

Lösungen.

168. Bringt man Zucker auf den Boden eines Wasser enthaltenden Gefäßes, so löst sich der Zucker auf. Die gebildete Zuckerlösung ist schwerer als Wasser. Würde sie keiner anderen Einwirkung als der der Schwere unterliegen, so würde sie am Boden des Gefäßes ruhen bleiben; die darüber befindlichen Flüssigkeitsschichten würden nur Wasser enthalten.

Der Versuch zeigt, daß dem nicht so ist; selbst wenn die Flüssigkeit absolut ruhig ist, dringt der Zucker in die oberen Schichten und hat sich nach kürzerer oder längerer Zeit gleichmäßig in der ganzen Flüssigkeit verbreitet; seine Konzentration ist in allen Teilen der Lösung dieselbe. Der gelöste Körper ist also bestrebt, das größtmögliche Volumen einzunehmen.

Die eben beschriebene Erscheinung ist mit der identisch, die unter dem Namen Diffusion (vgl. 72) für die Gase beschrieben wurde. Allerdings ist dabei zu bemerken, daß während alle Gase in allen Verhältnissen mischbar sind, für die Flüssigkeiten andere Verhältnisse gelten. Während Alkohol, Schwefelsäure, Zuckerlösung sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischen, ist dies nicht der Fall für Wasser und Quecksilber; nur teilweise ist Wasser mit Äther mischbar.

Diese gleichmäßige Verteilung des gelösten Körpers kann nur infolge einer Fortbewegung seiner Moleküle in der Flüssigkeit vor sich gehen; diese wird sich erst dann im Gleichgewicht befinden, wenn durch eine Schicht s der Flüssigkeit (Fig. 27) gleichviel Moleküle des aufgelösten Körpers im einen wie im anderen Sinne wandern.

169. Wird die Schicht s fest, derart, daß sie für die Moleküle des aufgelösten Körpers undurchdringlich wird, so wird sie einer Reihe von Stößen ausgesetzt sein, die infolgedessen auf die gestoßene Fläche einen Druck ausüben werden. Die Flüssigkeit wird nur dann im Gleichgewicht sein, wenn der Druck, der auf die beiden Flächen irgend einer Schicht dieser Flüssigkeit ausgeübt wird, gleich ist. Das ist nur dann möglich, wenn die Zahl der Moleküle, die die Schicht trifft, auf beiden Seiten die gleiche ist, wenn also die Konzentration gleich ist.

Dieser in einer Flüssigkeit durch den aufgelösten Körper ausgeübte Druck heißt der osmotische Druck.

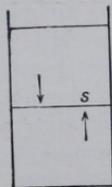


Fig. 27.

Später wird sich zeigen, daß sein Wert recht beträchtlich sein kann. In einer Normalzuckerlösung erreicht bei 0° der osmotische Druck 22 Atmosphären. Trotzdem kann man seine Wirkung auf die Wände des Gefäßes nicht erkennen. Auf den ersten Blick erscheint es sonderbar, daß eine kleine vollständig angefüllte Flasche oder Behälter, in denen man Zucker mit Wasser schüttelt, nicht durch den vom aufgelösten Zucker ausgeübten Druck gesprengt werden. Diese Tatsache erklärt sich aber leicht, wenn man berücksichtigt, daß die Grenzfläche einer Flüssigkeit Sitz einer zentripetalen Kraft ist, die danach strebt, das Volumen der Flüssigkeit zu verringern und deren Intensität sich auf Tausende von Atmosphären beziffert. Der osmotische Druck verschwindet vollständig neben der Oberflächenspannung; die Grenzfläche einer Flüssigkeit, ob sie nun mit Luft oder einem festen Körper in Berührung steht, bildet so eine Scheide, deren Widerstand gegenüber der Ausdehnung so groß ist, daß die ausdehnende Kraft des osmotischen Drucks nicht kund werden kann.

170. Um den osmotischen Druck in Erscheinung treten zu lassen, muß man die Oberfläche der Flüssigkeit ausschalten; dazu gelangt man mit Hilfe einer halbdurchlässigen oder semipermeablen Membran. Damit bezeichnet man Membranen, die für einen der Bestandteile der Lösung durchgängig sind, aber nicht für die anderen. Die semipermeablen Membranen, die der Untersuchung der osmotischen Erscheinungen dienen, müssen für die gelösten Körper undurchlässig und so den Stößen ihrer Moleküle ausgesetzt sein, während sie für das Lösungsmittel durchgängig sind. Dessen Zusammenhang wird also durch die Membran nicht unterbrochen, die für die aufgelösten Moleküle eine Grenzwall bedeutet, nicht aber für das Lösungsmittel. Die Oberflächenspannung des letzteren kommt also an der Membranfläche nicht zur Geltung und der osmotische Druck tritt in Erscheinung.

Eine der besten halbdurchlässigen Membranen ist die von gefällttem Ferrocyan kupfer gebildete. Bringt man eine Lösung von Ferrocyan kalium mit der eines Kupfersalzes (CuSO_4) zusammen, so bildet sich an der Berührungsfläche ein feines Häutchen von Ferrocyan kupfer, das zwar in Wasser unlöslich, aber dafür durchlässig ist, nicht jedoch für aufgelöste Salze.

Mit einer solchen Membran kann man aber nicht arbeiten; sie ist derart zart, daß sie bei der leichtesten Berührung zerreißt. Um sie fest zu machen und dazu fähig, die Wand eines Apparats zu bilden, der die Messung des osmotischen Druckes gestattet, ist Pfeffer auf den Gedanken gekommen, sie in den Poren eines Gefäßes aus porösem Porzellan herzustellen. Er trinkt die Wand eines porösen Gefäßes mit einer verdünnten Ferrocyan kaliumlösung; hat die Lösung vollständig die Wand des Gefäßes durchzogen, so gießt er in das Innere des Gefäßes eine verdünnte (3% ige) Kupfersulfatlösung, die ihrerseits in die Wand des Gefäßes eindringt und dort auf die Ferrocyan kaliumlösung trifft. In jeder Pore entsteht nun eine semipermeable Membran von Ferrocyan kupfer, der das Gefäß als Halt dient. Zur Messung des osmotischen Druckes gießt man die Lösung in das so vorbereitete Gefäß, setzt ein Manometer an und taucht dann in Wasser.

In einer Pfefferschen Zelle kann die semipermeable Haut, die in dem Porzellanskelett ihren Halt findet, dem Stoß der aufgelösten Moleküle nicht ausweichen, diese werden also in das Innere der Zelle zurückgeworfen. Wenn aber die Wirkung des osmotischen Drucks auf die semipermeable Membran nicht durch eine Verschiebung der Wand ihren Ausdruck finden kann, so bringt sie eine gleiche Reaktion (Gegendruck) der Wassermoleküle hervor, die die Wandung durchtränken. Diese Einwirkung kann ungehindert vor sich gehen, da das Wasser durch die semipermeable Membran hindurchströmen kann, es wird infolgedessen ein Eindringen von Wasser in die osmotische Zelle stattfinden. Wasser dringt also in sie ein mit einer Kraft, die dem auf die Wand ausgeübten osmotischen Druck gleich ist. Dies Eintreten in die Zelle bedingt aber eine Vermehrung des hydrostatischen Druckes, die am Manometer meßbar ist. So erklärt sich die scheinbar paradoxe Tatsache, daß ein auf eine semipermeable Membran von innen nach außen wirkender Druck einen Rückfluß der Flüssigkeit in die Zelle und einen hydrostatischen Druck verursacht. Dieser hydrostatische Druck ist bestrebt, das weitere Eindringen des Wassers zu hindern. So lange die bestimmende Ursache dieses Eindringens, nämlich die Reaktion des Wassers gegenüber dem osmotischen Druck, den hydrostatischen Druck überwiegt, strömt das Wasser in die Zelle ein, das Manometer steigt; der Vorgang findet sein Ende, wenn der hydrostatische Druck gleich wird der Kraft, die das Eindringen des Wassers verursacht.

Für diesen Gleichgewichtszustand kann man schreiben:

hydrostatischer Druck = Gegendruck des Wassers = Osmotischer Druck.

Also gestattet die Messung des hydrostatischen Druckes die Bestimmung des osmotischen Druckes.

So hat Pfeffer gefunden, daß Zucker in einer 1%igen Lösung einen osmotischen Druck von 0,649 Atmosphären bei 0° ausübt, und daß der Druck proportional der Zuckerkonzentration ist. In einer Normalzuckerlösung, die 34,2% Zucker enthält (das Molekulargewicht des Zuckers ist 342), beträgt folglich der Druck:

$$0,649 \times 34,2 = 22,19 \text{ Atmosphären,}$$

d. h. gerade so viel, wie ein Grammmolekül eines gasförmigen Körpers ausübt, das bei 0° den Raum eines Liters ausfüllt.

Der Versuch hat gezeigt, daß äquimolekulare Lösungen denselben osmotischen Druck besitzen; ein Grammmolekül irgend eines Körpers, mit Ausnahme der Elektrolyten: Säuren, Basen und Salze, zum Liter aufgelöst, übt bei 0° einen Druck von 22,19 Atmosphären aus.

Der osmotische Druck wächst mit der Temperatur; ist p_0 der bei 0° von einem aufgelösten Körper ausgeübte Druck, so beträgt bei t^0 der Druck:

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t)$$

In diesem Ausdruck besitzt α einen konstanten, von der Natur des aufgelösten Körpers unabhängigen Wert, der gleich 0,003667 ist. Die

Beziehung zwischen osmotischem Druck und Temperatur ist gleich der zwischen Druck eines Gases und Temperatur.

Die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac sowie die Avogadro'sche Regel finden ebenso ihre Anwendung auf den osmotischen Druck, der von aufgelösten Körpern ausgeübt wird, und werden durch die gleiche Formel ausgedrückt.

$$pv = RT \quad \dots \quad (1)$$

Darin bedeutet p den osmotischen Druck, v das Volumen der Lösung, das ein Grammmolekül der Substanz gelöst enthält, T die absolute Temperatur und R die Konstante 84200.

Ebenso wie die Gasgesetze Grenzgesetze sind, die nur für ideale Gase streng gelten (vgl. 31), ebenso gilt der Ausdruck (1) streng nur für Körper, die in einer unendlich großen Menge des Lösungsmittels aufgelöst sind; praktisch ist sie daher genauer, je verdünnter die Lösung ist.

171. Früher wurde schon der Vorteil dargelegt, der sich aus der Anwendung des Prinzips von Avogadro für die Bestimmung des Molekulargewichts von Gasen ergab. Die Ausdehnung dieses Prinzips auf die Lösungen gestattet ebenso, die Molekulargröße eines gelösten Körpers zu bestimmen durch Messung des osmotischen Drucks in einer Lösung bekannter Konzentration. Wenn x das gesuchte Molekulargewicht bedeutet, so übt eine 1%ige Lösung einen osmotischen Druck von $\frac{220 T}{273 x}$ Atmosphären aus. Eine Lösung von $A\%$ wird also einen Druck ausüben:

$$P = \frac{220 T \cdot A}{273 \cdot x}, \text{ also } x = \frac{220 T \cdot A}{273 \cdot P}$$

Die Messung des absoluten osmotischen Druckes ist jedoch eine schwierige Operation infolge der Schwierigkeit, die die Darstellung einer fehlerfreien osmotischen Zelle verursacht. Glücklicherweise liefert die Natur semipermeable Membranen, die wenn auch nicht eine direkte Messung der osmotischen Drucke, so doch einen Vergleich untereinander gestatten. Die Zellmembran der pflanzlichen Zellen ist für Wasser und gelöste Körper durchgängig, während die Grenzschicht des Zellenprotoplasmas für gelöste Stoffe undurchgängig, für Wasser hingegen durchlässig ist, sie bildet also eine semipermeable Membran. Das Protoplasma ist mit Zellsaft durchtränkt, in dem die aufgelösten Substanzen einen osmotischen Druck ausüben, der die Grenzschicht des Protoplasmas gegen die Zellwand anpreßt.

Taucht man eine Zelle in eine Lösung, deren osmotischer Druck höher ist als der der Zellflüssigkeit, so gibt diese Wasser an die Lösung ab, die Protoplasmaumhüllung zieht sich zusammen. Sie weicht mehr oder weniger von der Zellwand zurück, die Zelle gerät in Plasmolyse.

Ist im Gegenteil der innere osmotische Druck höher als der äußere, so schwillt die Protoplasmahaut an, die Zelle gerät in Turgescenz.

Durch Probieren kann man eine Lösung von solcher Konzentration finden, daß sie isotonisch ist, d. h. sich im osmotischen Gleich-

gewicht mit der Zellflüssigkeit der gewählten Zelle befindet. Achtet man darauf, mit gleichen Pflanzenzellen zu arbeiten, so kann man die isotonische Konzentration verschiedener Lösungen ausfindig machen. Diese Konzentrationen $c, c_1, c_2 \dots$ sind direkt proportional dem Molekulargewichte $m, m_1, m_2 \dots$ der gelösten Körper:

$$c : c_1 : c_2 \dots = m : m_1 : m_2 \dots$$

Es genügt ein Molekulargewicht zu kennen, um die anderen zu bestimmen.

Konzentration wird hier im physikalischen Sinne (vgl. 107) verstanden.

Will man den Isotonismus verschiedener Lösungen bestimmen, so bedient man sich mit Vorliebe dazu solcher Zellen, die ein gefärbtes Protoplasma besitzen, wie die Epidermiszellen der Mittelrippen der *Tradescantia discolor*. Die Methode versagt, wenn die untersuchten Stoffe auf das Protoplasma eine Giftwirkung ausüben.

172. Die eben beschriebenen Verfahren sind nach theoretischer wie historischer Richtung hin sehr interessant; ihre experimentelle Bedeutung ist minder groß, denn ganz abgesehen von den schon oben erwähnten Schwierigkeiten muß darauf hingewiesen werden, daß man bisher noch keine Membranen gefunden hat, die für alle gelösten Körper absolut undurchdringlich sind.

Dagegen besteht zwischen osmotischem Druck und Dampfspannung des Lösungsmittels eine sehr bemerkenswerte Beziehung, die zu zwei Methoden geführt hat, die sich für die Bestimmung des Molekulargewichts als äußerst fruchtbar erwiesen haben.

173. Der Druck eines aufgelösten Körpers verursacht eine Verringerung der Dampfspannung des Lösungsmittels. Diese Verringerung ist eine Funktion des osmotischen Druckes, die man bestimmen kann.

A sei ein Gefäß, das unten mit einer semipermeablen Membran S geschlossen ist und im oberen Teil eine Manometerröhre l trägt (Fig. 28). Es ist in das Gefäß B eingetaucht, das das reine Lösungsmittel enthält. Das Ganze ist in die luftleere Glocke C eingeschlossen, die sich demzufolge mit dem Dampf des Lösungsmittels bis zur Sättigung anfüllt. Ist osmotisches Gleichgewicht eingetreten, so wird die Lösung in der Manometerröhre bis zu einer Höhe h aufgestiegen sein, die den osmotischen Druck mißt; dieser ist dann gleich hd , wenn d die Dichte der Lösung bedeutet.

Der durch den Dampf des reinen Lösungsmittels auf die Oberfläche der Lösung in der Röhre l ausgeübte Druck muß gleich sein der Dampfspannung der Auflösung. Wäre dem nicht so, so würde er stärker oder schwächer sein.

Angenommen, er sei stärker, dann ist der Raum C übersättigt für die in der Röhre l enthaltene Flüssigkeit; in dieser Röhre wird also eine Kondensation von Dampf stattfinden, die die Höhe der Flüssigkeit vergrößern wird. Infolgedessen ist das osmotische Gleichgewicht zer-

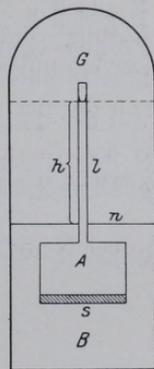


Fig. 28.

stört, die in Überschuß zugefügte Flüssigkeit wird also durch die semi-permeable Haut S hindurchfiltrieren bis zur Wiederherstellung des osmotischen Gleichgewichts. Diese Flüssigkeit ersetzt dann eine gleiche Menge, die in dem Gefäß B verdampft war. Tatsächlich hatte die Kondensation eines Teiles des Dampfes in l den Druck in der Umhüllung C vermindert, daher war sie nicht mehr gesättigt für das reine Lösungsmittel. Das System kehrt also zum Anfangszustand zurück, und es wird von neuem eine Kondensation des Dampfes in der Röhre l vor sich gehen, der sich wieder ein Filtrieren der kondensierten Flüssigkeit durch S anschließen wird. Der Apparat wird also Sitz eines perpetuum mobile sein, was natürlich unmöglich ist. Also kann die Dampfspannung des Lösungsmittel im Niveau h nicht größer sein als die der Auflösung. Ebenso kann man den Beweis führen, daß sie nicht kleiner sein kann. Also ist die Dampfspannung p' der Lösung kleiner als die des Lösungsmittels p und zwar um das Gewicht einer Dampfsäule von der Höhe h , die gemessen werden kann.

Aus der Formel $pV = RT$, die sich auf eine dem Grammmolekül gleiche Dampfmenge M bezieht, leitet man ab, daß der Kubikzentimeter Dampf wiegt

$$\frac{M}{v} = \frac{Mp}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Das Gewicht einer Dampfsäule von der Höhe h und der Grundfläche 1 beträgt also

$$\frac{Mph}{RT}$$

Also $p' = p - \frac{Mph}{RT} = \frac{p}{RT} (RT - pMh) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$

Der osmotische Druck liefert einen zweiten Ausdruck für h , wodurch man diese Größe ausscheiden kann. Tatsächlich ist der Druck P gleich $h \times d$, wobei d die Dichte der Flüssigkeit bedeutet. Ist die Lösung verdünnt, eine Bedingung, die für die Anwendung der Gasgesetze unbedingt notwendig ist, so weicht die Dichte nicht wesentlich von der des reinen Lösungsmittels ab. Die Dichte dieses ist $\frac{S}{V}$, wobei S das Gewicht des Lösungsmittels bedeutet. Ist M das Molekulargewicht des Lösungsmittels in Gramm, dann ist

$$S = NM$$

wobei N die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels bedeutet. Also

$$d = \frac{NM}{V} \quad \text{und}$$

$$P = h \times \frac{NM}{V} \quad \text{oder} \quad h = \frac{PV}{NM} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Bezeichnet man mit n die Zahl der Moleküle des gelösten Körpers, so entspricht das Produkt PV der Beziehung (vgl. 170)

$$PV = nRT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Aus (3) und (4) leitet sich ab

$$h = \frac{nRT}{NM}$$

Ersetzt man in (2) h durch seinen Wert, so wird

$$p = p \left(1 - \frac{n}{N} \right) \quad \text{oder} \quad \frac{p - p'}{p} = \frac{n}{N} \quad \dots \quad (5)$$

Die Depression des Dampfdruckes ist also unabhängig von der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Körpers; sie hängt nur von dem Verhältnis der Zahl der Moleküle der beiden Bestandteile der Lösung ab.

Der Versuch bestätigt diese Berechnung. Für $n = 1$ und $N = 100$ findet man, daß die Erniedrigung des Dampfdruckes von 0,0096 bis 0,0109 wechselt für alle Lösungsmittel, deren Dampf normal ist, d. h. den Gasgesetzen gehorcht, eine Annahme, die zur Aufstellung des Ausdrucks (5) ja schon gemacht war.

174. Formel (5) ist nicht streng richtig; setzt man darin $n = N$, so findet man $p' = 0$; eine solche Lösung würde keine Dampfspannung mehr besitzen, was absurd wäre.

In der vorstehenden Überlegung war vorausgesetzt, daß die Dichte des Dampfes in der ganzen Höhe h unveränderlich sei, was nicht ganz zutrifft. Tatsächlich sind p und h zwei Variablen, die durch den Ausdruck

$$- dp = \delta \cdot dh$$

verknüpft sind, in dem δ die Dichte $\frac{M}{v}$ des Dampfes bedeutet; also

$$- dp = \frac{M}{v} \cdot dh$$

Kombiniert man dies mit der Gleichung $p \cdot v = RT$

$$- dp = \frac{Mp \cdot dh}{RT} \quad \text{oder} \quad - \frac{dp}{p} \cdot \frac{RT}{M} = dh$$

Integriert man ihn von 0 bis h , so wird er

$$h = \frac{RT}{M} \ln \frac{p_0}{p_h},$$

in dem p_0 den Druck bei dem Niveau n_0 , p_h den Druck bei der Höhe h bedeutet.

Ersetzt man h durch den Wert aus (4) (vgl. 173), so wird er

$$\frac{n}{N} = \ln \frac{p}{p'}$$

Man kann schreiben

$$\ln \frac{p}{p'} = \ln \left(1 + \frac{p - p'}{p'} \right)$$

$\frac{p - p'}{p}$ ist immer kleiner als 1; man kann also eine Reihe entwickeln

$$\frac{n}{N} = \frac{p - p'}{p'} - \frac{1}{2} \left(\frac{p - p'}{p'} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{p - p'}{p'} \right)^3 \dots$$

Da $\frac{p - p'}{p'}$ in verdünnter Lösung kleiner ist, kann man die Ausdrücke der Reihe vernachlässigen, die höheren Grades als 1 sind; so findet man

$$\frac{n}{N} = \frac{p - p'}{p'} \text{ oder } \frac{n}{N + n} = \frac{p - p'}{p} \dots (6)$$

175. Diese letzte Formel entspricht besser den experimentellen Forderungen als Formel (5). Die beiden Werte, die diese Formeln der Dampfdruckerniedrigung geben, nähern sich um so mehr, je kleiner n im Verhältnis zu N ist.

Die eben festgestellten Bezeichnungen sind experimentell von Raoult gefunden worden. Sie gestatten die Bestimmung des Molekulargewichtes eines gelösten Körpers, wenn man das des Lösungsmittels kennt. Die Zahl n ist gleich dem Quotienten aus dem Gewicht der aufgelösten Substanz und dem gesuchten Molekulargewicht.

Die Feststellung des Molekulargewichts auf diesem Wege verlangt zwei Dampfdruckmessungen, ziemlich schwierige Bestimmungen. Einfacher ist es, die Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels zu bestimmen, die durch die Gegenwart des gelösten Körpers verursacht wird.

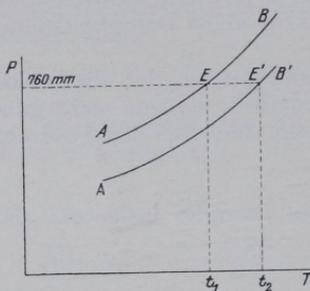


Fig. 29.

Die Gegenwart eines gelösten Körpers verringert den Dampfdruck und erhöht die Siedetemperatur, wie man leicht aus Fig. 29 erkennen kann. Die Kurven AB und $A'B'$ zeigen die Veränderung der Dampfspannung des Lösungsmittels und der Lösung mit der Temperatur. Die Punkte E und E' , deren Ordinate der normale atmosphärische Druck von 760 mm ist, sind darin durch

die Temperaturen t_1 und t_2 bestimmt, die die entsprechenden Siedepunkttemperaturen des Lösungsmittels und der Lösung bedeuten. Die Zunahme der Siedepunkttemperatur $E = t_2 - t_1$ hängt mit dem Molekulargewicht des aufgelösten Körpers durch die Formel zusammen:

$$E = t_2 - t_1 = K \frac{s}{S_m}$$

Darin bedeutet S das Gewicht des Lösungsmittels, s dasjenige des gelösten Körpers, m das Molekulargewicht des letzteren. K ist eine Konstante, die von der Natur des gelösten Körpers abhängt.

176. Beweis der Formel. Löst man eine Menge Substanz ds in S gr eines Lösungsmittels auf, wobei m und M die entsprechenden Molekulargewichte der Bestandteile der Lösung bedeuten, so beträgt die Zahl der Moleküle

$$n = \frac{ds}{m} \text{ und } N = \frac{S}{M} \dots (1)$$

Die Dampfdruckerniedrigung dp wird durch den Ausdruck gegeben

$$\frac{dp}{p} = \frac{ds \cdot M}{m \cdot S} \dots (2)$$

Um den Ausdruck $\frac{R}{\omega}$ homogen zu gestalten, muß man R in Kalorien ausdrücken. $R = \frac{Pv}{T}$. Für ein Grammolekül ist bei 0°

$$P = \frac{1033}{\text{cm}^2} \text{ g}; \quad v = 22\,230 \text{ cm}^3; \quad T = 273^\circ, \text{ also}$$

$$R = \frac{1033 \cdot 22\,230 \cdot \text{cm}^3}{42\,400 \text{ g} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2 \cdot 273} = 1,99 \text{ oder rund 2 kleine Kalorien.}$$

Der Wert von K ist also gleich dem Quotienten des zweifachen Quadrates der absoluten Siedetemperatur durch die latente Verdampfungswärme. Man kann so a priori den Wert der Konstanten bestimmen; es ist aber bequemer ihn durch den Versuch festzustellen, indem man die Siedepunkterhöhung bestimmt, die in dem Lösungsmittel durch eine bestimmte Menge eines Körpers bekannten Molekulargewichtes verursacht wird.

Ist $\frac{S}{m} = 1$ und $S = 100$, d. h. wird ein Grammolekül der Substanz in 100 g Lösungsmittel aufgelöst, dann ist

$$t_2 - t_1 = E_m = \frac{K}{100} \text{ oder } K = 100 E \cdot m$$

E_m nennt man die molekulare Siedepunkterhöhung, der Wert für einige Lösungsmittel beträgt:

Wasser	5,2	Aceton	17,25
Schwefelkohlenstoff	23,7	Benzol	27,3
Äthylalkohol	11,5	Nitrobenzol	50,1
Äther	21,1		

177. Die Dampfdruckerniedrigung, die man in den Lösungen beobachtet, hat zur Folge eine Gefrierpunkterniedrigung des Lösungsmittels. Früher wurde dargelegt, daß der Gefrierpunkt einer Flüssigkeit durch den Schnittpunkt der Kurve der Dampfspannung der Flüssigkeit LL' und des festen Körpers SA gegeben ist. A sei dieser Punkt, p und t seine Ordinaten für das reine Lösungsmittel (Fig. 30). Da der Dampfdruck der Lösung niedriger als der des Lösungsmittels ist, wird die Kurve DD' , die die Änderungen dieser Tensionen mit der Temperatur zeigt, die Kurve SA in einem Punkt A' schneiden, dessen Lage durch die Ordinaten t' und p' festgelegt ist. t' bedeutet die Erstarrungstemperatur der Lösung. Die Differenz der Gefrierpunkte $t - t' = E$ wird durch die Formel gegeben:

$$E = k \cdot \frac{S}{m S}$$

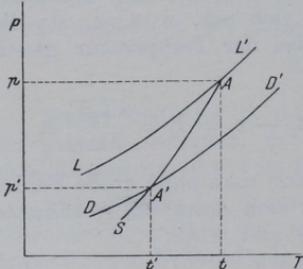


Fig. 30.

in der S das Gewicht des Lösungsmittels, s das des gelösten Körpers und m dessen Molekulargewicht bedeutet. k ist eine Konstante, die von der Natur des Lösungsmittels abhängt und deren Wert $\frac{2T^2}{\lambda}$ beträgt, worin T die absolute Gefriertemperatur des Lösungsmittels und λ seine latente Schmelzwärme bedeutet. Die Formel ist absolut identisch mit der eben für die Siedepunktserhöhung entwickelten.

178. Beweis der Formel. Wenn dp_s die Verringerung der Dampfspannung des festen Körpers bedeutet, die durch eine Temperaturerniedrigung dT verursacht wird, so ist das Verhältnis $\frac{dp_s}{dT}$ nach der Formel von Clapeyron gegeben

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{w}{(v - v_1)T}$$

w bedeutet darin die latente Sublimationswärme, v das Dampfvolumen und v_1 das des festen Körpers, der diesen Dampf liefert. Wendet man diese Formel auf eine Dampfmenge an, die einem Grammolekül gleich ist,

$$v = \frac{RT}{p_s} \text{ oder } \frac{2T}{p_s}$$

(vgl. 176), vernachlässigt man zugleich v_1 , das neben v verschwindet, so gestaltet sich die Formel zu:

$$dp_s = \frac{wMp_s}{2T^2} dT \quad \dots \quad (1)$$

dp_s ist gleich $dp_1 + dp_d$, wobei dp_1 die Spannungserniedrigung bedeutet, die durch die Erniedrigung der Temperatur dT in dem unterkühlten Lösungsmittel hervorgerufen wird, und dp_d die Spannungsverminderung des Dampfes der Flüssigkeit bedeutet, die durch die Menge ds der aufgeführten Substanz verursacht wird (vgl. Fig. 31).

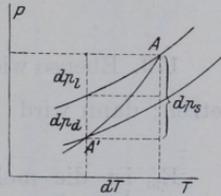


Fig. 31.

Nun ist bekannt, daß

$$dp_1 = \frac{\omega Mp_1}{2T^2} dT \text{ und } dp_d = \frac{ds \cdot M \cdot p_1}{m S}$$

ist.

Ersetzt man dp_1 und dp_d durch diese Werte in dem Ausdruck

$$dp_s = dp_1 + dp_d$$

und verbindet man mit 1, so wird

$$\frac{\omega Mp_1}{2T^2} dT + \frac{ds Mp_1}{m S} = \frac{w \cdot Mp_s}{2T^2} dT$$

daraus

$$p_1 ds = (w p_s - \omega p_1) \frac{m S}{2 T^2} dT$$

Da die Erstarrungstemperatur $p_s = p_l$, so wird

$$d_s = (w - \omega) \frac{mS}{2T^2} dT \dots \dots \dots (2)$$

Der Faktor $w - \omega$ gibt die Differenz zwischen der latenten Sublimationswärme und latenten Verdampfungswärme der Flüssigkeit. Diese Differenz ist gleich der latenten Schmelzwärme λ des Lösungsmittels. So nimmt Formel (2) dann die Form an

$$dT = \frac{2T^2}{\lambda} \cdot \frac{ds}{Sm}$$

Auf diese Beziehung, die gleich der für die Erhöhung des Siedepunkts gefundenen, indem die latente Schmelzwärme die latente Verdampfungswärme ersetzt, darf man die gleichen schon oben gemachten Überlegungen anwenden.

Integriert man von T_0 nach T_1 , wobei für T_0 $s = 0$ wird, so findet man

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} = \frac{2s}{S \cdot m \cdot \lambda}$$

oder

$$E = T_1 - T_0 = \frac{s}{Sm} \cdot \frac{2T_0 T_1}{\lambda}$$

Ersetzt man $T_0 T_1$ durch T_0^2 (vgl. 176) und setzt man für $\frac{2T^2}{\lambda} = k$ (4), so erhält man schließlich

$$E = \frac{ks}{Sm}$$

179. Ebenso wie oben kann man in dieser Formel $\frac{s}{m} = 1$ und $S = 100$ setzen; dann wird

$$100 E_m = k$$

E_m ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, die durch Auflösung eines Grammoleküls der Substanz in 100 g des Auflösungsmittels verursacht wird.

Wert von E für einige Lösungsmittel:

Wasser	18,4	Phenol	74
Essigsäure	27,7	Nitrobenzol	70,7
Benzol	49	Äthylenbromid	118

Diese Konstanten sind so bestimmt worden, daß man die Erniedrigung E gemessen hat, die eine bestimmte Menge von Stoffen bestimmten Molekulargewichts verursacht hat. Berechnet man die Konstante für Wasser mit Hilfe der Formel (4), so findet man

$$100 E_m = k = \frac{2 \cdot 273^2}{80,3} = 1850$$

Dieser Wert kommt dem experimentell gefundenen sehr nahe.

Aus der Formel $E = \frac{ks}{Sm}$ leitet man direkt ab

$$m = \frac{ks}{SE}$$

Wenn s , S und k bekannt sind, so wird die Bestimmung von E die Feststellung des Molekulargewichts des aufgelösten Körpers gestatten.

180. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung oder Kryoskopie und die der Siedepunktserhöhung oder Ebullioskopie liefern zwei neue Verfahren zur Feststellung des Molekulargewichts. Sie besitzen den großen Vorteil, bei beliebig niedrigen Temperaturen sich ausführen zu lassen, da man dazu nur ein geeignetes Lösungsmittel zu wählen hat. Die Messung der Dampfdichte, sonst das einzige Mittel zur Bestimmung des Molekulargewichts, hatte den schweren Nachteil, auf nicht flüchtige Körper nicht anwendbar zu sein, ebensowenig auf solche, die sich in der Wärme zersetzen. Außerdem war sehr oft eine Bestimmung des Molekulargewichts bei niedriger Temperatur unmöglich.

Die kryoskopischen Bestimmungen werden meistens im Apparat von Beckmann ausgeführt (Fig. 32). Dieser Apparat besteht aus einer zylindrischen Röhre A , an die seitlich eine Röhre A' angeschmolzen ist. In die Röhre A taucht ein in Hundertstel-Grade geteiltes Thermometer D . Durch den Stopfen, mit dem das Thermometer befestigt ist, geht der Stiel eines Platinrührers r hindurch. Rohr A befindet sich in einem Behälter C , der eine Kühlmischung enthält, deren Temperatur einige Grade unterhalb der Gefrierpunkte liegt, die man beobachten will. Um eine zu schnelle Abkühlung des Auflösungsmittels zu verhüten, ist zwischen Rohr A und die Kältequelle ein Luftmantel B zwischengeschaltet, der etwa durch ein Reagenzglas gebildet wird. In A bringt man ein bestimmtes Gewicht des Lösungsmittels, läßt die Temperatur ein wenig unterhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels sinken, dann rührt man die unterkühlte darin befindliche Flüssigkeit. Die Erstarrung tritt ein, und das Thermometer steigt nun bis zum Erstarrungspunkt, der aufgezeichnet wird. Darauf zieht man A aus dem Kältebad heraus; ist das Lösungsmittel geschmolzen, so führt man durch A' eine gewogene Menge der Substanz ein, deren Molekulargröße man bestimmen will; hat sie sich aufgelöst, so kühlt man wieder ab bis zur Unterschmelzung. Durch Rühren ruft man die Erstarrung hervor und liest den neuen Haltepunkt des Thermometers ab.

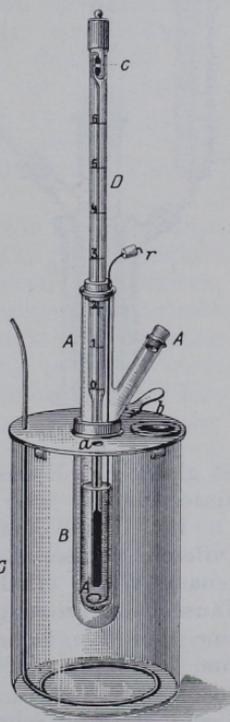


Fig. 32.

Man kann übrigens auch die Messungen mit derselben Menge des Lösungsmittels wiederholen, indem man neue Mengen der zu untersuchenden Substanz zufügt. In diesem Falle stellt das Gewicht s die Summe der Gewichte des Stoffes dar, die hintereinander untersucht werden.

Die ebullioskopischen Bestimmungen werden in einem Apparat ausgeführt, der ebenfalls von Beckmann angegeben wurde und in Fig. 33 dargestellt ist. Die Röhre A, die der kryoskopischen Röhre gleich ist und in die das in hundertstel Grade geteilte Thermometer

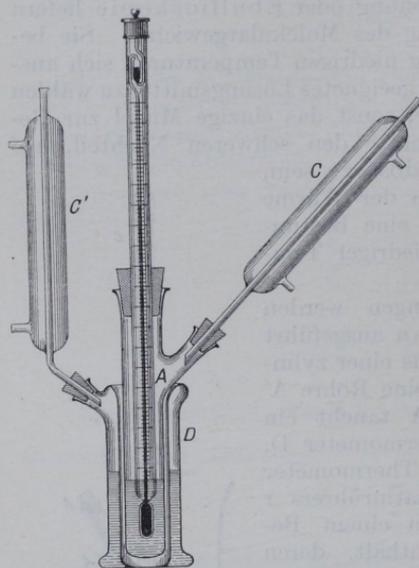


Fig. 33.

eintaucht, erhält eine gewogene Menge des Lösungsmittels. Am Boden ist ein Platindraht eingeschmolzen, um ein gleichmäßiges Sieden zu sichern. Die Hülle D, in die man eine gewisse Menge der benutzten Flüssigkeit einfüllt, dient dazu, die Abkühlung der Ebullioskopröhre durch die äußere Luft zu verhüten und gestattet so die Innehaltung einer gleichmäßigen Temperatur. Der ganze Apparat wird auf einer Asbestplatte erhitzt. Kühler C und C' dienen zur Kondensation der Dämpfe und verhüten einen Verlust an Flüssigkeit. Bleibt das Thermometer unverändert, so liest man die Siedetemperatur t_0 ab. Durch den Kühler C führt man dann eine gewogene Menge des zu untersuchenden Stoffes ein. Das Thermometer steigt, bis es bei t stehen bleibt. Die Differenz $t_1 - t_0$

ist gleich E. Ebenso wie bei der kryoskopischen Messung kann man hintereinander neue Mengen der Substanz zufügen.

181. Beide Methoden verlangen Temperaturmessungen mit einer Differenz von selten mehr als zwei Grad, die, wenn man einigermaßen genaue Werte erhalten will, auf Hundertstel, wenn nicht sogar auf Tausendstel genau geschätzt werden müssen. Ein Thermometer, das eine derartige Genauigkeit der Ablesung gestattet, kann höchstens eine 12 Grade umfassende Skala tragen. Will man also Messungen mit verschiedenen Lösungsmitteln ausführen, deren Schmelz- oder Siedepunkte oft sehr verschieden voneinander sind, so würde man eine Reihe sehr kostbarer Instrumente nötig haben.

Beckmann hat diese Schwierigkeit glücklich überwunden, indem er ein Thermometer mit willkürlichem Nullpunkt verwendet. Der Stiel des Instruments endigt in einem Behälter (Fig. 33), der Quecksilber enthält. Dadurch ist es möglich, die im Thermometergefäß enthaltene Quecksilbermenge zu verändern und die Quecksilbersäule trotz gleichbleibender Graduierung für die zu beobachtenden Temperaturen einzu-

stellen. Man will beispielsweise eine ebullioskopische Messung in Alkohol vornehmen, dessen Siedepunkt bei 78° liegt. Man taucht das Gefäß des Beckmann-Thermometers in ein annähernd 78° warmes Bad, was man mit einem gewöhnlichen Thermometer kontrolliert. War das Beckmann-Thermometer auf eine unter 78° liegende Temperatur eingestellt, so steigt das Quecksilber in der Röhre bis zum oberen Gefäß, wo es ein der Säule anhaftendes Quecksilbertröpfchen bilden wird. Man steigert dann die Temperatur des Bades noch um 2 bis 3° , dann trennt man das Quecksilbertröpfchen durch einen leichten seitlich auf die Skala des Instruments geführten Stoß ab. Zieht sich das Quecksilber bei dem Abkühlen zusammen, so wird es bei 78° einen Stand einnehmen, der innerhalb der Skala liegt.

Soll das so eingestellte Instrument auf eine niedrigere Temperatur, etwa 0° eingestellt werden, so muß man in das Gefäß mehr Quecksilber einführen. Dazu erhitzt man das Thermometer, bis ein Teil der Quecksilbersäule in die oberen Behälter eindringt, legt dann das Instrument schnell hin und versetzt ihm einige Stöße, damit sich jetzt dem Endtröpfchen ein Teil des Reservequecksilbers vereinigt, dann läßt man erkalten. Bei dem Abkühlen nimmt die Säule die adhärierende Quecksilbermenge mit. Durch einige vorbereitende Versuche gelingt es, in den Behälter die gewünschte Quantität Quecksilber einzuführen, so daß die Temperatur von 0° auf der Skala des Thermometers sich findet.

Die ebullioskopische Methode ist bequemer als die kryoskopische, aber weniger genau aus folgenden Gründen: 1. Ein Teil der Flüssigkeit geht in Dampf über, und es ist unmöglich, den Verlust genau zu bestimmen, den das Auflösungsmittel dadurch erleidet. 2. Der Siedepunkt schwankt mit dem atmosphärischen Druck, wodurch die Genauigkeit der Messung an stürmischen Tagen von Zufälligkeiten abhängig gemacht wird. 3. Die Methode kann nur auf die Körper Anwendung finden, die bei dem Siedepunkt des Lösungsmittels keine merkliche Dampfspannung besitzen. Zwischen den Siedepunkten der beiden Bestandteile der Lösung muß ein Intervall von wenigstens 100° liegen.

182. Dissoziation gelöster Körper. Zerfällt ein Molekül in einem Lösungsmittel in n einfachere Moleküle, so wird der Wert von E n mal größer, da diese Größe der Zahl der gelösten Moleküle proportional, aber von ihrer Natur unabhängig ist.

Welches ist nun der Wert von E im Falle einer unvollständigen Dissoziation? Bezeichnet man mit α den Dissoziationskoeffizienten, d. h. das Verhältnis der dissoziierten Moleküle zur Gesamtzahl, so ist alsdann $1 - \alpha$ das Verhältnis der Zahl der nicht angegriffenen Moleküle zur Gesamtzahl. Ein Molekül wird also bestehen aus

$$n\alpha + (1 - \alpha) \text{ Molekülen,}$$

und die ebullioskopische oder kryoskopische Schwankung wird statt gleich E zu sein

$$E_1 = [n\alpha + (1 - \alpha)] E$$

betragen.

Daraus ergibt sich der Wert von α

$$\alpha = \frac{E_1 - E}{(n - 1) E} \dots \dots \dots (1)$$

Ist n , d. h. die Dissoziationsgleichung bekannt, so gestattet (1) eine experimentelle Bestimmung von α .

Dabei darf man nicht außer acht lassen, daß die Dissoziation den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts unterliegt; sie hängt mit der Konzentration durch den Ausdruck zusammen:

$$\alpha^n C^n = K (1 - \alpha) C \dots \dots \dots (2)$$

C gibt die molekulare Konzentration der Lösung an unter der Voraussetzung, daß der Körper nicht dissoziiert. Formel (2) kann man auch schreiben:

$$\frac{\alpha^n C^{n-1}}{1 - \alpha} = K \dots \dots \dots (3)$$

Man erkennt sofort, daß α auf Null zu strebt in dem Maße wie C wächst.

Die Dissoziation wird Null für eine unendliche Konzentration, d. h. wenn kein Lösungsmittel zugegen ist. Im Gegenteil dazu nähert sich α der Einheit in dem Maße, wie C abnimmt, und wird diesen Wert bei der Konzentration Null annehmen, d. h. wenn der dissoziierte Körper in einer unendlichen Masse des Lösungsmittels aufgelöst ist.

Im einfachsten und häufigsten Falle, in dem $n = 2$, nimmt Formel (3) die Form an:

$$\frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = K \dots \dots \dots (4)$$

Nun ist $C = \frac{N}{V}$, wobei N die Zahl der gelösten Moleküle und V das Volumen des Lösungsmittels bedeutet; ersetzt man in (4) C durch diesen Wert, so wird

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot N}{(1 - \alpha) V} \dots \dots \dots (5)$$

eine Formel, die sehr häufig angewendet wird.