

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 <sub>Dampf</sub> = 1550/n mg/l	c <sub>Lösg.</sub> c <sub>Gas</sub>	P <sub>Athanol</sub> mm Hg gefunden
1	2	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<sub>Athanol</sub> = 19,2 Vol.-% = 15,6 Gew.-%

g Zucker in 100 ccm	Vol.-% Äthanol	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 wässrigen 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-Dalton*schen 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 wässrigen Ammoniak-Lösungen, wässrigen SO<sub>2</sub>-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 354]

## 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  $\pi$  (Atm.) bei gegebener Temperatur T (°K) die „ideale“ Gleichung

$$\pi = mRT \quad (R = 0,0821 \text{ Atm./Grad. Mol}) \quad (1)$$

nur bei kleinen Litermolaritäten 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 Waals*schen Gleichung zu korrigieren<sup>1,2</sup>, hat vor allem der Vorschlag von *H.N. Morse*<sup>3</sup>, in Gleichung (1) die Litermolarität (Mol gel. Stoff/l Lösung) durch die Gewichtskonzentration (Mol gel. Stoff/Kilopond Solvens) zu ersetzen, Eingang in die Lehrbuchliteratur gefunden<sup>4,5</sup>, obwohl immer noch Abweichungen bis zu 10% der gemessenen Werte erhalten werden. Im folgenden zeigen wir, wie mit Hilfe des von *Clausius*<sup>6</sup> 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  $\pi$  quadratischen Gliede abgebrochen werden kann, so daß die benutzte Beziehung den Charakter allgemeiner Gesetzlichkeit 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)<sup>3</sup> als auch auf neue Messungen an Lösungen von Bluteiweißkörpern angewandt, die von *Hartmann* angestellt und a.a.O. vom medizinischen Standpunkt ausgewertet wurden<sup>7</sup>. 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.

#### II. Quantitative Zusammenhänge

Entsprechend der Zustandsgleichung für reale Gase

$$pV = nRT + A_2p + A_3p^2 + \dots \quad (A_i \text{ Virialkoeffiz.}) \quad (2)$$

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 Drucke  $\pi_1$  und  $\pi_2$  gemessen, so folgt aus Gleichung (3), wenn man die Reihe nach  $a_2\pi^2$  abbricht:

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

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

Die Gleichung (3) lautet dann in anderer Formulierung:

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

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

Falls sich die Mischungspartner untereinander nicht infolge chemischer Reaktion, Übermolekel- oder Übermizellbildung usw. beeinflussen, so kann man den osmotischen Gesamtdruck  $\pi_G$  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  $P_a, P_b, P_c, \dots$  und den (bei gleichen Konzentrationen gemessenen) osmotischen Partialdrücken  $\pi_a, \pi_b, \pi_c, \dots$  ermitteln. Die Virialkoeffizienten des Systems können alsdann aus denen der Komponenten für jedes Mischungsverhältnis vorausgerechnet werden. Bezeichnen z. B. bei einem ternären System (Solvens + gel. Stoff a + gel. Stoff b)  $\pi_{1a}$  und  $\pi_{2a}$  die bei den Konzentrationen  $m_{1a}$  und  $m_{2a}$  gemessenen osmotischen Drucke des Stoffes a und  $m_{1b}, m_{2b}, \pi_{1b}, \pi_{2b}$  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:

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

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

<sup>1</sup>) O. Sackur, Z. physik. Chem. 70, 477 [1909].

<sup>2</sup>) O. Stern, Z. physik. Chem. 81, 441 [1912].

<sup>3</sup>) Zusammenstell. d. zahlr. Veröffentlichungen bei Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. Berlin 1923, S. 1423.

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

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

<sup>6</sup>) Ausführl. Darstellg. bei Cl. Schaefer: Einführung i. d. theor. Physik, Bd. 2, Berlin 1929, S. 367 u. 424.

<sup>7</sup>) H. Görtz, F. Hartmann u. R. Wolff, Naturwiss. (im Erscheinen).

$$\text{mit } x_1 = \frac{(P_a m_{1a} + P_b m_{1b})RT}{P_a - P_b}; \quad x_2 = \frac{(P_a m_{2a} + P_b m_{2b})RT}{P_a - P_b}$$

$$y_1 = \frac{P_a x_{1a} + P_b x_{1b}}{P_a + P_b}; \quad y_2 = \frac{P_a x_{2a} + P_b x_{2b}}{P_a + P_b}$$

Weniger umständlich bestimmt man jedoch auch hier die Virialkoeffizienten unmittelbar aus den Messungen.

### III. Ergebnisse

#### 1) Rohrzucker-Lösungen

Die Neuberechnung der klassischen Messungen von *Frazer und Morse*<sup>3)</sup> ergab die in den Tabellen 1–3 zusammengestellten Ergebnisse. Die nach Gleichung (3) berechneten osmotischen Drücke (in Atm.) stimmen mit großer Genauigkeit mit den gemessenen überein. Tabelle 1 enthält außerdem die  $a_1$  der Serumweißkörper<sup>7)</sup>.

gelöster Stoff	Solvens	Temp.	$a_1$	$a_2$
Rohrzucker	Wasser	0° C	+0,0412	0,00845
Rohrzucker	Wasser	60° C	–0,0116	0,00746
Albumin	Sterofundin	21° C	–0,0384	0,00063
Globulin	Sterofundin	21° C	–0,1447	0,00132
A + G ( $P_A/P_G = 1,5$ )	Sterofundin	21° C	–0,0654	0,00083

Tabelle 1. Virialkoeffizienten

Konz. m (in Mol/l Lösg.)	Konz. $\bar{m}$ (in Mol/kg H <sub>2</sub> O)	$\pi$ ber. n. Gl. (1) für $\bar{m}$	$\pi$ ber. n. Gl. (1) für $\bar{m}$	$\pi$ ber. n. Gl. (3) für $\bar{m}$	$\pi$ beob.
0,098	0,1	2,20	2,24	2,36	2,40
0,192	0,2	4,31	4,49	4,72	4,72
0,370	0,4	8,30	8,97	9,44	9,44
0,533	0,6	12,00	13,50	14,35	14,38
0,686	0,8	15,4	17,9	19,41	19,48
0,827	1,0	18,6	22,4	24,83	24,83

Tabelle 2. Rohrzucker in Wasser bei 0° C

Konz. m (in Mol/l Lösg.)	Konz. $\bar{m}$ (in Mol/kg H <sub>2</sub> O)	$\pi$ ber. n. Gl. (1) für $\bar{m}$	$\pi$ ber. n. Gl. (1) für $\bar{m}$	$\pi$ ber. n. Gl. (3) für $\bar{m}$	$\pi$ beob.
0,098	0,1	2,68	2,73	2,72	2,72
0,192	0,2	5,25	5,48	5,41	5,44
0,370	0,4	10,11	10,93	10,87	10,87
0,533	0,6	14,65	16,48	16,50	16,54
0,686	0,8	18,8	21,85	22,25	22,33
0,827	1,0	22,7	27,35	28,37	28,37

Tabelle 3. Rohrzucker in Wasser bei 60° C

#### 2) Protein-Lösungen

Gemessen wurden Rinderalbumin (*Behring* 15948 Ia) und Rinderglobulin (*Behring* 141149; Zusammensetzung: 87%  $\gamma$ -, 9,5%  $\beta$ - und 3,5%  $\alpha$ -Globulin) in Sterofundin (*Braun* Melsungen; St. entspricht etwa dem Blutmilieu) sowie ein Albumin/Globulin-Gemisch ( $P_A/P_G = 1,5$ ) im gleichen Lösungsmittel. Alle Messungen beziehen sich auf eine Temperatur von 21° C. Die aus den Messungen ermittelten Virialkoeffizienten sind mit denen des Rohrzuckers in Tabelle 1 aufgeführt. Die in mm H<sub>2</sub>O berechneten  $\pi$ -Kurven (ausgezogen) sind mit den Meßpunkten (Kreise) in Bild 1 gegen die Konzentration (in Gewichtsprozent) aufgetragen. Für das A + G-Gemisch wurden die Kurven vollkommen übereinstimmend sowohl nach Gleichung (3) als auch nach der Mischungsregel (4) berechnet. Aus den bei kleinen Konzentrationen gemessenen osmotischen Drücken berechnet man für das Molekulargewicht von Albumin  $M_A = 68000$ , für das Globulin  $M_G = 153000$ . Damit bestätigt sich die Regel von *The Svedberg*<sup>8)</sup>, wonach die Molekulargewichte der Proteine häufig ganzzahlige Vielfache von 17000 sind.

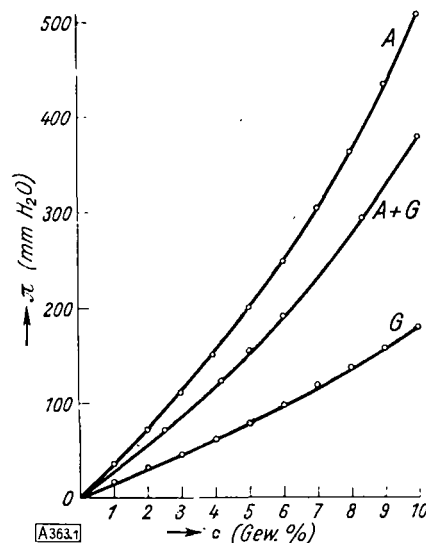


Bild 1.

Berechnete und gemessene osmotische Drücke von Protein-Lösungen

Kurve A: Albumine (*Behring* 15948 Ia)  
Kurve A + G: Albumine + Globuline (Quotient 1,5)  
Kurve G: Globuline (*Behring* 141149)  
berechneter Verlauf } 21° C  
0 0 0 0 0 0 } Meßwerte  
Lösungsmittel: Sterofundin (*Braun* Melsungen)

Eingeg. am 18. April 1951

[A 363]

<sup>3)</sup> Kolloid-Z. 85, 119 [1938].

## Versammlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Bonn

Bonn, am 19. Juni 1951

H. KREBS, Bonn: Die Allotropie der Halbmetalle und die katalytische Darstellung schwarzen Phosphors.

Die Zweiwertigkeit der Elemente Schwefel, Selen und Tellur kann zu niedermolekularen Ringen – kristalliner Schwefel, rotes Selen – und zu hochmolekularen Ringen führen – unlöslicher Schwefel, geschmolzenes und glasiges Selen, geschmolzenes Tellur. Die Umwandlung der hochmolekularen amorphen Phasen zu den kristallinen verläuft notwendigerweise unter Aufkackung der Ringe. Diese ist thermisch oder auch katalytisch möglich. Z. B. kristallisieren amorpher Schwefel und glasiges Selen schon bei Zimmertemperatur, wenn sie mit geringen Mengen von Tellur, Alkalimetall oder Thallium verschmolzen werden bzw. in Berührung kommen mit Schwefel- oder Selen-Ionen oder auch mit Ansolvobasen wie z. B. Aminen oder Aminoxyden.

Die Dreiwertigkeit der Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut führt normalerweise zu einer unregelmäßigen Vernetzung der Atome: amorphe Phasen, oder einer regelmäßigen: kristalline Phasen. Bei hoher Temperatur werden diese Netzwerke aufgekrackt. So entstehen zwangsweise die instabilen niedermolekularen Gebilde  $P_4$ ,  $As_4$  und nur gasförmig beständig  $Sb_4$  und  $Bi_4$ . Die Umwandlung der metastabilen Formen in die thermodynamisch stabileren läuft wieder über Krackprozesse und läßt sich ebenso katalytisch beeinflussen. Mit Quecksilber als Katalysator ist sogar der schwarze Phosphor von *Bridgman* ohne Anwendung eines äußeren Druckes leicht darstellbar. In den unregelmäßig vernetzten Phasen können leicht Fremdatome eingebaut werden wie z. B. beim *Schenckschen* Phosphor, dem braunen Arsen und dem gelben und dem explosiven Antimon.

Die thermische Umwandlung der metastabilen Phasen geschieht bei um so höheren Temperaturen, je stärker die Bindungen sind, d. h. je kleiner der Atomradius ist, und je größer ihre Anzahl ist, d. h. je höher die Wertigkeit des betreffenden Elementes ist.

K. [VB 290]

### Chemisches Kolloquium Marburg-L.

am 5. Juni 1951

H. GIES und E. PFEIL, Marburg-L.: Über die Bildung von Diazoharzen bei der Verkokung verschiedener Diazoniumsalze. (Vorgetr. von E. Pfeil).

Unter „Diazoharzen“ wird eine Anzahl verschiedener Substanzen unbekannter Struktur und Bildungsweise zusammengefaßt, welche bei fast allen Umsetzungen der Diazoniumsalze auftreten. Sie sind außerordentlich lätig, da sie die Stabilität der Lösungen herabsetzen und die Ausbeuten an den gewünschten Endprodukten stark vermindern können.

Die Untersuchungen wurden mit dem Harz (I) ausgeführt, welches bei der Herstellung von Phenol aus Benzoldiazoniumsalz (II) auftritt, da dieses typisch auch für die aus positivierend substituierten Diazoniumsalzen entstehenden Harze ist. (I) bildet eine schwarze, unschmelzbare Masse, leicht löslich in Laugen und konz.  $H_2SO_4$ , unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Stickstoff-Gehalt zwischen 6 und 8%, je nach Herstellung. Nach der Analyse muß es Benzol-Ringe enthalten, von denen jeder Sauerstoff trägt. Die Reduktion führt zu einer schwach gefärbten Hydrostufe, welche leicht wieder in das ursprüngliche Harz zurückoxydiert werden kann. Die Benzoylierung erfaßt etwa 70% aller vorhandenen Sauerstoff-Atome, der Rest kann erst nach vorheriger Hydrierung acyliert werden.

(I) ist wahrscheinlich aus Phenol-Molekeln aufgebaut, welche durch Stickstoff-Atome miteinander verknüpft sind. Etwa 30% der Ringe besitzen chinoide Struktur, sie bewirken die tiefe Farbe der Substanz. (I) hat keine direkte Beziehung zu dem Diazoniumsalz, es entsteht aus p-Nitrosophenol und dem bei der Verkokung gebildeten Phenol. p-Nitrosophenol entsteht schon bei der Diazotierung des Anilins, fast alle untersuchten Lösungen von (II) enthielten Nitrosophenol. Reine Diazonium-Lösungen und solche, aus denen salpetrige Säure und Nitrosokörper entfernt wurden, geben beim Verkokern kein (I). Als Nebenprodukte findet man bei der Verkokung wässriger Lösungen von (II) nur Spuren von