lösung infolge unterschiedlicher Flüchtigkeit der einzelnen Komponenten während der Messung ändert. Hinzu kommt die Ungewißheit, wie weit unter den Prüfungsbedingungen das Sättigungsgleichgewicht erreicht ist. Kondensationsverluste infolge Temperaturschwankungen werden sich dagegen meist leichter ausschalten lassen können.

Die Hauptfehlerquellen werden entscheidend eingeengt, wenn man mikrochemische Verfahren heranzieht, die dem untersuchten System nur geringe Substanzmengen entziehen. Es kommen besonders kolorimetrische Verfahren in Frage.

Bereits mit sehr einfachen Hilfsmitteln ist es möglich, die Zusammensetzung von Flüssigkeiten und Gasen durch die „mikrochromometrische Analyse in der Gasphase“ quantitativ anzugeben. Dabei wurde zugunsten von Einfachheit und Schnelligkeit auf große Exaktheit bewußt verzichtet. Es kam uns mit Rücksicht auf praktische Erfordernisse darauf an, ein nicht ortgebundenes Gerät zu verwenden, das auch in der Hand von ungeschultem Personal zuverlässige und unzweideutige Analysen ermöglicht. Grundsätzlich würde nichts im Wege stehen, das Verfahren zu verfeinern. Das hängt lediglich davon ab, welche Toleranzen man bei der technischen Ausgestaltung zulassen will, und ist letzten Endes eine Kostenfrage.

Das chromometrische Verfahren

Das Verfahren basiert auf den sog. „Gasprüfröhrchen“, die in der Gewerbehygiene zur Spurensuche von toxischen Gasen (z. B. Kohlenoxyd) in der Atmosphäre dienen.

Die Gasprüfröhrchen waren zunächst nur für die qualitative Anzeige des betreffenden Gases, allenfalls für eine grobe Abschätzung seiner Konzentration gedacht. Das zu untersuchende Gasgemisch wird mit einer stabilen, doppelt wirkenden und manuell bedienten Kolbenpumpe durch das Gasprüfröhrengesaugt, wobei einem Hub ein definiertes Volumen entspricht (1 Doppelhub = ca. 75 cm³). Das Prüfröhrengesetz enthält in fester Form ein mehr oder weniger spezifisches, unter allen Umständen aber beständiges Indikatorreagens, das auf ein indifferentes, gekörntes Trägermaterial imprägniert ist und das die Anwesenheit des betreffenden

Gases durch eine in Richtung des Gasstroms fortschreitende charakteristische Farbreaktion anzeigt. Bild 1 stellt die Einzelteile des verwendeten „Gasspürgerätes“ dar.

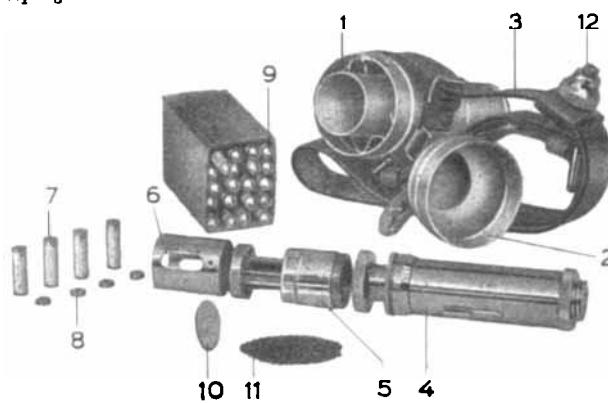


Bild 1. Einzelteile des Gerätes.

1 = Tragebehälter, 2 = Deckel z. Tragebehälter, 3 = Tragegurt, 4 = Pumpe, Unterteil, 5 = Pumpe, Oberteil, 6 = Beschriftungsrohr, 7 = Einsatzröhren, beim CO-Spürgerät Farbvergleichsröhrchen, 8 = Verschraubungsmutter f. Farbvergleichsröhrchen, 9 = Packung Gasprüfröhrchen, 10 = Schwebstoff-Filter, 11 = Filterkohle, 12 = Druckaufsatz für Wetterstrom-Prüfgerät

Es zeigte sich, daß die Prüfröhrchen ohne große Schwierigkeiten so gebaut werden können, daß sie eine quantitative Auswertung gestatten, wobei die Genauigkeit von den jeweiligen Bedürfnissen abhängt und gegebenenfalls bis $\pm 2\%$ relativ gesteigert werden kann¹⁾. Meist begnügten wir uns mit einer geringeren Genauigkeit, da bei gewerbehygienischen Gasuntersuchungen selbst ein Fehler von $\pm 10\%$ relativ meist noch ohne weiteres tragbar ist.

Zur quantitativen Auswertung bieten sich verschiedene Möglichkeiten, die alle auf einen „chromometrischen“ Farbvergleich unter Berücksichtigung des untersuchten Gasvolumens hinauslaufen. Die erforderlichen absoluten Mengen des Nachzuweisenden bewegen sich in Größenordnungen, die unter 1 mg liegen können, so daß man von einem Mikroverfahren sprechen kann. Prinzipiell erfüllt das chromometrische Prüfröhrengesetz die Bedingungen, die man von einer technisch-gasanalytischen Methode zur chemischen Partialdruckbestimmung fordern muß.

Experimentelle Beispiele

Die chromometrische Gasanalyse mit Hilfe der Gasprüfröhrchen erlaubt die Untersuchung der folgenden Systeme:

- I. Gase in Luft oder anderen Gasen.
- II. Flüssigkeiten, die sich vollständig verdampfen lassen und in einem gegebenen Raum in der Gasphase untersucht werden, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur.
- III. Flüssigkeitsgemische oder Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten, deren zu bestimmende Komponente einen messbaren Dampfdruck aufweist: Chemisch-dynamische Partialdruckbestimmung über der Flüssigkeit.

I. Bestimmung des Wassergehalts der Luft

Als Farbreaktion bedienen wir uns der Dispersitätsgrad-Änderung einer gelben Selen-Modifikation, die sich in Gegenwart von Spuren Wasser in ein tief rot gefärbtes Sol umwandelt.

¹⁾ In diesem Falle wäre als Saugvorrichtung an Stelle der Pumpe z. B. ein Aspirator zu benutzen.

Dispersionsmittel für das gelbe Selen war Schwefeltrioxyd, das auf Kieselgel sorbiert wurde. Wir stimmten Reagenskonzentration, Röhrchenquerschnitt und Korngröße des Trägers so ab, daß bei einer gegebenen Prüfluftmenge (entspr. 20 Pumpenhüben) 1 mm Verfärbungszone genau 1 mg Wasser/l Luft entspricht. Die Meßergebnisse mit diesem Prüfröhren in verschiedener räumlicher Umgebung kontrollierten wir mit dem Psychrometer (Tabelle 1).

Luft-Temp. °C	Hubzahl: n = 20 = ca. 1,51		Prüfröhrenwerte mm Farbzone = mg/l
	Psychrometerwerte rel. Feuchte %	absol. Feuchte mg/l	
0	76	3,7	3,5
5,4	93	6,5	6,5
10	74	6,95	7
19,5	55	9,25	9
20	44,5	7,7	8
23	42	8,6	9
25	46,5	10,7	11
32	100	33,8	34

Tabelle 1
Bestimmung der absoluten Luftfeuchte mit dem Wasser-Prüfröhren

Das Psychrometer-Verfahren zählt bekanntlich zu den genauesten bekannten Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes in der Luft. Wie Tabelle 1 zeigt, ist der relative Fehler des Prüfröhrenverfahrens mit etwa $\pm 5\%$ abzuschätzen. Im Gegensatz zu den üblichen Methoden der Feuchtebestimmung gibt das Prüfröhrenverfahren direkt die absoluten Feuchtwerte an, also die Größe, die in zahlreichen praktischen Fällen mehr interessiert als die relative Feuchte. Letztere würde in bekannter Weise aus den zugehörigen Sättigungswerten zu berechnen sein. Diese Genauigkeit dürfte für viele praktische Fälle ausreichend sein, insbes. dann, wenn ein Psychrometer aus äußersten Gründen nicht benutzt werden kann. Wir denken z. B. an die Überwachung von Trockenprozessen, die auch bei hoher Temperatur und in Gegenwart korrodierender Fremdgase ohne weiteres möglich ist. Über die Verwendung des Wasserprüfröhrens zur Schnellbestimmung des Wassergehaltes von festen Substanzen wird an anderer Stelle berichtet.

Der Meßbereich des Wasserprüfröhrens liegt zwischen 1 und etwa 100 mg/l. Konzentrationen bis 200 mg/l können noch mit ziemlicher Sicherheit abgeschätzt werden.

Ganz ähnlich lassen sich andere Gase bzw. Dämpfe bestimmen²⁾.

II. Bestimmung des Benzol-Gehalts in Vergasertreibstoffen

Zum Benzol-Nachweis in der Gasphase wurden zwei Prüfröhrentypen entwickelt, die durch verschiedene Anzeigebereiche gekennzeichnet sind. Zu ihrer Unterscheidung sind im folgenden die Anzeigebereiche als Zahlenindex angegeben. Der Anzeigebereich des Benzol-Prüfröhrens „1–50“ (1–50 mg/l) liegt innerhalb der akut toxischen Benzol-Konzentrationen. Es sei nochmals erwähnt, daß die Röhrchen ursprünglich für gewerbehygienische Zwecke entwickelt wurden. Der Nachweis beruht auf einer Nitrierungsreaktion. Er ist für aromatische Kohlenwasserstoffe spezifisch. Die Homologen des Benzols reagieren jedoch unter Bildung dunkler gefärbter Reaktionsprodukte, als sie bei Gegenwart von Benzol entstehen. Olefine reagieren nicht, wohl aber einige Naphthene. Störungen der Reaktion sind infolge Adsorptionsverdrängung in Gegenwart großer Mengen Alkohol möglich.

Das Benzol-Prüfröhren „0–8“ (0–8 mg/l) ermöglicht die Bestimmung von Benzol-Konzentrationen, die hinsichtlich chronischer Vergiftungsgefahr interessant sind. Um die höhere Anzeigeempfindlichkeit zu erreichen, mußten wir ein anderes Reagenz verwenden. Als hinreichend empfindlich erwies sich die bekannte Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion, nachdem es uns gelungen war, durch einige Kunstgriffe ihre Spezifität zu erhöhen. An Stelle der wäßrigen Formaldehyd-Lösung verwendeten wir das wasserfreie Isomere, den Paraformaldehyd, den wir in einem Gemisch von Schwefelsäure-Monohydrat und

²⁾ Es gibt zur Zeit technisch ausgeführte Röhrchen für Benzol, Alkohol, nitrose Gase, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Wasserdampf, Quecksilberdampf, Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd, Ammoniak.

Dimethylsulfat lösten. Dadurch wurde der Nachweis ebenfalls weitgehend spezifisch für Benzol-Kohlenwasserstoffe. Im Gegensatz zum Benzol-Prüfröhren 1–50 stören Alkohol-Dämpfe die Reaktion im Benzol-Prüfröhren 0–8 nicht.

Bei den Benzol-Prüfröhren wird ein anderes Auswertungsverfahren benutzt. Durch eine vorgegebene Schichtlänge des Reaktionspräparates wird eine gemessene, durch die Zahl der Pumpenhübe (n) gegebene Menge der Prüfluft gesaugt, und zwar so lange, bis die Verfärbung der Reaktionsschicht an eine Farbvergleichsschicht heranreicht und hinsichtlich Intensität und Farbton genau dieser Farbvergleichsschicht entspricht. Innerhalb empirisch zu bestimmender Konzentrationsgrenzen ergibt sich, daß die Konzentration (z. B. in mg/l) umgekehrt proportional dem Hubvolum ist, wobei der Proportionalitätsfaktor eine für die jeweilige Prüfröhrentypen charakteristische Konstante ist. Außerhalb des Gültigkeitsbereiches dieser Prüfröhrenkonstante wird die Beziehung zwischen Gaskonzentration und Hubvolum am zweckmäßigsten graphisch dargestellt.

Für das Benzol-Prüfröhren 1–50 hat die Konstante den Wert 57, den wir aus praktischen Gründen auf 60 abrundeten, und man erhält daher den Benzol-Gehalt aus

$$c = \frac{60}{n} \text{ mg Benzol-Dampf pro Liter Luft.}$$

Diese Berechnungsformel ist bis zu etwa 50 mg Benzol pro Liter Luft sicher gültig.

Für das Benzol-Prüfröhren 0–8 fanden wir entsprechend

$$c = \frac{8}{n} \text{ mg Benzol-Dampf pro Liter Luft}$$

nur bis zu etwa 2 mg Benzol pro Liter Luft einigermaßen braubar, während höhere Konzentrationen nur nach empirischer Eichung zu bestimmen waren.

Die unterschiedlichen Eigenschaften dieser beiden Prüfröhren hinsichtlich der Konstanz des Produkts c · n erklären sich u. a. aus den Reaktionseigenarten der verwendeten Nachweisreagenzien, ihrer Konzentration, aber auch aus der Bauart des Röhrchens selbst (Strömungswiderstand usw.).

In den Bildern 2 und 3 sind die empirischen Eichkurven für beide Prüfröhrentypen für die Benzol-Bestimmung in der Gasphase dargestellt.

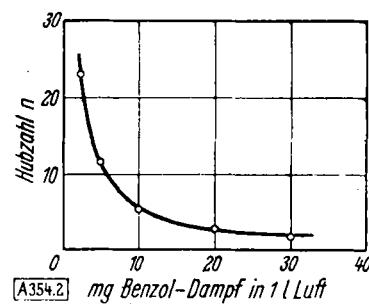


Bild 2
Eichkurve Benzol-Prüfröhren 1–50

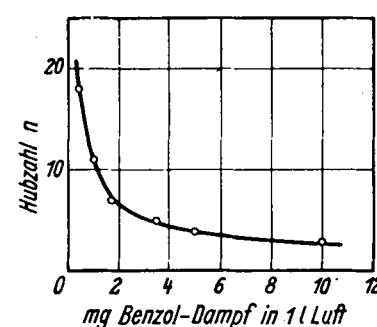


Bild 3
Eichkurve Benzol-Prüfröhren 0–8

Bild 2, also die dem Benzol-Prüfröhren 1–50 entsprechende Kurve, stellt im wiedergegebenen Konzentrationsbereich eine Hyperbel dar, während die Kurve des Bildes 3 aus den eben erwähnten Gründen von der Hyperbelgestalt abweicht. Wie man aus dem Verlauf der Kurven sieht, werden die Prüfergebnisse am genauesten sein, wenn $n > 5$ und $< \text{ca. } 40$ ist. Diese Feststellung ist übrigens für die Prüfröhrenmethode von grundsätzlicher Bedeutung, was ohne weiteres verständlich ist.

Da die verwendeten Nachweisreaktionen für Benzol praktisch spezifisch sind, war eine Störung der Anzeige durch das Lösungsmittel (Benzin) nicht zu erwarten. Gerade darin dürfte einer der wesentlichsten Vorteile der Methode liegen, daß die Partialdrücke einzelner Komponenten eines Dampfgemisches schnell bestimmt werden können. An Stelle des Benzin hätten daher in den folgenden Versuchen z. B. auch Tetrachlorkohlenstoff oder Ester als Lösungsmittel für das Benzol gewählt werden können.

Zur Untersuchung der flüssigen Kohlenwasserstoffgemische verdampften wir genau 1 cm^3 des Gemisches in einer gewöhnlichen 10 l-Flasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen, durch den wir ein kurzes und ein langes, bis auf den Boden reichendes Glasrohr führten. Das Prüfröhrchen wurde mittels eines Kunststoffschlauches an das kurze Glasrohr angeschlossen. Die bis zum Farbumschlag durchgesaugte Gasmenge ist wieder bestimmt durch n , die Zahl der Pumpenhübe. Man hat bei diesem Verfahren lediglich darauf zu achten, daß der zu untersuchende Treibstoff schon vor der Prüfung restlos verdampft ist. Die Prüfungsergebnisse sind dann natürlich temperaturunabhängig. Die Prüfflasche soll möglichst genau 10 l fassen mit Abweichungen nicht größer als $\pm 100 \text{ cm}^3$.

Wir wählten aus Gründen der Bequemlichkeit gerade diese Volumenverhältnisse, weil nun die Zahlenwerte der in der Dampfphase bestimmten Benzol-Konzentration (in mg/l) identisch werden mit dem Zahlenwert für die Benzol-Konzentration in der flüssigen Phase (in Gew.-% Benzol in 100 cm^3 Lösung). Aus diesem letzteren Zahlenwert, der für Konzentrationsangaben nicht üblich ist, ergibt sich die Konzentration des Benzols in der flüssigen Phase, ausgedrückt in Vol.-% bezogen auf 100 Volumteile Lösung, wenn man ihn durch die Dichte des Benzols ($D = 0,88$) dividiert.

Zur Nachprüfung kontrollierten wir zunächst beide Prüfröhrchentypen mit Gemischen von Reinbenzol und Normalbenzin (Merck). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Benzol-Gehalt der vorgeg. Lsg. in Vol.-%	Hubzahl n	mg Benzol i. 1 l Luft (Gasphase) gem. Eichkurve	Gef. Vol.-% Benzol i. fl. Phase
0,5	18	0,4	0,45
1	11	0,9	1,0
2,5	6 1/2	2,3	2,6
5	4 1/2	4,2	4,8
10	3	9	10,0

Tabelle 2
Benzol-Prüfröhrchen 0-8
Benzol-Lösungen in Normalbenzin

Beim Benzol-Prüfröhrchen 1-50 erhalten wir die Meßergebnisse bequemer durch Berechnung, ohne den Umweg über die Eichkurve. Diese hatte sich ja im Untersuchungsbereich als reine Hyperbel erwiesen ($c \cdot n = \text{konstant}$). Die neue Konstante, bezogen auf Vol.-% Benzol in flüssiger Phase, mußte sich also, wiederum wegen der gewählten Volumenverhältnisse, aus der ursprünglichen Prüfröhrchenkonstante für mg Benzol pro Liter Luft (in der Dampfphase) ergeben nach

$$\frac{k_{\text{Dampf}}}{D_{\text{Benzol fl.}}} = \frac{57}{0,88} \approx 65.$$

Benzol-Gehalt der vorgeg. Lsg. in Vol.-%	Hubzahl n	Vol.-% Benzol i. fl. Phase, berechnet aus $c = 65/n$
3,5	19	3,4
5	13	5
10	6 1/2	10
20	3	22
30	2	33

Tabelle 3
Benzol-Prüfröhrchen 1-50
Benzol-Lösungen in Normalbenzin

Innerhalb der von vornherein zugelassenen Fehlergrenzen kann man also von einer recht befriedigenden Übereinstimmung sprechen.

Wir untersuchten nun Benzol-Lösungen in verschiedenen Handelsbenzinien, die zum Teil benzol-haltig waren. Wir bestimmten den Gehalt dieser Benzine an Olefinen und aromatischen Bestandteilen vorher nach Kattwinkel, also durch Ausschütteln mit borsäurehaltiger Schwefelsäure bzw. Schwefelsäure-

Phosphorperoxyd-Gemischen³). In Tabelle 4 sind einige dieser Untersuchungsergebnisse mit dem Benzol-Prüfröhrchen 1-50 wiedergegeben.

Vol.-% Benzol zugesetzt	Lösungsmittel	nach Kattwinkel gefunden % Olefine	% Benzol	Vol.-% Benzol in Mischg.	Hubzahl n	Vol.-% Benzol aus $c = 65/n$	Bemerkung
0	Petroleumbenzin	10	0	0	> 100	0	Gelbfärbung entspr. Vgl. Schicht
5	Merck		5	14	4,7		
10			10	7	9,3		
30			30	2	32,5		
0	Benzin 50-70°	0	0	0	> 100	0	Gelbfärbung entspr. Vgl. Schicht
5	Merck		5	13	5		
10			10	6	11		
20			20	3	22		
0	Naphthalbenzin	5	10	10	8	8	Rotbraunfärbg., Zonenbildg. (1 1/2)
5	Merck		14,5	4	16		
10			19	4	16		
30			37	1-2	43		

Tabelle 4
Prüfröhrchen 1-50
Benzol-Lösungen in verschiedenen Handelsbenzinien

Im allgemeinen ist also die Übereinstimmung wieder überraschend gut. Nur in Gegenwart naphthen-ähnlicher Kohlenwasserstoffe ergaben sich in mittleren Konzentrationsbereichen des Benzols Unregelmäßigkeiten. Die Gegenwart solcher Naphthene machte sich aber sofort durch den charakteristischen Reaktionsverlauf bemerkbar: Während sich nämlich bei naphthenfreien Kohlenwasserstoff-Gemischen in Gegenwart von Benzol das ganze Röhrchen gleichmäßig und entsprechend der Vergleichsschicht verfärbte, beobachteten wir in Gegenwart von Naphthenen ein zonenweises Fortschreiten der Verfärbung, wobei die Farbe selbst tief rotbraun anstatt gelb erschien.

Schließlich wurde noch ein Tankstellen-Treibstoff unbekannter Zusammensetzung untersucht. Wir fanden nach Kattwinkel 15% Olefine und 15% Aromaten. Mit Hilfe des Benzol-Prüfröhrchens 1-50 ergab sich aus $n = 4$ ein Benzol-Gehalt von 16 Vol.-%. Wenn man die Fehlermöglichkeiten der Standardmethoden berücksichtigt – und diese sind bei den üblichen Konventionsverfahren sicher nicht gering –, so scheint uns, daß die Prüfröhrchenmethode hinsichtlich ihrer Genauigkeit dem Standardverfahren kaum nachsteht. Sie ist den bekannten Methoden jedenfalls insofern überlegen, als das Analysenergebnis in kürzester Zeit (Dauer der Bestimmung etwa 1 min) erhalten wird und die Analyse von ungeschultem Personal vorgenommen werden kann. Es sei hier nochmals betont, daß es möglich ist, die Genauigkeit der Bestimmung ohne Schwierigkeit zu steigern. Wir halten das chromometrische Prüfröhrchenverfahren daher für durchaus brauchbar, um für schnelle Orientierungen den Benzol-Gehalt in Treibstoffgemischen festzustellen.

Bei Gemischen mit sehr kleinen Benzol-Gehalten unter 5 Vol.-% würde das Benzol-Prüfröhrchen 0-8 zu verwenden sein. Für Benzolkonzentrationen zwischen 5 und 30% eignet sich das Benzol-Prüfröhrchen 1-50. Bei der Auswertung ist eine Eichkurve nicht unbedingt erforderlich, da sich der Benzol-Gehalt in Vol.-% mit im allgemeinen ausreichender Genauigkeit direkt aus der Hubzahl ergibt, nach der Formel

$$c = \frac{65}{n} \text{ Vol.-% Benzol in Lösung}^4.$$

Liegt der Benzol-Gehalt der untersuchten Lösung über 30 Vol.-% – was ja bei einer Vorprüfung qualitativ sofort erkannt wird –, so wäre die Lösung zunächst mit Normalbenzin in bekanntem Volumenverhältnis zu verdünnen, was bei der Auswertung des Prüfergebnisses natürlich zu berücksichtigen ist.

Selbstverständlich kann man bei der Untersuchung von Benzol-Gemischen mit Benzin oder anderen Lösungsbestandteilen, gegebenenfalls auch unbekannten Komponenten, die Benzol-Prüfröhrchen von vornherein auf Vol.-% oder Gew.-% Benzol in der flüssigen Phase empirisch eichen. Das gilt naturgemäß in gleicher Weise für beliebige verdauliche Flüssigkeitsgemische, deren eine Komponente bestimmt werden soll.

³ Vgl. Lunge-Berl., Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, Band II/1, Seite 116 und 118.

⁴ Diese Formel gilt selbstverständlich nur unter der Voraussetzung, daß die oben angegebene Methodik befolgt wird (Volumenverhältnisse!).

Die chromometrische Bestimmung beliebig anderer Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck wird ermöglicht, sobald man ein geeignetes, genügend spezifisches und empfindliches Farbnachweisreagenz für sie findet. Selbstverständlich kann man dabei auch bei anderen Temperaturen als Zimmertemperatur arbeiten: wesentlich ist für das besprochene Verfahren nur, daß die zu untersuchende Flüssigkeit restlos verdampft ist. Unter dieser Voraussetzung ist das Prüfergebnis selbst unabhängig von der Meßtemperatur. Ohne diese Voraussetzung ist das unter III beschriebene Verfahren anzuwenden.

III. Partialdruckmessung durch chromometrische Analyse

Bestimmung der Zusammensetzung der flüssigen Phase aus den Partialdrücken

Wir kommen jetzt zu den flüssigen Systemen, deren Komponenten einen so erheblich verschiedenen Partialdruck aufweisen, daß die gesamte Lösung sich schwer verdampfen ließe und das unter II beschriebene Verfahren nicht ohne weiteres anwendbar wäre. Dabei ist es nicht notwendig, daß nur die zu bestimmende Komponente einen meßbaren Partialdruck aufweist, denn es wird mit spezifischen Nachweisreaktionen gearbeitet. Hier interessieren jedoch in erster Linie Lösungen von Gasen oder leicht siedenden Flüssigkeiten in schwerer flüchtigen Stoffen. Für diese Systeme ist die chemisch-dynamische Partialdruckbestimmung durch Chromometrie besonders geeignet. Aus einer Vielzahl von möglichen Beispielen sind zwei praktisch interessierende Fälle herausgegriffen, nämlich die Partialdruckbestimmung des Benzols in Mineralöl sowie des Alkohols in Alkohol-Wassergemischen.

a) Bestimmung des Benzol-Gehalts in Schmierölen

Wir verwendeten für diese Untersuchung das Benzol-Prüfröhrchen 1-50. Wir untersuchten benzol-haltiges Paraffin und verschiedene Mineralöle. Das Prüfröhrchen wurde an eine Waschflasche mit Sinterboden angeschlossen, die auf 20° temperiert wurde⁶. Die Waschflasche wurde mit ca. 25 cm³ des zu untersuchenden Gemisches befeuchtet. Bei sehr kleinen Benzol-Konzentrationen schalteten wir zwei Waschflaschen mit derselben Lösung hintereinander. Von der durchgesaugten Luft mitgorissen Nebelteilchen wurden in einer Nebelfalle zwischen Prüfröhrchen und Waschflasche zurückgehalten. Um beim Saugen mit der Handpumpe nicht behindert zu sein, wurde zwischen Pumpe und Prüfröhrchen ein ea. 1/2 m langes Schlauchstück gekuppelt. Die Meßergebnisse zeigt Tabelle 5.

Gew.-% Benzol	n	cDampf = 60/n mg/l	cLösg. cDampf	pBenzol mm Hg	Gew.-% Benzol ber. nach $\frac{60}{n} \cdot 0,13$
1	2	3	4	5	6
in Paraffinöl					
0,25	28	2,1	0,12	0,5	0,3
0,5	17	3,5	0,14	0,8	0,5
1,25	6,5	9,2	0,14	2,2	1,2
2,5	3	20	0,13	4,7	2,6
in Schmieröl					
0,25	28	2,1	0,12	0,5	0,3
0,5	14	4,3	0,12	1,0	0,6
1,25	7	8,6	0,15	2,0	1,1
2,5	3	20	0,13	4,7	2,6

Tabelle 5
Partialdrucke des Benzols in Mineralöl. t = 20° C
Benzol-Prüfröhrchen 1-50

Der Partialdruck des Benzols (Spalte 5) ist unter der Voraussetzung, daß ein ideales Gas vorliegt, nach den Gasgesetzen berechnet worden gemäß

$$p = \frac{c_{\text{Gas}} \cdot 22,4 \cdot 760 \cdot (1 + \alpha t)}{M \cdot 10^3}$$

worin c_{Gas} in mg/l, t in Grad Celsius, p in mm Hg eingesetzt sind und M das Molgewicht ist.

In Spalte 4 ist der Quotient $\frac{c_{\text{Lösg.}}}{c_{\text{Dampf}}}$ angegeben, also der Löslichkeitskoeffizient des Henry-Daltonischen Gesetzes. Im untersuchten Konzentrationsbereich ist das Gesetz offenbar gültig. Da die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes andererseits zu erwarten war, ist gleichzeitig die Zuverlässigkeit der Methode be-

⁶) Die Raumtemperatur soll höher als die Temperatur der Flüssigkeit sein.

wiesen. Wir untersuchten Schmieröle verschiedener Herkunft. Innerhalb der Fehlergrenzen zeigten die Partialdrücke die gleiche Konzentrationsabhängigkeit, und zwar unabhängig von der Ölart.

Bei einem unbekannten Gemisch lassen sich aus den Partialdrücken bzw. der Gaskonzentration (c_{Dampf}) die Konzentrationen des Benzols in der flüssigen Phase mit Hilfe des Löslichkeitskoeffizienten berechnen, wobei dieser Wert für die jeweilige Meßtemperatur bekannt sein muß (er ist hier für 20° empirisch bestimmt), vorausgesetzt, daß das Henry-Daltonische Gesetz für die betreffende Benzol-Konzentration noch gültig ist. Man erhält für unser Beispiel also die Konzentration des Benzols in Gewichtsprozent (flüssige Phase) aus

$$c_{\text{Lösung}} = \frac{60}{n} \times k,$$

worin k der Löslichkeitskoeffizient für t = 20° ist und hier im Mittel mit 0,13 eingesetzt wurde (Spalten 3, 4 und 6 der Tabelle 5).

Es können also auch sehr kleine Partialdrücke bequem gemessen werden. Erwähnt sei die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Untersuchung von Quell- und Lösungsvorgängen bei hochmolekularen Stoffen. Auch für die Anwendung des chromometrischen Prüfröhrchenverfahrens in der medizinischen Diagnostik sehen wir Möglichkeiten. Es sei nur hingewiesen auf die Bestimmung von freiem Aceton im Diabetikerharn, die ohne weiteres gelingen dürfte. Das Verfahren würde auch außerhalb des klinischen Labors, also in der Hand des praktischen Arztes sichere und schnelle Diagnosen gestatten.

b) Bestimmung des Alkohol-Gehalts wässriger Lösungen.

Als zweites Beispiel wählen wir die Untersuchung des Systems Alkohol-Wasser mittels des Alkohol-Prüfröhrchens.

Zum Alkohol-Nachweis bedienten wir uns der Bichromat-Schwefelsäure-Reaktion. Das normale, wieder für gewerbehygienische Zwecke entwickelte Prüfröhrchen hat einen Anzeigebereich zwischen 2 und 50 mg Alkohol/l Luft (Zahlenindex 2-50). Beim Durchsaugen Alkoholdampf-haltiger Luft verfärbt sich die gelbe Chromat-Schicht zonenweise grün bis zur Intensität der Farbvergleichsschicht. Sobald die Verfärbungszone bis zur Farbvergleichsschicht heranreicht, läßt sich wieder aus dem Hubvolumen, also der Zahl der Pumpenhübe (n) die Konzentration mit einer Genauigkeit von etwa ± 5% relativ bestimmen. Der Alkohol-Gehalt der Prüfluft ergibt sich aus der Beziehung

$$c \text{ mg/l} = \frac{240}{n}.$$

Das Alkohol-Prüfröhrchen 10-200 unterscheidet sich von dem vorigen lediglich durch eine längere Reaktionsschicht, so daß der Anzeigebereich erweitert wird, nämlich auf ca. 200 mg/l. Seine empirisch ermittelte Eichkonstante ist k = 1550 für c in mg/l.

Der Nachweis ist für Alkohole mit meßbarem Dampfdruck spezifisch. Methyl- und Äthylalkohol können demnach nicht unterschieden werden. Selbstverständlich entspricht dem Methylalkohol eine andere Eichkonstante. Äther und Aldehyde stören erst in sehr hohen Konzentrationen, die nahe dem Sättigungszustand liegen. Andere praktisch vorkommende Substanzen stören nicht⁶.

Das Produkt c · n ist für beide Prüfröhrchentypen in dem angegebenen Konzentrationsbereich nahezu konstant, so daß für die Alkohol-Bestimmung in der Gasphase im allgemeinen keine Eichkurven erforderlich sind.

Wir bestimmten zunächst die Partialdrücke des Alkohols über seinen wässrigen Lösungen und verglichen die gemessenen Werte mit den Literaturdaten, soweit diese bekannt waren. Zur Messung selbst arbeiteten wir in der oben beim System Öl-Benzol

⁶) Das Alkohol-Prüfröhrchen 2-50 eignet sich auch für physiologische Untersuchungen, z. B. zur Bestimmung des Alkohol-Gehalts in der Ausatemluft. Dieser steht bekanntlich in einem konstanten Verhältnis zum Blutalkoholspiegel, wie erst kürzlich wieder von Harger, Forney u. Barnes nachgewiesen wurde (J. Laboratory & Clinical Med. 1960, 306-318: Estimation of the Level of Blood Alcohol from Analysis of Breath). - Exakte Untersuchungen mit diesem Prüfröhrchen stehen noch aus. Eine Fehlermöglichkeit ist insofern gegeben, als unmittelbar nach dem Genuß der im Speichel gelöste Alkohol infolge seines hohen Dampfdrucks zu hohe Anzeigen bedingen kann. Erst nach ca. 15 min ist dieser Alkohol resorbiert bzw. mit dem Speichel verschluckt, so daß dann ausschließlich der Alkohol der Ausatemluft gemessen wird. In einem Orientierungstest konnte 15 h nach Aufnahme von 100 g Alkohol ein noch deutlicher Alkohol-Nachweis in 2 l Ausatemluft geführt werden. Dazu wurde der Inhalt eines mit Ausatemluft gefüllten Gummiballons durch das Röhrchen gedrückt.

beschriebenen Weise. Tabelle 6 zeigt die mit dem Alkohol-Prüfröhrchen 2-50 erhaltenen Werte.

Vol.-% Alkohol in flüssiger Phase	Gew.-% Alkohol	n	c Dampf = 240/n mg/l	c Lös. Gas	P Alkohol mm Hg berechnet	P Alkohol (Land. Börn.) mm Hg
1	2	3	4	5	6	7
<i>t = 20° C</i>						
2,4	1,9	22	10,9	0,18	4,3	—
4,8	3,8	13	18,5	0,21	7,4	—
<i>t = 25° C</i>						
2,4	1,9	18	13,3	0,14	5,4	5
4,8	3,8	9	26,7	0,14	10,8	8
9,6	7,7	7	34	0,24	13,8	13
14,4	11,6	5 1/2	44	0,29	17,8	18

Tabelle 6

Partialdrucke des Alkohols in Alkohol-Wassergemischen
Alkohol-Prüfröhrchen „2-50“

Zur Berechnung des Partialdruckes (Spalte 6) vgl. oben beim Benzol. Die Bedeutung der Werte in Spalte 5 ($c_{\text{Lös.}} = \text{Gew.-% Alkohol}$) wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen in der folgenden Tabelle 7 diskutiert. Die Übereinstimmung der gemessenen Partialdrücke mit den Literaturwerten erscheint wieder überraschend gut.

Die Lösungen höherer Alkohol-Konzentrationen wurden mit dem Alkohol-Prüfröhrchen 10-200 gemessen. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Literaturwerte standen uns zum Vergleich nicht zur Verfügung, abgesehen von den Werten für $t = 25^{\circ}\text{C}$.

Vol.-% Alkohol in flüssiger Phase	Gew.-% Alkohol	n	c Dampf = 1550/n mg/l	c Lös. Gas	P Alkohol mm Hg berechnet
1	2	3	4	5	6
<i>t = 20°</i>					
4,8	3,8	100	15,5	0,25	6
9,6	7,7	50	31	0,25	12
14,4	11,6	34	46	0,25	18
19,2	15,6	26	60	0,26	24
28,8	23,6	23	67,5	0,35	27
38,4	31,9	20	77,5	0,41	31
48	40,6	18,5	84	0,48	33
72	64,6	16,5	94	0,69	37
96	94	14	111	0,85	44
<i>t = 25°</i>					
19,2	15,6	19	82	0,19	33
33,6	27,8	15	103	0,27	42

Tabelle 7

Partialdrucke des Alkohols in Alkohol-Wasser-Gemischen
Alkohol-Prüfröhrchen „10-200“

In Spalte 5 ist der Quotient $c_{\text{Lös.}} : c_{\text{Gas}}$ berechnet, also der Löslichkeitskoeffizient ($c_{\text{Lös.}} = \text{Gew.-% Alkohol}$). Er ist bis zur Alkohol-Konzentration von ca. 20 Vol.-% praktisch konstant. Bei höheren Alkohol-Konzentrationen steigt er sehr rasch an.

Bei der Eichung des Alkohol-Prüfröhrchens 10-200, die wir mit Alkoholdampf in der Gasphase (Luft als Trägergas) ausführten, hatten wir festgestellt (vgl. oben), daß bis zu einer Konzentration von mindestens 200 mg/l (in der Gasphase) das Produkt $c \cdot n$ praktisch konstant ist. Daher berechneten wir den Partialdruck, wie in den Spalten 4 und 6 der Tabelle 7 angegeben, unter Benutzung dieser Konstante. Es war nun immerhin denkbar, daß die Alkohol-Anzeige in Gegenwart von Wasserdampf gestört wird und das Ansteigen des Löslichkeitskoeffizienten nur vorgetäuscht ist. Wahrscheinlicher war aber, daß das Henry-Daltonsche Gesetz sich auf Lösungen höherer Alkohol-Konzentration nicht mehr anwenden läßt, denn die Wasserdampfstörung hätte sich gerade bei geringen Alkohol-Konzentrationen am stärksten auswirken müssen, wo sie aber kaum offensichtlich wird. Um diese Frage zu klären, trugen wir unsere berechneten Partialdruckwerte in Bild 4 gegen die Alkohol-Konzentration auf (Kurve I). Zum Vergleich zeichneten wir auch die Dampfdruckkurven nach den Zahlentafeln des Landolt-Börnstein ein. Diese stark differierenden Wertreihen sind bei 25° gemessen worden, und zwar interferometrisch (Kurve II) sowie durch Destillation (Kurve III). Wenn man die tiefere Meßtemperatur in der Prüfröhrchenkurve berücksichtigt und den Interferometerwerten die größere Sicherheit zubilligt, so kann man wiederum folgern, daß das Prüfröhrchenverfahren überraschend genaue Resultate gibt. Bemerkenswert waren bei den einzelnen Meßwerten die sehr geringen Streuungen der Einzelergebnisse. Lediglich im unteren Konzentrationsgebiet scheinen die Prüfröhrchenwerte etwas zu hoch auszufallen, was mit dem erwähnten „Wasserfehler“ zusammen-

hängen dürfte und insbes. für das Prüfröhrchen 10-200 mit seiner längeren Reaktionsschicht gilt. Mit dieser Annahme würden sich auch die unter gleichen Meßbedingungen etwas abweichenden Löslichkeitskoeffizienten des Alkohol-Prüfröhrens 2-50 erklären lassen (vgl. in Tab. 6 und 7 die Quotienten in Spalte 5). Zur exakten Ausmessung der

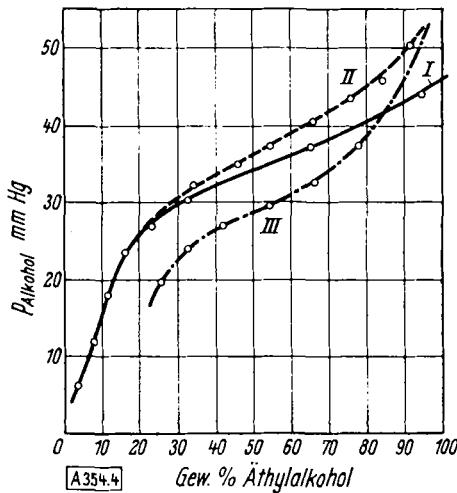


Bild 4
Abhängigkeit des Partialdruckes des Äthylalkohols von der Alkoholkonzentration in der flüss. Phase
I Prüfröhrchen 20° II Interferometer 25° III Destillation 25°

Dampfdruckkurven des Systems Alkohol-Wasser wäre es daher zweckmäßig, den Kurvenanstieg im unteren Konzentrationsbereich des Alkohols mit dem Alkohol-Prüfröhrchen 2-50 zu untersuchen, dessen Anzeigebereich den Konzentrationsverhältnissen in diesem Kurvenabschnitt besser entspricht als der des Alkohol-Prüfröhrens 10-200.

Der Kurvenvergleich zeigt also, daß die Partialdruckmessung nach dem Prüfröhrchenverfahren zu sinngemäß richtigen Ergebnissen führt und daß das Ansteigen des Löslichkeitskoeffizienten zumindest vorwiegend physikalisch begründet ist und nicht mit dem Verfahren zusammenhängt. Das Henry-Daltonsche Gesetz ist für höhere Alkohol-Konzentrationen in der flüssigen Phase also nicht mehr gültig. Wenn man daher Alkohol-Konzentrationen über etwa 15 Vol.-% nach dem Prüfröhrchenverfahren durch Analyse der Dampfphase bestimmen will, so kann man nicht mehr ohne weiteres unmittelbar aus dem Partialdruck die Konzentration des Alkohols in der flüssigen Phase berechnen, wie es beim System Öl-Benzol gezeigt wurde. Man muß vielmehr auf eine empirische Eichkurve zurückgreifen, wie sie aus den Werten der Tabelle 7 für $t = 20^{\circ}\text{C}$ in Bild 5 dargestellt ist. Da in dieser Eichkurve die

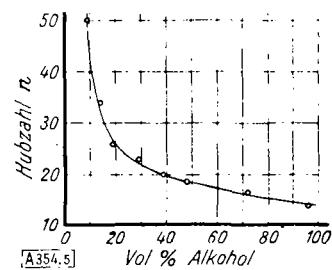


Bild 5
Eichkurve Alkohol-Prüfröhrchen „10-200“

empirische Beziehung zwischen Hubvolumen (n) und Alkohol-Konzentration in der flüssigen Phase direkt bestimmt ist, wird auch der für das untere Konzentrationsgebiet nicht auszuschließende „Wasserfehler“ des Prüfröhrens eliminiert. Wie ohne weiteres zu erkennen ist, wird man die relativ genauen Meßergebnisse erhalten, wenn man im Konzentrationsbereich zwischen 10 und 25 Vol.-% bleibt. Gegebenenfalls wird man nach einer orientierenden Bestimmung die zu untersuchende Lösung in bekanntem Verhältnis mit Wasser bis auf diesen Konzentrationsbereich verdünnen.

Selbstverständlich ist bei diesen Messungen auf möglichst genaue Temperaturkonstanz zu achten. Die starke Temperaturabhängigkeit des Alkohol-Partialdruckes geht aus der Tabelle 8 hervor. Der Löslichkeitskoeffizient wird bei diesem System mit steigender Temperatur kleiner.

Wir haben schließlich untersucht, ob die Bestimmungs methode auch in Gegenwart von Zuckern anwendbar ist. Das Ergebnis dieser Prüfungen, die also unter Verwendung der Eichkurve Abb. 5 ausgeführt wurden, zeigt die Tabelle 9.

Der relativ hohe Zuckergehalt der Lösungen hat also das Ergebnis nicht merklich beeinflußt. Für eine orientierende praktische Bestimmung des Alkohol-Gehalts dürfte also die Prüfröhrchenmethode besonders in den Fällen brauchbar sein, wo

eine einfache Dichtebestimmung nicht möglich ist, etwa bei der Überwachung von Gärungsprozessen, bei der Alkohol-Bestimmung in Pflanzenextrakten, Tinkturen, Likören, Weinen usw.

t °C	n	c Dampf = 1550/n mg/l	c Lös. Gas	P Athanol mm Hg gefunden
		3	4	5
10	65	24	0,65	9
20	26	60	0,26	24
25	19	82	0,19	33
30	16	97	0,16	39
40	10	155	0,10	66

Tabelle 8
Temperaturabhängigkeit des Partialdruckes des Äthylalkohols
in Alkohol-Wasser-Gemischen
Alkohol-Prüfröhrchen 10–200
c Athanol = 19,2 Vol.-% = 15,6 Gew.-%

g Zucker in 100 ccm	Vol.-% Athanol	t°	Hubzahl n	Vol.-% Alkohol gef. (nach Eich- kurve)
40	40	20	20	38
20	20	20	26	21
10	10	20	45	10

Tabelle 9
Bestimmung des Alkohol-Gehalts in zucker-haltigen wässerigen Lösungen
Alkohol-Prüfröhrchen 10–200

Wie aus dem Beispiel der Alkohol-Untersuchung hervorgeht, dürfte es bei der Partialdruckmethode grundsätzlich zweckmäßig sein, mit Hilfe einer Eichkurve auszuwerten. Es sei denn, man darf enge Konzentrationsbereiche erwarten, innerhalb derer die Gültigkeit des *Henry-Daltonschen* Gesetzes erwiesen ist. Die

empirische Eichung geschieht dann selbstverständlich mit direktem Bezug auf die gewünschte Meßgröße (z. B. Vol.-% in Flüssigkeit).

Die Untersuchung von flüssigen Systemen durch Analyse ihrer Gasphase ist außerordentlich häufig möglich. Außer der Anwendung in der medizinischen Diagnostik (Harnuntersuchung) dürfte es auch in der Betriebsanalyse viele Fälle geben, wo auf eine schnelle Bestimmungsmethode besonderer Wert gelegt wird. Wir denken z. B. an die Konzentrationsbestimmung von Nitrose in Schwefelsäure, von wässerigen Ammoniak-Lösungen, wässerigen SO₂-Lösungen usw. Weiter sei hingewiesen auf die Anwendbarkeit der chromometrischen Methodik zur Untersuchung der Phasengleichgewichte ternärer Systeme. Hier sollte nur das Prinzip gezeigt werden unter bes. Berücksichtigung der Schnellbestimmung.

Zusammenfassung

Als neues technisch-gasanalytisches Verfahren wird die chromometrische Prüfröhrchen-Methode beschrieben. Das zu untersuchende Gas wird durch ein Glasröhrchen mit einem Indikatorreagens geleitet, in welchem es eine nach Ton und Intensität charakteristische und der Menge des nachzuweisenden Gases entsprechende Farbänderung bewirkt. Abgesehen von der Bestimmung von Gasen in Luft, dem ursprünglichen Zweck der Gasprüfröhrchen, ermöglichen sie die Analyse von Flüssigkeiten, sofern diese oder jedenfalls die gerade interessierende Komponente einen meßbaren Dampfdruck haben. Besonders einfach wird das Analysenverfahren, wenn man den Partialdruck direkt über der Flüssigkeit chromometrisch bestimmt. An einigen praktischen Beispielen wird die Leistungsfähigkeit des mit einfachsten Mitteln möglichen Verfahrens demonstriert.

Eingeg. am 12. März 1951

[A 384]

Zuschriften

Über die Abweichungen des osmotischen Drucks vom idealen Verhalten und ihre rechnerische Erfassung
Von Dipl.-Chem. R. WOLFF, Kirchheimbolanden und Doz. Dr. med. habil. F. HARTMANN, Göttingen

Mit Messungen aus der Med. Universitätsklinik in Göttingen

I. Grundlagen

Bekanntlich ist für den osmotischen Druck π (Atm.) bei gegebener Temperatur T (°K) die „ideale“ Gleichung

$$\pi = mRT \quad (R = 0.0821 \text{ Atm}/\text{Grad. Mol}) \quad (1)$$

nur bei kleinen Litemolaritäten m erfüllt. Zur rechnerischen Erfassung der Abweichungen bei höheren Konzentrationen wurden mehrere Verfahren vorgeschlagen. Neben Versuchen, die „ideale“ Gleichung (1) durch eine „reale“ Formulierung nach Art der van der Waalschen Gleichung zu korrigieren^{1,2}, hat vor allem der Vorschlag von H.N. Morse³, in Gleichung (1) die Litemolarität (Mol gel. Stoff/l Lösung) durch die Gewichtskonzentration (Mol gel. Stoff/Kilopond Solvons) zu ersetzen, Eingang in die Lehrbuchliteratur gefunden^{4,5}, obwohl immer noch Abweichungen bis zu 10% der gemessenen Werte erhalten werden. Im folgenden zeigen wir, wie mit Hilfe des von Clausius⁶ begründeten Virialbegriffs der osmotische Druck bis zu hohen Konzentrationen hinauf mit Hilfe einer Reihenentwicklung einfach dargestellt werden kann. Das Überraschende ist, daß diese Reihe in den hier zur Diskussion stehenden Fällen mit größter Genauigkeit schon nach dem zweiten, in π quadratischen Gliede abgebrochen werden kann, so daß die benutzte Beziehung den Charakter allgemeiner Gesetzmäßigkeit gewinnt, ohne daß eine befriedigende Theorie hierfür vorliegt. Wir haben unsere Rechnungen sowohl auf die klassischen Messungen des osmotischen Drucks wäßriger Rohrzucker-Lösungen von Morse und Frazer (1911)⁷ als auch auf neue Messungen an Lösungen von Bluteiweißkörpern angewandt, die von Hartmann angestellt und a.a.O. vom medizinischen Standpunkt ausgewertet wurden⁷. Es wird gezeigt, daß auch der osmotische Druck von ternären (und noch komplizierteren) Systemen in der gleichen rechnerisch einfachen Weise erfaßt werden kann und im vorliegenden Fall sogar der primitiven Mischungsregel folgt.

¹) O. Sackur, Z. physik. Chem., 70, 477 [1909].

²) O. Stern, Z. physik. Chem., 81, 441 [1912].

³) Zusammenstell. d. zahlr. Veröffentlichungen bei Landolt-Bornstein-Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. Berlin 1923, S. 1423.

⁴) A. Eucken: Grundriß d. phys. Chemie, 5. Aufl. Leipzig 1942, S. 34.

⁵) J. Eggert: Lehrbuch d. phys. Chemie, 6. Aufl. Leipzig 1944, S. 317.

⁶) Aufführ. Darstell. bei Cl. Schaefer: Einführung i. d. theor. Physik, Bd. 2, Berlin 1929, S. 367 u. 424.

⁷) H. Götz, F. Hartmann u. R. Wolff, Naturwiss. (im Erscheinen).

II. Quantitative Zusammenhänge

Entsprechend der Zustandsgleichung für reale Gase

$$p = nRT + A_1 p + A_2 p^2 + \dots \quad (A_1 \text{ Virialkoeffiz.}) \quad (2)$$

kann man für den osmotischen Druck die „reale“ Gleichung

$$\pi = mRT + a_1 \pi + a_2 \pi^2 + \dots \quad (3)$$

formulieren. Hat man für die Konzentrationen m_1 und m_2 die osmotischen Drücke π_1 und π_2 gemessen, so folgt aus Gleichung (3), wenn man die Reihe nach $a_2 \pi^2$ abbricht:

$$a_1 = \frac{\pi_1^2 m_2 - \pi_2^2 m_1}{\pi_1 \pi_2 - \pi_2 \pi_1} \cdot RT + 1 \quad (3a)$$

$$a_2 = \frac{(1 - a_1) \pi_1 - m_1 RT}{\pi_1^2}. \quad (3b)$$

Die Gleichung (3) lautet dann in anderer Formulierung:

$$\pi = \frac{(1 - a_1) - \sqrt{(1 - a_1)^2 - 4 a_2 m_1 R}}{2 a_2}$$

Mit (3a) und (3b) können auch die Virialkoeffizienten multinärer Systeme bestimmt werden.

Falls sich die Mischungspartner untereinander nicht infolge chemischer Reaktion, Übermoleköl- oder Übermizellbildung usw. beeinflussen, so kann man den osmotischen Gesamtdruck π_G der gelösten Stoffe a, b, c, ... nach der primitiven Mischungsregel

$$\pi_G = \frac{P_a \pi_a + P_b \pi_b + P_c \pi_c + \dots}{P_a + P_b + P_c + \dots} \quad (4)$$

aus den Gewichtsprozenten P_a , P_b , P_c , ... und den (bei gleichen Konzentrationen gemessenen) osmotischen Partialdrücken π_a , π_b , π_c , ... ermitteln. Die Virialkoeffizienten des Systems können alsdann aus denen der Komponenten für jedes Mischungsverhältnis vorausberechnet werden. Bezeichnen z. B. bei einem ternären System (Solvans + gel. Stoff a + gel. Stoff b) π_{1a} und π_{2a} die bei den Konzentrationen m_{1a} und m_{2a} gemessenen osmotischen Drücke des Stoffes a und m_{1b} , m_{2b} , π_{1b} , π_{2b} die entsprechenden Daten für den Stoff b, so erhält man für die Virialkoeffizienten eines Systems mit P_a Gew.-% a und P_b Gew.-% b:

$$a_1 = 1 - \frac{x_1}{y_1} - \frac{y_1 x_2 - x_1 y_2}{y_1 (y_1 - y_2)} \quad (5a)$$

$$a_2 = \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{y_1 y_2 (y_1 - y_2)} \quad (5b)$$