

Prom. Nr. 3586

**Zur Osmose
an nicht-semipermeablen
Membranen**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
HANS-PETER SCHLUMPF
dipl. Ing.-Chem. ETH
von Mönchaltorf (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. H.-G. Elias

Juris-Verlag Zürich
1964

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern und meiner Frau
in Dankbarkeit gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H.-G. Elias,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, spreche ich für das mir stets bekundete Wohlwollen und für die Förderung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank aus.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	11
2. Versuchsdurchführung	14
2.1 Untersuchung der Modellsubstanzen	14
2.1.1 Polyäthylenglykole	14
2.1.2 Poly- α -methylstyrole	15
2.2 Molekulargewichtsbestimmungen	17
2.2.1 Sedimentationsgeschwindigkeits-Messungen	17
2.2.2 Sedimentationsgleichgewichts-Messungen	18
2.2.3 Lichtstreuungs-Messungen	20
2.2.4 Viskositäts-Messungen	21
2.2.5 Endgruppenbestimmungen	23
2.2.6 Thermoelektrisches Osmometer (Dampfdruck-Osmometrie)	23
2.2.7 Bestimmung des Brechungsindex-Inkrementes	24
2.2.8 Messung des partiellen spezifischen Volumens	25
2.3 Lösungsmittel	25
2.4 Osmometer	26
2.4.1 Glasosmometer	26
2.4.2 Glasosmometer mit Rührorgan	26
2.4.3 Zweikammer-Metall-Osmometer	27
2.4.4 Zweikammer-Metall-Osmometer mit Rührorgan	27
2.5 Messgeräte	28
2.6 Methodik und Messung osmotischer Drucke	29
2.6.1 Methodik osmotischer Messungen	29
2.6.1.1 Dynamische Messungen ohne Fremddruck	29
2.6.1.2 Dynamische Messungen mit Fremddruck	30
2.6.2 Charakterisierung des Messsystems	33
2.6.2.1 Messungen mit Glasosmometern	33
2.6.2.2 Messungen mit Metall-Osmometern	34
2.6.3 Experimentelle Messanordnung	35
2.6.3.1 Glasosmometer	35
2.6.3.2 Metall-Osmometer	36

3.	Ergebnisse und Diskussion	37
3.1	Charakterisierung der Modell-Substanzen	37
3.1.1	Molekulargewichte	37
3.1.2	Virialkoeffizienten	38
3.2	Charakterisierung der Glasmembran	41
3.2.1	Allgemeines	41
3.2.2	BET-Messungen	42
3.2.3	Lösungsmittel-Aufnahme	43
3.2.4	Lösungsmittel-Durchlässigkeit	44
3.2.5	Elektronenmikroskopie	45
3.3	Lösungsmittel-Durchlässigkeit der Glasmembran	49
3.3.1	Allgemeines	49
3.3.2	Messmethodik	50
3.3.3	Abhängigkeit der Durchlässigkeit vom Fremddruck	51
3.3.4	Abhängigkeit der Durchlässigkeit vom Lösungsmittel	52
3.3.5	Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeit	58
3.4	Untersuchung messtechnischer Effekte bei osmotischen Messungen	64
3.4.1	Einfluss des Kammervolumens auf den osmotischen Druck	64
3.4.2	Röhreinfluss auf den osmotischen Druck	75
3.4.2.1	Einfluss des Rührens bei C 600-Membranen	75
3.4.2.2	Einfluss des Rührens bei Glasmembranen	82
3.4.2.3	Einfluss des Rührens bei Ultracella fein-Membranen	86
3.4.3	Änderung der Membran-Durchlässigkeit während der Osmose	89
3.4.4	Einfluss des Fremddruckes bei dynamischen osmotischen Messungen	98
3.4.4.1	Lösungsmittelkompressibilität bei Ueberdruck-Messungen	102
3.5	Lösungsmittel-Einfluss auf den Staverman-Effekt	104
3.5.1	Allgemeines	104
3.5.2	Konzentrationsabhängigkeit osmotischer Drucke	105

3.5.3	Viskositätsabhängigkeit osmotischer Drucke	118
3.5.4	Molekulargewichtsabhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten	124
4.	Schlussdiskussion	126
5.	Zusammenfassung	129
6.	Literaturverzeichnis	131

Leer - Vide - Empty

1. Einleitung und Problemstellung

Der Name "Osmose" wurde zum erstenmal im Jahre 1748 von Abbé Nollet für das Phänomen geprägt, dass durch eine poröse Scheidewand verschiedenartige Flüssigkeiten verschieden schnell wandern (vgl. 1). Nach den ersten wissenschaftlichen Untersuchungen von Dutrochet (vgl. 2) und Vierordt (3) wurden dann von Pfeffer (4) die von Traube (5) entdeckten Membranen aus Kupfer-hexacyanoferrat für seine eingehenden quantitativen Untersuchungen gebraucht.

Aus den Ergebnissen von Pfeffer und de Vries (6) entwickelte van't Hoff (7) 1887 in Analogie zum Gesetz der idealen Gase eine Beziehung, welche die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes Π an streng semipermeablen Membranen durch die Gleichung

$$(1) \quad \Pi = RT \cdot c_m = \frac{RT \cdot c}{M} \quad ; \quad R = \text{allgem. Gaskonstante}$$

$T = \text{absolute Temperatur (}^\circ\text{K)}$
 $c_m = \text{Konzentration des Gelösten in mol/Volumen}$
 $c = \text{Konzentration des Gelösten in g/Volumen}$
 $M = \text{Molekulargewicht des Gelösten}$

wiedergibt.

Nachdem festgestellt worden war, dass in Lösungen von Makromolekülen der osmotische Druck stärker als proportional mit der Konzentration zunimmt, leiteten McMillan und Mayer (8) mit den Beziehungen der statistischen Thermodynamik ab, dass der osmotische Druck von Nichtelektrolyt-Lösungen durch eine Reihe von ganzen, positiven Potenzen der Konzentration- und nur durch diese - wiedergegeben werden kann.

$$(2) \quad \Pi = \frac{RT}{M} \cdot c + *B \cdot c^2 + *C \cdot c^3 + \dots$$

wobei *B, *C ... die zweiten, dritten ... Virialkoeffizienten bedeuten. Bei polymolekular Gelöstem entsprechen dabei die in den Gleichungen (1, 2) auftretenden Molekulargewichte dem Zahlenmittel des Molekulargewichtes

$$(3) \quad \bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad ; \quad N_i = \text{Anzahl der Moleküle vom Molekulargewicht } M_i$$

Durch die ungeahnte Entwicklung der makromolekularen Chemie in den letzten Jahrzehnten haben auch osmotische Messungen eine steigende Bedeutung erlangt, da sie als einzige brauchbare Methode die Bestimmung des Zahlenmittels bei hohen Molekulargewichten erlaubt. Da aber die meisten synthetischen Hochpolymeren eine mehr oder weniger ausgeprägte Molekulargewichtsverteilung aufweisen, tritt natürlich die Frage der Membran - Semipermeabilität stark in den Vordergrund. Da es in ionenfreien Systemen im Prinzip keine streng semipermeablen Membranen ausser bei sehr engen Fraktionen hohen Molekulargewichtes gibt, ist es für die praktische Anwendung wichtig, die untere Molekulargewichtsgrenze für einen bestimmten Membrantyp zu bestimmen, bei dem noch die richtigen osmotischen Drucke erhalten werden.

Eine weitere Komplikation tritt ein durch die Tatsache, dass durch die Existenz einer permeablen Membran nicht nur die Konzentrationsdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel verringert wird, sondern darüber hinaus permeierfähige Moleküle des Gelösten auch dann nicht voll zum osmotischen Druck beitragen, wenn sie noch nicht permeiert sind. Dieser Effekt wurde von Staverman (9) auf Basis der Thermodynamik irreversibler Prozesse abgeleitet und von Elias (10) experimentell bewiesen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, einen näheren Einblick in die osmotischen Verhältnisse an der von Elias und Ritscher (11) zuerst erfolgreich verwendeten Glasmembran zu erhalten. Es sind daher zuerst die Eigenschaften und das Verhalten der verwendeten Modellmembran zu untersuchen. Spezielles Gewicht soll dabei auf die Bestimmung der Porendurchmesser nach verschiedenen Methoden gelegt werden. Weitgehend unbekannt ist auch der Mechanismus des Fliessvorganges durch die Glasmembran und der Einfluss der verschiedenen Lösungsmittelparameter wie Polarität, Viskosität, Molekülgrösse und Aktivierungsenergie auf die Membrandurchlässigkeit.

Einen weiteren Fragenkomplex stellen die Einflüsse verschiedener messtechnischer Effekte auf den osmotischen Druck dar. Es ist abzuklären, ob ein Einfluss des Fremddruckes bei dynamischen osmotischen Messungen besteht, wie er von Elias (12) vermutet worden ist. In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage, ob

sich die Durchlässigkeit der relativ dicken Glasmembran während der osmotischen Messung verändert. Dies würde sich auf die Eichung der Membran mit dem reinen Lösungsmittel auswirken.

Ein weiterer Punkt, der abgeklärt werden muss, ist die Frage, ob die Verminderung des osmotischen Druckes an nicht semipermeablen Membranen vorzugsweise durch den Staverman-Effekt oder durch eine diffuse Grenzschicht zustande kommt. Es ist daher zu untersuchen, ob ein Röhreinfluss auf den osmotischen Druck von Polymerlösungen an Glas- und Cellophan-Membranen besteht und ob ein Einfluss der Membranlage auf die oben erwähnte Grenzschicht feststellbar ist. In diesem Zusammenhang soll auch der Einfluss des Kammervolumens auf die Einstellung osmotischer Drucke untersucht werden.

Schliesslich ist noch zu untersuchen, ob ein Lösungsmittel-Einfluss auf den Staverman-Effekt (9) feststellbar ist und ob sich die von (13) entwickelten Zusammenhänge zwischen scheinbarem Molekulargewicht und Lösungsmittel-Viskosität für die nichtsemipermeablen Cellophan-Membranen auch auf die chemisch und physikalisch sehr verschiedenen Glasmembranen und andere Polymer-Lösungsmittel-Systeme übertragen lassen. Dadurch sollte auch eine Abschätzung der Semipermeabilitätsgrenze der verwendeten Polymeren an den Glasmembranen möglich sein.

Als Testsubstanzen wurden Polyäthylenglykole und Poly- α -methylstyrole mit engen Molekulargewichtsverteilungen verwendet und zwar solche Molekulargewichte, die sowohl im permeablen, als auch an der Grenze gegen den semipermeablen Bereich der Glasmembran liegen. Als Modellmembranen dienten hauptsächlich Glasmembranen aus porösem Vycor-Glas, sowie für einige Untersuchungen Membranen aus Cellophan 600 (Cellulosehydrat) und Ultracella-Membranen. Während die Glasmembranen einen Uebergang von der Löslichkeitsmembran zur reinen Porenmembran darstellen, ist die Cellophanmembran als typisches Beispiel für eine Löslichkeitsmembran zu betrachten, da sie kein elektronenmikroskopisch feststellbares Porensystem besitzt. Glasmembranen dagegen besitzen eine deutliche Porenstruktur, die im Elektronenmikroskop sichtbar ist (vgl. weiter unten).

2. Versuchsdurchführung

2.1 Untersuchung der Modellsubstanzen

2.1.1 Polyäthylenglykole

Die untersuchten Polyäthylenglykole (PAG) waren Muster der Firmen Chemische Werke Hüls (Bezeichnung H) und Farbwerke Hoechst AG, Werk Gendorf (Bezeichnung AG). Das Polyäthylenglykol W 182 war ein von Herrn Dr. B. Wojtech hergestelltes Produkt (14). Die Substanzen wurden über Phosphorperoxyd zwei Tage im Vakuum getrocknet.

Die Molekulargewichte der betreffenden Substanzen wurden nach folgenden Methoden bei 25°C gemessen:

Lichtstreuung, Archibald-Versuche, Sedimentations- und Diffusionsversuche, Endgruppentitration, thermoelektrisches Osmometer und Osmose an Cellophan 600-Membranen.

Das durchschnittliche Gewichtsmittel (\overline{M}_w) und Zahlenmittel (\overline{M}_n) (Mittel über verschiedene Bestimmungen), sowie die Uneinheitlichkeit der Polyäthylenglykole ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) sind in Tabelle 1 zusammengefasst (vgl. (57)).

Tab. 1 Durchschnittliche Molekulargewichte und Uneinheitlichkeit der Polyäthylenglykole

Substanz	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
H 2000	3790	2580	1,47
AG 4000	4325	3130	1,38
H 6000	7450	6990	1,07
AG 29000	30650	22500	1,36
W 182	48500	43700	1,11

Aus den Werten in Tabelle 1 geht hervor, dass die Polyäthylenglykole noch ziemlich scharfe Fraktionen darstellen, was besonders für osmotische Messungen wichtig ist.

2.1.2 Poly- α -methylstyrol

Die Synthese der Poly- α -methylstyrole (Bezeichnung PMS) wurde nach den Angaben von Burge und Bruss (15) ausgeführt. Um eine möglichst enge Molekulargewichtsverteilung der Polymeren zu erhalten, wurde nach der "living polymer"-Methode polymerisiert. Es wurde im System Naphthalin-Natrium als Initiator in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel gearbeitet. Vorversuche mit Äthylenglykoldimethyläther als Lösungsmittel ergaben zu breite Molekulargewichtsverteilungen.

Zur Herstellung des Initiator-Komplexes wurde zuerst THF mit Sikkon (Fluka AG, Buchs) getrocknet und anschliessend 12 Stunden unter Stickstoffatmosphäre am Rückfluss mit Natrium gekocht.

Anschliessend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der ganze Prozess nochmals wiederholt. Das THF destillierte man nun unter Stickstoffeinleitung in eine ausgeglühte Vorlage, die 25 g (0,195 Mol) sublimiertes Naphthalin enthielt. Nach Abdestillation von ca. 200 ml THF entstand eine konzentrierte Naphthalinlösung, in die man kleine Stücke unter Hexan geschnittenem Natrium gab. Sofort entstand die charakteristische grüne Farbe des Naphthalin-Natrium-Komplexes. Diese konzentrierte Stammlösung wurde zur Herstellung der Initiatorlösung und des Lösungsmittels für die Polymerisation verwendet. Aus der Stammlösung wurde das THF erneut unter Stickstoffeinleitung auf Naphthalin und Natrium destilliert, sodass eine 0,1-0,15 molare Initiatorlösung entstand. Diese wurde ca. drei Stunden geschüttelt, um das Natrium zu lösen, anschliessend ein aliquoter Teil nach Zersetzung durch Wasser mit 0,1n-Salzsäure titriert, und sofort die entsprechende Menge als Initiator für die Polymerisation verwendet.

Die Polymerisation wurde in einem ausgeglühten und mehrere Stunden mit gereinigtem Argon gespülten 1l-Dreihalskolben mit Rührwerk, Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler ausgeführt. Den Rückflusskühler versah man mit einer Oelfalle, sodass kein Luftsauerstoff in den Kolben diffundieren konnte. Das Argon wurde noch speziell mittels einem BTS-Katalysator der BASF von Sauerstoffspuren und durch Ueberleiten über Phosphorpentoxyd und Linde-Molekularsieb von Wasserdampfspuren befreit.

Zuerst legte man 500 ml aus der Stammlösung destilliertes THF vor und dann 70 g im Vakuum destilliertes α -Methylstyrol. Das α -Methylstyrol wurde zuerst über Calciumhydrid vorgetrocknet. Hierauf titrierte man die Monomerlösung mit

der Initiatorlösung, bis die rote Farbe des Methylstyrolanions erhalten blieb. Nach Zugabe einer gewissen Menge Initiator zur Erreichung eines bestimmten Molekulargewichtes erhitzte man die Lösung unter Rühren für zwei Stunden auf 55°C, um die "ceiling temperature" des Polymeren zu überschreiten. Auf diese Weise konnte ohne beginnende Polymerisation die entsprechende Menge Tetramer-Anion gebildet werden. Nachher kühlte man so schnell wie möglich mittels Trockeneis und Methanol auf -78°C ab und rührte bei dieser Temperatur unter Argoneinleitung für 90 Minuten. Durch Zugabe von Methanol wurde die Polymerisation abgebrochen und die Polymerlösung in 5 l Methanol umgefällt. Nach nochmaligem Umfällen aus Benzol-Methanol wurde das Poly- α -methylstyrol im Vakuum bei 50°C für zwei Tage getrocknet.

In Tabelle 2 sind die durchschnittlichen Gewichtsmittel (\overline{M}_w) und Zahlenmittel (\overline{M}_n) sowie die Uneinheitlichkeit ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) der beiden Poly- α -methylstyrol-Proben zusammengefasst.

Tab. 2 Durchschnittliches Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit der Poly- α -methylstyrole

Substanz	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PMS 2	1450	1310	1,11
PMS 6	6760	6325	1,07

Dank ihren engen Molekulargewichtsverteilungen eignen sich diese Poly- α -methylstyrole gut für osmotische Messungen.

2.2 Molekulargewichtsbestimmungen

2.2.1 Sedimentationsgeschwindigkeits-Messungen

Die Sedimentationsgeschwindigkeitsmessungen an den Poly- α -methylstyrolen wurden in einer Spinco-Ultrazentrifuge Modell E-HT mit Philpot-Svensson-Optik, Phasenplatte, Temperaturvorwahl und -kontrolle bei $35,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ und 59780 Upm in Cyclohexan durchgeführt. Unter diesen Bedingungen verhält sich Cyclohexan für das PMS als θ -Lösungsmittel (16), d. h. der zweite Virialkoeffizient wird als Null gefunden. Die Sedimentationsgeschwindigkeits-Koeffizienten wurden in einer Ueberschichtungszelle vom Ventiltyp gemessen. Aus je zwei photographischen Aufnahmen wurde aus der Wanderungsgeschwindigkeit des Maximums der Gradientenkurve die Sedimentations-Koeffizienten s nach der Formel

$$(4) \quad s_{c, t} = \frac{\Delta r}{\omega^2 \cdot r \cdot \Delta t} \quad ; \quad r = \text{Abstand vom Rotationszentrum}$$

$\omega = \text{Winkelgeschwindigkeit}$

bestimmt. Bei allen Versuchen wurde nur ein einziger wandernder Gipfel beobachtet.

Nach der Beziehung von McCormick (16) kann aus den Sedimentations-Koeffizienten bei der Konzentration Null das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes bestimmt werden.

$$(5) \quad s_0 = 1,72 \cdot M_w^{0,49} \quad [\text{Svedberg}]$$

Diese Eichbeziehung wurde aus unabhängigen Archibald-Versuchen aufgestellt. In Tab. 3 sind die gemessenen Werte zusammengestellt.

Tab. 3 Ergebnisse der Sedimentationsgeschwindigkeits-Messungen in Cyclohexan;
35°C

PMS 2			PMS 6		
c. 10 ² g/ml	s Svedberg	(\overline{M}_w) _s	c. 10 ² g/ml	s Svedberg	(\overline{M}_w) _s
0,492	0,599	1360±10	0,738	1,306	6420±100
1,077	0,625		0,944	1,314	
1,256	0,635		1,121	1,309	
1,526	0,621		1,476	1,350	

Aus den Messungen geht somit in Uebereinstimmung mit den Angaben von McCormick hervor, dass das gewählte System zumindest bei niedrigen Konzentrationen ein θ -System darstellt, da nämlich die Konzentrationsabhängigkeit von s praktisch null ist. Die nach seiner Eichformel Gl. (5) aus den Sedimentations-Koeffizienten so berechneten Molekulargewichte (\overline{M}_w)_s sind allerdings viel zu tief, wie der Vergleich mit den in Tab. 2 zusammengestellten, direkt ermittelten Gewichtsmittel zeigt. Möglicherweise trifft die Beziehung Gl. (5) nicht mehr für diese tiefen Molekulargewichte zu.

2. 2. 2 Sedimentationsgleichgewichts-Messungen

Zur Kontrolle der Sedimentationsgeschwindigkeits-Messungen wurden die beiden Poly- α -methylstyrol-Proben noch nach dem Sedimentationsgleichgewichts-Verfahren untersucht. Diese Methode liefert ebenfalls das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes \overline{M}_w . Die Versuche wurden in der gleichen Spinco-Ultrazentrifuge Modell E-HT bei $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ und 29500 Upm in Toluol durchgeführt, wie die Sedimentationsgeschwindigkeits-Messungen. Wegen der langen Laufzeit bis zur Erreichung des Gleichgewichtes verwendete man eine Achtloch-Zelle mit kleinen Füllhöhen (17) und Wasser als Unterschichtungsmittel. Aus den photographischen Aufnahmen wurde der Konzentrationsgradient an einer bestimmten Stelle r der Zelle bestimmt und daraus das scheinbare Molekulargewicht für jede Konzentration nach

$$(6) \quad M_{\text{app}} = \frac{RT}{\omega^2 (1 - v_2 \cdot \rho_{\text{Lsg}})} \cdot \frac{dc/dr}{r \cdot c} \quad ; \quad \omega = \text{Winkelgeschwindigkeit}$$

berechnet. dc/dr ist dabei der Konzentrationsgradient an der Stelle r , die die halbe Höhe der Flüssigkeitssäule vom Rotationszentrum angibt. Für die Konzentration c kann bei dieser Methode die Anfangskonzentration eingesetzt werden.

Die scheinbaren Molekulargewichte M_{app} aus den Messungen bei verschiedenen Konzentrationen wurden gemäss

$$(7) \quad \frac{1}{M_{\text{app}}} = \frac{1}{M_w} + \frac{2 \cdot v_2 \cdot B_{gl}}{RT} \cdot c$$

gegen die Konzentration aufgetragen und aus Ordinatenabschnitt und Neigung das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes bzw. der 2. Virialkoeffizient B_{gl} ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4 Ergebnisse der Sedimentationsgleichgewichts-Messungen (Toluol bei 25°C)

PMS 2				PMS 6			
$c \cdot 10^2$ g/ml	M_{app}	\bar{M}_w	B_{gl} Atm. ml ² · g ⁻²	$c \cdot 10^2$ g/ml	M_{app}	\bar{M}_w	B_{gl} Atm. ml ² · g ⁻²
1,226	1263	1450±10	52	0,903	5660	6760±42	29
2,183	1138			2,089	4604		
2,883	1073			2,958	3916		
4,011	969			3,928	3359		

2.2.3 Lichtstreuungs-Messungen

Um das durch Sedimentationsgeschwindigkeits- und Sedimentationsgleichgewichts-Messungen bestimmte Molekulargewicht der Poly- α -methylstyrole zu kontrollieren, wurden noch Lichtstreuungsmessungen am PMS 2 und auch am Polyäthylenglykol H 2000 durchgeführt. Die Messungen am PMS 2 wurden in Toluol, diejenigen am PAG H 2000 in Acetonitril in C-101-Zellen unter Winkeln von 0 bis 135° , 546 m μ und mit unpolarisiertem Einfallslight vorgenommen. Als Apparat diente ein Streulicht-Photometer der Fa. Phoenix Precision Instruments, Philadelphia (18). Aus den Messwerten wurde das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes \bar{M}_w und der zweite Virialkoeffizient $*B_{LS}$ über

$$(8) \quad \frac{K \cdot c}{R_{90,c}} = \frac{1}{\bar{M}_w} + \frac{2 \cdot *B_{LS}}{RT} \cdot c \quad ; R_{90,c} = \text{Streulicht-Intensität bei der Konz. } c \text{ unter } 90^\circ$$

$$(9) \quad K = \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot n_{LM}^2 \cdot (dn/dc)^2 \cdot f_{cab}}{N_L \cdot \lambda_0^4} \quad ; n_{LM} = \text{Brechungsindex des Lösungsmittels}$$

dn/dc = Brechungsindexinkrement

λ_0 = Wellenlänge des Einfallslights

berechnet. Der Cabannes-Faktor f_{cab} wurde aus den Horizontal- und Vertikal-Anteilen des 90° -Streulichtes gesondert bestimmt:

$$(10) \quad f_{cab} = \frac{1 + \Delta u}{1 - (7/6) \Delta u} \quad ; \Delta u = H_u/V_u$$

Die Ergebnisse der Streulichtmessungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tab. 5 Ergebnisse der Streulicht-Messungen (25°C)

Substanz	Lösungsmittel	\overline{M}_w	*B _{LS}	f _{cab} (c = 0)
PMS 2	Toluol	1454±28	50	1,12
PAG H 2000	Acetonitril	3790±40	45	1,04

Das aus Streulichtmessungen erhaltene Gewichtsmittel des PMS 2 von $\overline{M}_w = 1454 \pm 28$ stimmt dabei ausgezeichnet mit dem aus dem Sedimentationsgleichgewicht errechenbaren von $\overline{M}_w = 1450 \pm 10$ überein.

2.2.4 Viskositäts-Messungen

Die Viskositätsmessungen wurden in Ubbelohde-Viskosimetern mit hängendem Niveau der Fa. Schott & Gen. Mainz (Kapillaren 0a und I) bei $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei allen Messungen wurde die Hagenbach-Korrektur berücksichtigt.

Aus den bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen relativen Viskositäten η/η_0 wurde über eine graphische Extrapolation nach

$$(11) \quad \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \cdot c$$

Staudinger-Index $[\eta]$ und Huggins-Konstante k_H entnommen. Die Messungen sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt.

Tab. 6 Ergebnisse der Viskositäts-Messungen für PAG H 2000 und H 6000 in verschiedenen Lösungsmitteln (25°C)

Lösungsmittel	PAG H 2000		PAG H 6000	
	$[\eta]$ ml/g	k_H	$[\eta]$ ml/g	k_H
Methylacetat	10,10	0,875	16,30	0,508
Methanol	9,30	1,58	13,30	0,653
Benzol	11,15	0,489	17,30	0,493
DMF	11,50	0,398	17,65	0,376
Wasser	12,10	0,478	18,47	0,393
CCl ₄	7,50	2,27	15,20	0,606
Dioxan	11,05	0,464	17,43	0,397
Nitrobenzol	11,40	0,449	18,10	0,422
Benzylalkohol	13,50	0,275	22,25	0,303

Tab. 7 Ergebnisse der Viskositäts-Messungen für PMS 2 und PMS 6 in verschiedenen Lösungsmitteln (25°C)

Lösungsmittel	PMS 2		PMS 6	
	$[\eta]$ ml/g	k_H	$[\eta]$ ml/g	k_H
Butanon	3,63	1,450	6,10	1,717
Benzol	3,98	1,277	8,55	0,806
DMF	3,55	1,543	6,33	2,016
Dioxan	4,38	1,257	8,80	0,818
Nitrobenzol	4,00	1,396	7,85	1,064

2.2.5 Endgruppenbestimmungen

Die Polyäthylenglykole wurden bei den Chemischen Werken Hüls bzw. bei den Farbwerken Hoechst AG, Werk Gendorf, durch OH-Zahl-Bestimmungen charakterisiert. Unter der Annahme, dass beide Endgruppen Hydroxylgruppen sind, lässt sich aus den Messwerten das Zahlenmittel des Molekulargewichtes \bar{M}_n bestimmen. Dieses Zahlenmittel wurde zusammen mit den Werten des Thermoelektrischen Osmometers zur Kontrolle der osmotischen Messungen verwendet. Die Werte sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

2.2.6 Thermoelektrisches Osmometer (Dampfdruck-Osmometrie)

Die Zahlenmittel des Molekulargewichtes (\bar{M}_n) für die Polyäthylenglykole H 2000 und H 6000 sowie für die Poly- α -methylstyrole PMS 2 und PMS 6 wurden mit einem Vapor Pressure Osmometer Modell 302 der Fa. Mechrolab Inc., Mountain View, Calif. bei 25,00°C bestimmt. Das Instrument ist ein thermoelektrisches Osmometer, das im Prinzip die Bestimmung der Kondensationswärme des Lösungsmittels gestattet. Der Apparat arbeitet nach folgendem Schema:

In einer Kammer, gefüllt mit gesättigtem Lösungsmitteldampf, befinden sich ein Tropfen Lösung bekannter Konzentration und ein Tropfen reines Lösungsmittel auf je einem Thermistor. Bedingt durch die Dampfdruckdifferenz zwischen den beiden Tropfen wird eine diskrete Menge Lösungsmittel vom Lösungsmitteltropfen verdampfen resp. auf dem Lösungstropfen kondensieren. Die durch die Verdampfungswärme hervorgerufene Temperaturdifferenz ist proportional der Dampfdruckerniedrigung und - da dies ein kolligativer Prozess ist - proportional der Anzahl Moleküle im Lösungstropfen. Diese Temperatur - resp. Spannungsdifferenz zwischen den beiden Thermistoren wird über einen Dekadenwiderstand abgeglichen. Aus der Eichkurve einer bekannten Substanz (Benzil) kann dann aus dem gemessenen Widerstand nach Gleichung (12) direkt das Zahlenmittel des Molekulargewichtes der gelösten Substanz bestimmt werden.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde so durchgeführt, dass für jede Konzentration die zwischen 10 und 20 Minuten gemessenen Widerstände (R) gegen die reziproke Zeit aufgetragen wurden. Aus dem Achsenabschnitt erhielt man den Wi-

derstand bei unendlicher Zeit (R_{∞}). Dieser Widerstand dividiert durch die Konzentration des Polymeren (R_{∞}/c) wird gegen die Konzentration aufgetragen und der Achsenabschnitt bei unendlicher Verdünnung bestimmt. Mittels der Eichkonstante (E) aus den Messungen mit Benzil kann dann das Zahlenmittel des Molekulargewichtes nach der folgenden Gleichung bestimmt werden

$$(12) \quad M_n = \frac{E}{(R_{\infty}/c)_{c=0}}$$

In Tabelle 8 sind die erhaltenen Molekulargewichte und die Virialkoeffizienten zusammengestellt.

Tab. 8 Ergebnisse der Zahlenmittel-Bestimmung (25°C)

Substanz	Lösungsmittel	\bar{M}_n	*B _{DO} Atm. ml ² ·g ⁻²
PAG H 2000	Benzol	2560 ± 60	-49
	Methanol	2700 ± 50	85
	DMF	2470 ± 140	63
PAG H 6000	Benzol	7160 ± 310	77
	Methanol	6800	90
PMS 2	Benzol	1310 ± 50	103
PMS 6	Benzol	5650 ± 110	13,4

2.2.7 Bestimmung des Brechungsindex-Inkrementes

Die zur Auswertung der Sedimentationsgleichgewichts- und Lichtstreuungs-Messungen benötigten Brechungsindex-Inkrementen dn/dc wurden durch Messungen der Brechungsindex-Unterschiede zwischen Lösungen verschiedener Konzentration und dem reinen Lösungsmittel bestimmt. Die Messungen wurden in einem Brice-Phoenix-Differential-Refraktometer (19) bei $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$ und 546 m μ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tab. 9 Bestimmung der Brechungsindex-Inkrement (25°C)

Substanz	Lösungsmittel	dn/dc ml/g
PAG H 2000	Acetonitril	0,1203
PMS 2	Toluol	0,1187
PMS 6	Toluol	0,1195
PMS 6	Dimethylformamid	0,1755

2.2.8 Messung des partiellen spezifischen Volumens

Das partielle spezifische Volumen des Gelösten *V_2 wurde durch Dichte-Bestimmungen verschieden konzentrierter Lösungen mittels der Auftrieb-Methode bei $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ ermittelt. Aus der gemessenen Konzentrationsabhängigkeit der Dichte wurde über

$$(13) \quad \varrho_{\text{Lsg}} - \varrho_{\text{LM}} = (1 - ^*V_2 \cdot \varrho_{\text{LM}}) \cdot c_2 ; c_2 = 0,003 - 0,012 \text{ g/ml}$$

direkt die zur Auswertung von Ultrazentrifugen-Messungen benötigte Grösse $(1 - ^*V_2 \cdot \varrho_{\text{LM}})$ bestimmt. Das partielle spezifische Volumen in Toluol für PMS 2 betrug $^*V_2 = 0,828 \text{ ml/g}$ und für PMS 6 $^*V_2 = 0,860 \text{ ml/g}$.

2.3 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden zuerst getrocknet und anschliessend an einer Kolonne mit ca. 12 theoretischen Böden auf Brechungsindexreinheit destilliert. Die Brechungsindices stimmten innerhalb der Messgenauigkeit des verwendeten Refraktometers ($\pm 2 \cdot 10^{-4}$) mit den Literaturdaten (20) überein. Benzylalkohol, NN'-Dimethylformamid (DMF), Nitrobenzol, n-Nonan und Mesitylen wurden unter einem Vakuum von 15 Torr destilliert.

2.4 Osmometer

2.4.1 Glasosmometer mit Glasmembranen

Die verwendeten Glasosmometer, deren Membran aus porösem Vycor-Glas besteht, sind nach dem Zweikammer-Prinzip aufgebaut und wurden (11) bereits beschrieben. Die innere Lösungszelle mit einem Volumen von ca. 25 ml ist reagenzglasförmig gebaut und läuft oben in eine Kapillare aus. Die Seitenwand der Innenzelle besteht aus ca. 20 cm^2 1 mm dickem, porösem Quarzglas, dessen Eigenschaften in Kapitel 3.2 genauer beschrieben werden. Diese innere Zelle ist in eine etwas grössere Aussenzelle für das Lösungsmittel eingeschmolzen, welche eine eigene Kapillare besitzt. Der Innenradius beider Kapillaren beträgt 1 mm. Da das Osmometer vollständig aus Glas besteht, fällt jedes Dichtungsproblem weg. Die Glasmembran besitzt dazu den Vorteil, dass ihre mechanische, thermische und chemische Stabilität auch in konzentrierten Säuren (ausg. Flussäure) und bei hohen Temperaturen bis zu 300°C nicht verloren geht. Die relativ dicke und starre Glasmembran weist auch keinen Balloneffekt, d. h. kein Durchbiegen auf, sodass auch osmotische Messungen mit überlagertem Fremddruck möglich sind.

2.4.2 Glasosmometer mit Rührorgan

Um den Röhreinfluss bei osmotischen Messungen zu studieren (Kapitel 3.4.2), wurde zusätzlich in einem der im vorherigen Kapitel beschriebenen Glasosmometer ein Spiralrührer eingebaut (vgl. (21)). Der senkrecht stehende Rührer aus 1 mm dickem Eisenblech besitzt die Höhe und den Durchmesser der Innen- bzw. Lösungszelle und wurde in dieselbe eingeschmolzen. Durch die Propellerwirkung des Rührers kann eine ausgezeichnete Durchmischung der Lösung in der Innenzelle erreicht werden. Der senkrecht stehende Rührer wird von unten her durch einen Drehmagneten zum Rotieren gebracht.

2.4.3 Zweikammer-Metall-Osmometer

Das verwendete Metall-Osmometer aus Messing ist nach dem Zweikammer-Prinzip aufgebaut mit zwei symmetrischen Halbzellen von je etwa 4 ml Volumen, wie es von Elias (22) beschrieben wurde.

Die beiden Halbzellen, die gegeneinander durch die Cellophanmembran abgedichtet werden, besitzen KPG-Bohrungen mit je einer eingeschliffenen Kapillare von 1 mm Innenradius.

Die Membranen wurden aus Cellophan-600-Folie (Fa. Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich) ausgestanzt und in Wasser aufgequollen. Hierauf wurde das Wasser in den gequollenen Membranen nach der Methode von (23) stufenweise durch das zur Messung verwendete Lösungsmittel ersetzt. Die Ultracella fein-Membranen konnten von der Membran-Filter-Gesellschaft, Göttingen, in angequollenem Zustand bezogen werden.

2.4.4 Zweikammer-Metall-Osmometer mit Rührorgan

Dieses Osmometer ist im Prinzip genau gleich aufgebaut wie das unter 2.4.3 beschriebene Metall-Osmometer. Der einzige Unterschied besteht darin, dass das Volumen der hier verwendeten Halbzellen mit etwa 40 ml zehnmal grösser ist. Die Halbzellen werden analog durch eine vorgequollene und im entsprechenden Lösungsmittel konditionierte Cellophan-600-Membran abgedichtet. Die Membran wird von beiden Seiten zur Vermeidung von Balloneffekten durch eine 3 mm dicke Platte gestützt, welche ein System von 3 mm breiten eingefrästen Schlitzten aufweist, so dass Lösung resp. Lösungsmittel mit der Membran in Wechselwirkung treten können. Jede der beiden Halbzellen besitzt oben eine KPG-Bohrung, in die eine Glaskapillare mit einem Innenradius von 1 mm eingekittet ist. Die Kapillaren sind durch ein flexibles Zwischenstück aus Polyäthylen so modifiziert, dass osmotische Messungen sowohl mit horizontal als auch mit vertikal gestellter Membran möglich sind. Durch den Einbau eines Magnetrührers mit Teflonmantel, der den ganzen Zellenquerschnitt überstreicht, kann zusätzlich noch bei horizontal liegender Membran in der oberen oder unteren Halbzelle gerührt werden, wie aus Abbildung 1 hervorgeht.

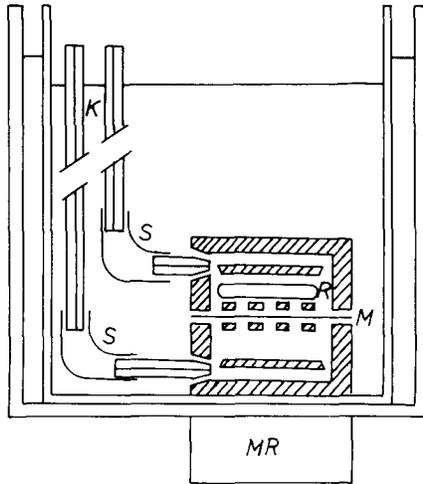


Abb. 1 Schematische Skizze des verwendeten "grossen Osmometers" in horizontaler Lage (vgl. Text) (M=Membran, R=Rührkern, MR=Magnetrührer, K=Messkapillare, S=Schlauch aus Polyäthylen)

2.5 Messgeräte

Alle Messungen mit den Glasosmometern und mit den unter 2.4.3 beschriebenen Metall-Osmometern wurden in einem Ultra-Thermostat Original Lauda, Typ NB (Wagner & Munz, München) durchgeführt. Die Temperatur in diesem Thermostaten konnte auf $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ genau eingehalten werden.

Für die Messungen mit dem unter 2.4.4 beschriebenen Metall-Osmometer mit Rührkern konstruierte man ein Durchsicht-Mantelgefäß mit zwei parallelen Glasplatten dessen Temperatur durch ein Umlaufthermostat auf $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden konnte. In diesem thermostatierten Gefäß befand sich eine Küvette aus Plexiglas gefüllt mit dem betreffenden Lösungsmittel, die das Osmometer enthielt. Die Steighöhen in den Kapillaren wurden mittels einem von (22) beschriebenen, elektrisch angetriebenen Kathetometer gemessen. Dieses Messgerät erlaubt eine Ablesegenauigkeit von 10^{-3} cm (geschätzt $2 \cdot 10^{-4}$ cm).

Für die Durchlässigkeits- und Ueberdruckmessungen mit den Glasmembranen konstruierte man ein Manometer mit einem Maximaldruck von 220 g/cm^2 , dessen Ablesegenauigkeit $5 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ betrug.

2.6 Methodik und Messung osmotischer Drucke

2.6.1 Methodik osmotischer Messungen

Das bekannteste Verfahren, um den sogenannten osmotischen Druck zu messen, ist die statische Methode, bei der eine nach einer gewissen Zeit erreichte Steighöendifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel als charakteristisch für den wahren osmotischen Druck der vorgegebenen Lösung angesehen wird. Dies gilt jedoch nur für streng semipermeable Membranen, d. h. für solche, die nur für das Lösungsmittel und nicht für die gelöste Substanz durchlässig sind. Weiter dürfen keine Sekundäreffekte wie Adsorption an und Absorption der gelösten Moleküle in der Membran stattfinden. Bei permeablen Membranen treten noch weitere Komplikationen durch Staverman-Effekt und Permeation des Gelösten hinzu. Da die vorliegenden osmotischen Messungen im permeablen Bereich der Membranen oder an der Grenze gegen das semipermeable Gebiet durchgeführt wurden, fiel die statische Methode von vornherein weg, und es kam nur die dynamische Messmethode in Frage. Dynamische Messungen können dabei mit oder ohne überlagertem Fremddruck ausgeführt werden.

2.6.1.1 Dynamische Messungen ohne Fremddruck

Das einfachste dynamische Verfahren besteht darin, dass man die Einströmgeschwindigkeit des Lösungsmittels in die Lösungszelle unter dem osmotischen Druck der Lösung bestimmt.

Allgemein gilt für die Berechnung des osmotischen Druckes folgende Gleichung:

$$(14) \quad \pi = (h_{Lsg} - h_{LM}) \cdot \varrho_{Lsg} + h_{Lsg} \cdot (\varrho_{Lsg} - \varrho_{LM}) + p_{Man} + \\ + K_E \cdot v \quad [g/cm^2]$$

Hierbei bedeuten h_{Lsg} bzw. h_{LM} die Steighöhen von Lösung und Lösungsmittel über der Membranebene (bei horizontaler Membran) bzw. über der Membranmitte (bei vertikaler Membran (24)). ϱ_{Lsg} resp. ϱ_{LM} sind die Dichten

von Lösung und Lösungsmittel, p_{Man} der zusätzlich angelegte Fremddruck, K_E die Eichkonstante für die Lösungsmitteldurchlässigkeit der Membran (Kapitel 3.3.1) und v die Einströmgeschwindigkeit des Lösungsmittels in die Lösungszelle. v ist positiv zu rechnen, wenn das Lösungsmittel in die Lösung strömt, p_{Man} ist positiv zu rechnen, wenn der Fremddruck auf die Lösungsseite wirkt.

Arbeitet man mit verdünnten Lösungen, sodass die Dichtedifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel vernachlässigt werden kann, und ohne Fremddruck p_{Man} so reduziert sich Gleichung (14) zu

$$(15) \quad \pi = \Delta h \cdot \rho_{\text{Lsg}} + K_E \cdot v \quad [\text{g/cm}^2]$$

Es muss also die Zeitabhängigkeit der Steighöhendifferenz und daraus die Einströmgeschwindigkeit v des Lösungsmittels in die Lösung ermittelt werden. Nach Gleichung (15) kann dann für jeden Zeitpunkt der osmotische Druck ausgerechnet werden, den man auf die Zeit null extrapoliert, um den "wirklichen" osmotischen Druck der Lösung zu erhalten.

Die Methode setzt voraus, dass sich die Durchlässigkeit der Membran während der Messreihe nicht ändert. Eine Veränderung der Membran durch einen Lösungsmittelangriff oder eine Verstopfung der Poren durch das Gelöste (Adsorption, Absorption, induzierte Kristallisation usw.) muss also ausgeschlossen sein. Wie in Kapitel 3.4.3 gezeigt wird, treten diese Effekte speziell bei den relativ dicken und wegen der grossen Oberfläche sehr aktiven Glasmembranen auf. Die dünnen und inaktiven Cellophan-Membranen sind davon viel weniger betroffen. Die dynamische Messmethode ohne überlagerten Fremddruck wurde deshalb nur für Versuche mit Cellophan-600-Membranen (Kapitel 3.4.2.1) angewendet.

2.6.1.2 Dynamische Messungen mit Fremddruck

Osmotische Messungen mit überlagerten Fremddrücken können nur an solchen Systemen durchgeführt werden, die eine genügende mechanische Membranstabilität besitzen, d. h. keinen Balloneffekt aufweisen. Für solche Versuche eignen sich ganz besonders die starren Glasmembranen, während die Cellophanmembranen zu stark aus ihrer theoretischen Ebene ausgebogen werden.

Bei überlagertem Fremddruck p_{Man} kann der osmotische Druck nach der folgenden Gleichung bestimmt werden

$$(16) \quad \Pi = \Delta h \cdot \varphi_{\text{Lsg}} + K_{\text{E}} \cdot v + p_{\text{Man}} \quad [\text{g/cm}^2]$$

Es kann also im Prinzip nach der in Kapitel 2. 6. 1. 1 angegebenen Methode gemessen werden, wobei nur noch zusätzlich der Fremddruck berücksichtigt werden muss. Zweckmässig ist es jedoch, die erhaltenen Geschwindigkeiten v als Funktion des Fremddruckes p_{Man} aufzutragen. Die Geschwindigkeit bei $p_{\text{Man}} = 0$ multipliziert mit der Eichkonstanten K_{E} und korrigiert um das Glied $\Delta h \cdot \varphi_{\text{Lsg}}$ ist dann gleich dem osmotischen Druck.

Bei den Glasmembranen treten aber, wie in Kapitel (3. 4. 3) beschrieben wird, unter osmotischen Bedingungen Verstopfungseffekte der Membran auf. Die Durchlässigkeit während der Osmose ist kleiner als diejenige für das reine Lösungsmittel. Daher kann K_{E} nicht mehr als konstant angenommen werden, und die Bestimmung des osmotischen Druckes nach Gleichung (16) führt zu falschen Werten. Es wurde daher ein neuer Ansatz zur Berechnung des osmotischen Druckes entwickelt, der diesen Tatsachen Rechnung trägt.

Bei Messungen in der Nähe der Steighöhdifferenz null ($\Delta h_{\text{Lsg}} = 0$) kann Gleichung (16) in folgender Form geschrieben werden

$$(17) \quad \Pi = p_{\text{Man}} + K_{\text{E}} \cdot v$$

Diese Beziehung gilt aber nur, wenn keine Beeinflussung durch Verstopfung der Membran und kein Staverman-Effekt eintritt. Nach der obigen Gleichung kann Π sowohl als Funktion von p_{Man} als auch von v geschrieben werden. Es wurden daher folgende Ansätze angewendet:

$$(18) \quad \Pi^* = f(p_{\text{Man}}) = a + b \cdot p_{\text{Man}}$$

$$(19) \quad \Pi^* = f(v) = c + d \cdot v$$

Durch Gleichsetzung erhält man

$$a + b \cdot p_{\text{Man}} = c + d \cdot v$$

$$v = \frac{a - c}{d} + \frac{b}{d} \cdot p_{\text{Man}}$$

$$(20) \quad v = A + B \cdot p_{\text{Man}}$$

Wenn nun keine Beeinflussung der Durchlässigkeit und kein Staverman-Effekt eintritt, dann gilt nach Gleichung (17)

$$(21) \quad v = \pi / K_E - p_{\text{Man}} / K_E$$

Durch Koeffizientenvergleich mit Beziehung (20) erhält man dann

$$(22) \quad A = \pi^* / K_E^*$$

$$(23) \quad B = -1 / K_E^*$$

Wenn man nach Gleichung (20) während der Osmose die Geschwindigkeit v als Funktion des Fremddruckes p_{Man} aufträgt, so resultiert eine Gerade wie aus Kapitel (3. 4. 3) hervorgeht. Der negative reziproke Wert der Steigung ergibt dann die wirkliche Eichkonstante K_E^* unter osmotischen Bedingungen. In ihr sind alle Nebeneinflüsse wie Absorption, Adsorption, Verstopfen, induzierte Kristallisation usw. eingeschlossen. Mit Hilfe dieser Konstanten kann dann der effektive osmotische Druck nach Gleichung (17) berechnet werden. Als Beispiel für die lineare Beziehung zwischen der Einströmgeschwindigkeit v des Lösungsmittels in die Lösungszelle und dem angelegten Fremddruck p_{Man} sind in Abbildung 2 die Messwerte für das Poly- α -methylstyrol PMS 2 in Butanol bei verschiedenen Konzentrationen aufgezeichnet.

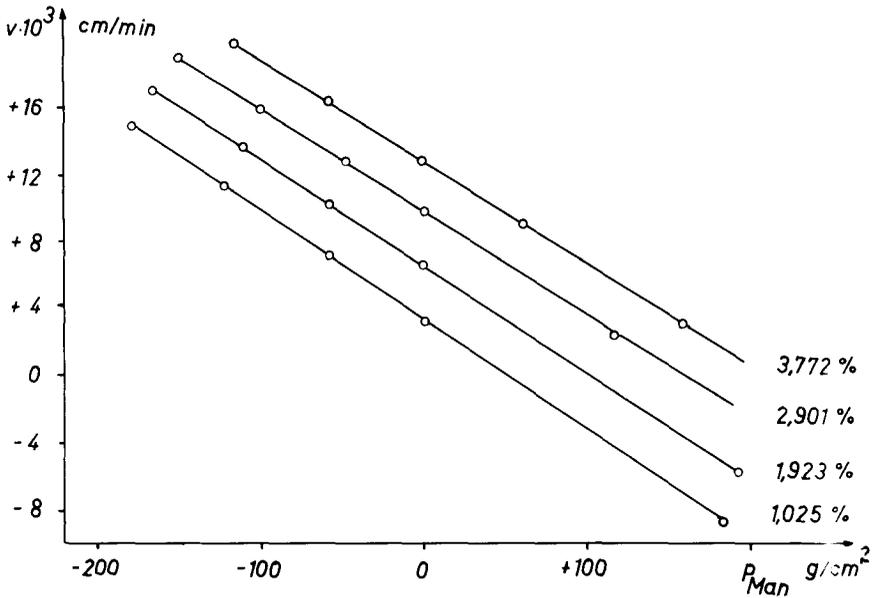


Abb. 2 Abhängigkeit der Durchströmgeschwindigkeit v vom angelegten Fremd-
druck p_{Man} beim Poly- α -methylstyrol PMS 2 in Butanon bei 25°C bei
verschiedenen Konzentrationen

2.6.2 Charakterisierung des Messsystemes

2.6.2.1 Messungen mit Glasosmometern

Die komplett verschmolzenen Glasosmometer stellen in bezug auf Dichtigkeit überhaupt keine Probleme. Es können aber Fehler durch Verdunsten von Lösungsmittel in den Kapillaren auftreten, wenn man mit sehr flüchtigen Lösungsmitteln oder mit den hier verwendeten sehr undurchlässigen Membranen arbeitet. Da aber eine einzelne dynamische Messung höchstens 2 - 3 Stunden beanspruchte, kann der Verdunstungseffekt jedoch vernachlässigt werden.

Eine weitere Fehlerquelle ist der Nachlauf-Fehler, da nur sehr kleine Steig-
höhendifferenz-Änderungen beobachtet wurden (Größenordnung 10^{-2} cm). Daher

musste bei dynamischen Messungen der Nachlauf unbedingt ausgeschaltet werden. Dazu wurde nach dem Füllen der beiden Kammern die an der Kapillarwand haftende Flüssigkeitsschicht dreimal mittels kleinen Wattepfropfen, die an einem langen Stahldraht befestigt waren, abgetupft. Ueber die Konstanz der Flüssigkeitsbilanz konnte die Beendigung des Nachlaufs und auch eventuelle Temperaturschwankungen kontrolliert werden. Um kleine Temperaturänderungen auszuschalten, wurden die Osmometer noch zusätzlich in Glasküvetten gefüllt mit Wasser gestellt. Balloneffekte waren bei den relativ dicken Glasmembranen nicht zu erwarten. Eine ausführliche Charakterisierung der Glasmembran ist in Kapitel (3.2) enthalten. Probleme wie Adsorption und Absorption von Gelöstem in der Membran werden in Kapitel (3.4.3) behandelt.

2.6.2.2 Messungen mit Metall-Osmometern

Bei den Versuchen mit den in Kapitel (3.4.1 und 3.4.2.1) verwendeten Zweikammer-Osmometern mit Cellophan-600-Membran wurde die Konstanz der Flüssigkeitsbilanz zur Ueberprüfung der Dichtigkeit herangezogen. Der Durchtritt von Küvetten-Flüssigkeit durch den als Dichtung wirkenden Teil der Membran kann vernachlässigt werden. Die in gleichen Zeiten ausströmenden Mengen verhalten sich wie die mittleren Quadrate der Verschiebung, also bei den Metall-Osmometern mit einem Abstand Innenraum/Aussenraum von 5 mm und einer Membrandicke von 0,05 mm wie $1:10^4$.

Um die Verdunstung in den Kapillaren während der Messdauer, die ungefähr 1 Woche betrug, so klein wie möglich zu halten, stellte man die Osmometer in Küvetten mit dem gleichen Lösungsmittel, wie das für die Messung verwendete. Auf diese Weise standen die Kapillaren mit der Küvettenflüssigkeit über den Gasraum in Verbindung. Der Nachlauf wurde auf gleiche Weise wie im vorherigen Kapitel entfernt.

Obwohl die Cellophan-600-Folie nach Elias, Ritscher und Patat (25) nur geringe Balloneffekte aufweist, sind Ueberdruckmessungen wegen der starken Beanspruchung der Membran nicht möglich. Nach Elias (26) können jedoch dynamische Messungen ohne Ueberdruck ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden. Die dazu notwendigen Lösungsmitteldurchlässigkeiten wurden nach der in Kapitel (3.3) beschriebenen Methode bestimmt. Adsorption an und Absorption in der Membran können bei dem gemessenen niederen Molekulargewicht und dem dünnen Cellophan 600 vernachlässigt werden, da vorbeladene Membranen verwendet wurden.

2.6.3 Experimentelle Messanordnung

2.6.3.1 Glasmometer

Die Vorbereitung der Glasmometer für osmotische Messungen geschah im Prinzip gleich wie bei den in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Durchlässigkeitsmessungen. Nachdem die Innen- und Aussenzelle mehrmals mit dem betreffenden Lösungsmittel gespült worden waren, wurden beide Kammern aufgefüllt und für 24 Stunden die Flüssigkeit bei einem Druck von ca. 200 g/cm^2 durchgedrückt. Anschliessend wurde das Osmometer leergesogen und in der Innenzelle mit Lösung bekannter Konzentration und in der Aussenzelle mit reinem Lösungsmittel gefüllt. Bei der ersten Messung einer Konzentrationsreihe liess man das Osmometer für zwei Stunden stehen, da die Zeit bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes der Makromoleküle an der Membran nach (27) ungefähr eine Stunde beträgt. Anschliessend wurde das Osmometer leergesogen, neu gefüllt und für 30 Minuten thermostatiert. Während dem Thermostatieren wurde gleichzeitig der für die dynamische Messung notwendige Fremddruck angelegt und nach Erreichung der Temperaturkonstanz mit dem Messen der Steighöhendifferenzen begonnen. Die für die Bestimmung des osmotischen Druckes nach Gleichung (17) notwendige Einströmgeschwindigkeit v des Lösungsmittels in die Lösungszelle wurde aus der zeitlichen Änderung der Steighöhendifferenz ausgerechnet. Den angelegten Fremddruck p_{Man} korrigierte man um den Betrag der auftretenden Steighöhendifferenz. Je nach der Viskosität des Lösungsmittels und dem Molekulargewicht des Polymeren dauerte eine Messung für 10 - 12 Geschwindigkeitsbestimmung 1 - 2 Stunden. Mit einer Füllung konnten meistens unter zwei verschiedenen Drucken gemessen werden, ohne dass falsche Werte auftraten. Nach Beendigung des Versuches entleerte man das Osmometer und liess es gefüllt mit Lösungsmittel über Nacht stehen. Auf diese Weise konnte eine zu starke Verstopfung der Membran mit Polymeren vermieden werden. Bei Wechsel des Lösungsmittels wurde die Innenzelle zuerst gut mit Lösungsmittel gespült und nachher am Vakuum trockengesogen. Anschliessend spülte man mehrmals mit dem neuen Lösungsmittel und drückte dieses für 24 Stunden durch die Membran, bevor mit neuen Messungen begonnen wurde.

2. 6. 3. 2 Metall-Osmometer

Da die Messungen mit den Metall-Osmometern ohne Fremddruck ausgeführt wurden (Kapitel 3. 4. 2), musste zuerst die Eichkonstante K_E für die Lösungsmitteldurchlässigkeit gemessen werden. Anschliessend wurde eine Halbzelle leergesogen, zweimal mit je 5 ml Lösung für die kleinen und 30 ml für das grosse Osmometer gespült, und dann Lösung bekannter Konzentration eingefüllt. Nach zwei Stunden zur Erreichung des Adsorptions-Gleichgewichtes wurde neue Lösung und Lösungsmittel eingefüllt und das Osmometer für 30 Minuten thermostatiert. Je nach der Versuchsanordnung setzte man gleichzeitig den Rührkern in einer der Halbzellen in Betrieb und begann mit der Messung der zeitlichen Steighöhenänderung. Nach Beendigung des Versuches wurden beide Halbzellen zweimal mit 5 resp. 30 ml Lösung oder Lösungsmittel gespült, neu eingefüllt und eine weitere Messung begonnen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakterisierung der Modell-Substanzen

3.1.1 Molekulargewichte

Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Molekulargewichte für die Polyäthylenglykole sind sich in Tabelle 10 gegenübergestellt. Die Methoden, die das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes exakt oder angenähert ergeben (Lichtstreuung, Archibald-Verfahren, kombinierte Sedimentations- und Diffusions-Messungen), stimmen mit ihren Werten untereinander gut überein. Wie das Verhältnis von Gewichtsmittel und Zahlenmittel des Molekulargewichtes zeigt, ist die Molekulargewichtsverteilung der Substanzen schmal, so dass sie sich als Testsubstanzen für osmotische Messungen gut eignen. Das gleiche gilt auch für die in Tabelle 11 zusammengefassten Werte der beiden Poly- α -methylstyrol-Proben.

Tab. 10 Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmungen an Polyäthylenglykolen

Methode	Lösungsmittel	H 2000	AG 4000	H 6000	AG 29000	W 182
Lichtstreuung	Methanol		4300*	7700*	31000*	48500*
	Acetonitril	3790 \pm 40				
Archibald Sed. Gl. Sed. +Diff.	Wasser			7200*	34000*	
	Wasser				30300*	
	Wasser			6450	32000*	
Endgruppen		2590*	3900-4800*	6410*		
Thermoelekt. Osmometer	Benzol	2560 \pm 60		7160 \pm 310		
	Methanol	2700 \pm 50	3120	6800 \pm 230		
	DMF	2470 \pm 140				
Osmose Cell. 600	DMF			7600*	22500*	43700*

DMF = NN'-Dimethylformamid

* Messungen von H.-G. Elias (28)

Tab. 11 Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmungen an Poly- α -methylstyrolen

Methode	Lösungsmittel	PMS 2	PMS 6
Sed. geschwindigkeit	Cyclohexan	1360 \pm 10	6420 \pm 100
Sed. gleichgewicht	Toluol	1450 \pm 10	6760 \pm 42
Lichtstreuung	Toluol	1454 \pm 28	-
Thermoelekt. Osmometer	Benzol	1310 \pm 50	5650 \pm 110

3. 1. 2 Virialkoeffizienten

Zur Beurteilung der osmotischen Messungen ist es wichtig, die 2. Virialkoeffizienten *B für alle Systeme Polymer / Lösungsmittel zu kennen.

Nach Boyer und Simha (29) ergibt sich für die Beziehung zwischen $[\eta]$ und *B bei Ellipsoiden mit einem Achsenverhältnis von 20 : 10

$$(24) \quad *B = \frac{0,68 [\eta] RT}{M_v}$$

G. V. Schulz (30) hingegen gibt für statistische Knäuel an:

$$(25) \quad *B = \frac{1,19 RT N_L}{\emptyset} \cdot \frac{[\eta]_{\ominus}}{M_v} \left[\left(\frac{[\eta]}{[\eta]_{\ominus}} \right)^{2/3} - 1 \right] ; \emptyset = 1,8 \cdot 10^{23}$$

Da die Polyäthylenglykole eine enge Molekulargewichtsverteilung besitzen, kann bei ihnen das Viskositätsmittel des Molekulargewichtes gleich dem Gewichtsmittel gesetzt werden. Durch Einsetzen der verschiedenen Viskositätsmittel M_v in die Funktion

$$(26) \quad [\eta] / M_v^{0,5} = K_{\ominus} + \beta \cdot M_v^{0,5}$$

kann K_{\ominus} als Achsenabschnitt bestimmt werden. Mit Hilfe der Gleichung

$$(27) \quad [\eta]_{\ominus} = K_{\ominus} \cdot M_v^{0,5}$$

kann dann der für die Bestimmung von *B nach Gleichung (25) notwendige $[\eta]_{\ominus}$ - Wert für jedes Lösungsmittel/Polymer-System berechnet werden.

In Tab. 12 sind die verschiedenen Viskositäts-Werte und die daraus nach Gleichung (24) resp. Gleichung (25) berechneten 2. Virialkoeffizienten für Polyäthylenglykol H 2000 zusammengefasst. In Tab. 13 befinden sich die analogen Werte für PAG H 6000. Die für die Auswertung von Gl. (26) erforderlichen Daten wurden einer Arbeit von H. -G. Elias (57) entnommen.

Tab. 12 Berechnung der 2. Virialkoeffizienten für PAG H 2000 (25°C)

Lösungsmittel	[η] ml/g	[η] $_{\ominus}$ ml/g	K $_{\ominus}$ ml/g	*B Atm. ml ² . g ⁻²				
				Gl. 24	Gl. 25	LS	Th. Osm.	
Methylacetat	10,10	7,03	0,142	69	76	91	85	
Methanol	9,30	6,93	0,140	63	60			
Benzol	11,15	6,93	0,140	76	103			-49
DMF	11,50	6,98	0,141	78	110			63
Wasser	12,10	6,93	0,140	82	124			
CCl ₄	7,50	?	?	51	?			
Dioxan	11,05	6,93	0,140	75	101			
Nitrobenzol	11,40	6,93	0,140	77	109			
Benzylalkohol	13,50	5,64	0,114	92	251			

Tab. 13 Berechnung der 2. Virialkoeffizienten für PAG H 6000 (25°C)

Lösungsmittel	$[\eta]$	$[\eta]_{\ominus}$	K_{\ominus}	*B Atm. ml ² . g ⁻²			
	ml/g	ml/g	ml/g	Gl. 24	Gl. 25	LS	Th. Osm.
Methylacetat	16,30	12,26	0,142	36	34		
Methanol	13,30	12,08	0,140	30	11	40	90
Benzol	17,30	12,08	0,140	39	43		77
DMF	17,65	12,17	0,141	39	45		
Wasser	18,47	12,08	0,140	41	52		
CCl ₄	15,20	?	?	34	?		
Dioxan	17,43	12,08	0,140	39	44		
Nitrobenzol	18,10	12,08	0,140	40	49		
Benzylalkohol	22,25	9,84	0,114	50	93		

Für die Poly- α -methylstyrole wurde aus den Messungen von McCormick (16) mit den Gewichts- und Zahlenmitteln der Molekulargewichte und $\partial = 0,73$ der Staudinger-Index-Gewichtsmittelbeziehung in Toluol nach der Gleichung

$$(28) \quad \frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_w} = \frac{1 - \partial}{2} + \frac{1 + \partial}{2} \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right)$$

die entsprechenden Viskositätsmittel \bar{M}_v ausgerechnet. Daraus wurde graphisch nach Gleichung (26) K_{\ominus} für Poly- α -methylstyrole zu 0,0767 ml/g bestimmt. Nach Gleichung (27) kann dann aus K_{\ominus} und \bar{M}_v $[\eta]_{\ominus}$ für beide Polymere berechnet werden. Man erhielt für PMS 2 einen $[\eta]_{\ominus}$ -Wert von 2,95 ml/g und für PMS 6 einen solchen von 6,17 ml/g.

In Tab. 14 sind die nach den Gleichungen (24) und (25) berechneten 2. Virialkoeffizienten zusammengestellt.

Tab. 14 Berechnung der 2. Virialkoeffizienten für PMS 2 und PMS 6 (25°C)

Lösungsmittel	PMS 2			PMS 6		
	[η] ml/g	*B Atm. ml ² .g ⁻²		[η] ml/g	*B Atm. ml ² .g ⁻²	
		Gl. 24	Gl. 25		Gl. 24	Gl. 25
Butanon	3,63	41	29	6,20	16	0,3
Benzol	3,98	45	43	8,55	22	23
DMF	3,55	40	26	6,33	16	2
Dioxan	4,38	49	59	8,80	23	25
Nitrobenzol	4,00	45	44	7,85	20	16

3.2 Charakterisierung der Glasmembran

3.2.1 Allgemeines

Die Membranen aus porösem Vycor-Glas der in Kapitel (2.4.1) beschriebenen Glasosmometer werden durch Zusammenschmelzen von Siliciumoxyd, Dinatriumoxyd und Dibortrioxyd hergestellt. Das erhaltene Vorprodukt wird ausgelaugt, so dass schliesslich ein poröses Glas aus ca. 96 % SiO₂ erhalten wird (31, 32).

Die Membranen sind wegen ihrer chemischen Zusammensetzung gegen aggressive Lösungsmittel und Einwirkung höherer Temperatur beständig, wodurch beispielsweise erstmals osmotische Messungen an Nylon 66 in Ameisensäure und m-Kresol (33) möglich wurden. Da die starren Glasmembranen ausserdem Balloneffekte verhindern, erlauben sie die Entwicklung und Prüfung dynamischer osmotischer Methoden (34), was ebenfalls aus rein praktischen Gründen, aber auch wegen des sogenannten Staverman-Effektes wichtig ist.

Ueber die Struktur der Membran ist relativ wenig bekannt. Einerseits wurde aus Messungen der Lösungsmitteldurchlässigkeit (Wasser, Aceton) unter Annahme eines rein viskosen Fliessens eine spezifische Oberfläche von 560 m²/ml und ein Porendurchmesser von 29 Å berechnet (31). Aus der Permeabilität der Membran gegenüber trockener Luft ergab sich dagegen unter der Annahme eines diffusen Fliessens und der Gültigkeit der Knudsen-Gleichung eine spezifische Oberfläche von 1770 m²/ml und ein Porendurchmesser von 11 Å (35). Weitere Diffusionsmes-

sungen unter Berücksichtigung der Knudsen-Gleichung ergaben für die spezifische Oberfläche Werte von $258 \text{ m}^2/\text{ml}$ und einen Porendurchmesser von $56 \pm 4 \text{ \AA}$ (36, 37, 38). Die Porosität (Einheitsleervolumen pro Einheitsvolumen) wies nach Messungen mit einem Quecksilber- Porosimeter einen Wert von 0,32 auf (35). Adsorptionsmessungen mit Stickstoff nach der BET-Methode ergaben eine spezifische Oberfläche von $342 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ (35) resp. $258 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ (37, 38) und einen Porendurchmesser von 55 \AA (35) resp. 56 \AA (37, 38). Aus den Werten von (38) wurde von de Boer (39) die Existenz von nicht uniformen Poren abgeleitet und ein Modell aus zylindrischen Poren mit globularen Erweiterungen vorgeschlagen.

Um zu prüfen, ob die von (31, 35) ausgemessenen Glasmembranen den unseren entsprechen, wurde eine Mehrschichten-Adsorption von Gasen nach der BET-Methode durchgeführt. Ferner wurde die Lösungsmittel-Durchlässigkeit, die Lösungsmittel-Aufnahme und Elektronenmikroskopie-Aufnahmen untersucht.

3.2.2 BET-Messungen

Die Messungen der Stickstoff-Adsorption nach der BET-Methode (40) wurden freundlicherweise von Herrn Dr. B. Böhlen, Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie der ETH, mit einer dort entwickelten Apparatur (41) ausgeführt.

Aus den Adsorptions-Messungen ergab sich ein spezifisches Porenvolumen von $0,209 \text{ ml/g}$, eine spezifische Oberfläche von $150 \text{ m}^2/\text{g} = 322 \text{ m}^2/\text{ml}$ und ein Zahlenmittel des Porendurchmessers von 56 \AA . Die Werte stimmen ausgezeichnet mit denen von Schwartz (35) überein, der eine spezifische innere Oberfläche von $342 \text{ m}^2/\text{ml}$ und ein Zahlenmittel des Porendurchmessers von 55 \AA fand. In seiner inneren Struktur entspricht das poröse Vycor-Glas demnach etwa einem mittelporigen Silicagel. Die relativ eng beieinander liegenden Werte für die Porendurchmesser zeigen weiterhin, dass die Verteilungskurve der Porendurchmesser vergleichsweise eng sein muss. Dieser Befund ist für die praktische Osmometrie von ziemlicher Bedeutung, da demnach eine recht scharfe obere Durchlässigkeitsgrenze für Moleküle einer polymerhomologen Reihe existieren sollte.

3.2.3 Lösungsmittel-Aufnahme

Ein weiterer Hinweis über die Feinstruktur der Membranen lässt sich durch kombinierte Messungen der Durchlässigkeit und der Flüssigkeitsaufnahme nach der Methode von Guéroul (42) gewinnen. Hierbei wird angenommen, dass die verfügbare Porenfläche Πr^2 einen Bruchteil ν der Gesamtläche F der Membran be trägt:

$$(29) \quad \Pi r^2 = \nu \cdot F$$

Durch Kombination der Poiseuille'schen Viskositätsgleichung mit der Gleichung für die Durchlässigkeit von Membranen gegenüber Lösungsmitteln (32) kann dann unter der Annahme gerader, zylindrischer Poren (43) über

$$(30) \quad r = (8K_D/\nu)^{0,5}$$

der Porenradius r berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 zusammengestellt. Der Ausnutzungsgrad wurde dabei aus 6 - 8 Messungen an trockenen und mit Lösungsmittel inhibierten Membranen über deren Gewicht g

$$(31) \quad \nu = (g_{\text{nass}} - g_{\text{trocken}}) / g_{\text{nass}}$$

bestimmt, wobei der mittlere Fehler der Einzelmessung im Mittel 0,10 % betrug.

Tab. 15 Berechnung der Porenradien aus Durchlässigkeit und Flüssigkeitsaufnahme

Lösungsmittel	$\nu \cdot 10^2$	$K_D \cdot 10^{16}$ cm ²	r Å
Wasser	5,840±0,0080	10,49	37,9
Benzol	4,698±0,0028	7,36	35,4
Methanol	4,360±0,0045	7,31	36,6
n-Heptan	3,665±0,0036	8,55	43,2
			<hr/> 38,3±1,6

Aus Tabelle 15 geht hervor, dass der nach dieser Methode berechnete mittlere Porenradius bei $38,3 \overset{\circ}{\text{Å}}$ liegt. Er ist somit beträchtlich höher, als der sich aus den BET-Messungen ergebende Radius von $28 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

3.2.4 Lösungsmittel-Durchlässigkeit

Eine Aussage über die Größenordnung der Porendurchmesser der Glasmembranen kann auch aus der Abhängigkeit der Lösungsmittel-Durchlässigkeit vom Moleküldurchmesser gemacht werden. In Tabelle 19 sind die Durchlässigkeiten der Glasmembran (G-Wert) zusammen mit den gaskinetischen Durchmessern für einige Lösungsmittel (44) zusammengestellt. Beim Auftragen der Durchlässigkeiten als Funktion der reziproken Lösungsmittel-Durchmesser (Abbildung 3) kann ein Durchmesser extrapoliert werden, bei dem die Membran undurchlässig wird (G-Wert = 0). Aus Abbildung 3 geht hervor, dass dieser kritische gaskinetische Moleküldurchmesser bei ca. $9 - 12 \overset{\circ}{\text{Å}}$ liegt. Die Membran sollte also nach diesem Gesichtspunkt Porenradien von ca. $5 - 6 \overset{\circ}{\text{Å}}$ besitzen.

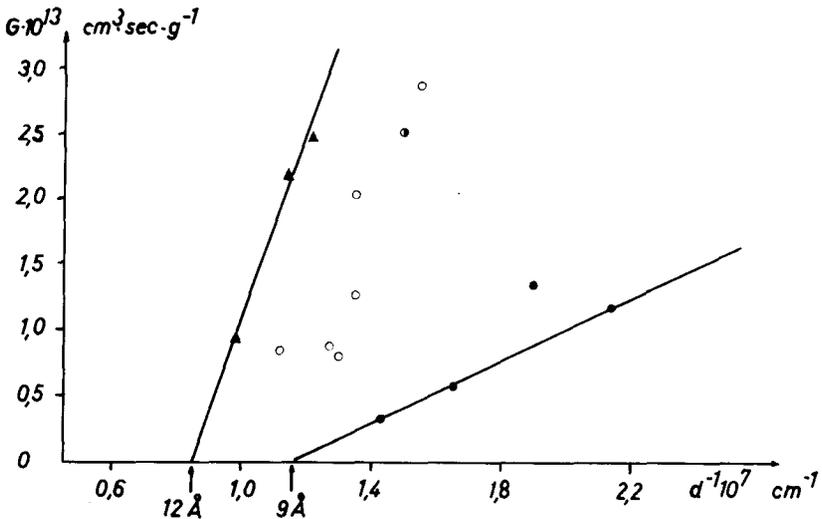


Abb. 3 Bestimmung des optimalen Porendurchmessers d (vgl. Text)

3.2.5 Elektronenmikroskopie

Es wurde weiterhin versucht, die Aussagen dieser indirekten Methoden durch direkte elektronenmikroskopische Beobachtungen zu bestätigen. Aus Messungen mit einem Siemens-Elektronenmikroskop Modell Elmiskop I (Auflösungsgrenze ca. $20 \overset{\circ}{\text{Å}}$) konnte allerdings bei Aufnahmen der Membran-Oberfläche und an frischen Bruchflächen nur eine sehr stark zerklüftete Struktur erkannt werden. Auch im Innern der Membran durch die Diffusionstechnik niedergeschlagenes Bariumsulfat oder Diuranylcyanoferat brachte keine merkliche Steigerung des Auflösungsvermögens.

Bessere Aufnahmen konnten jedoch mit dem Elektronenmikroskop 6 A der Japan Electronic Optics Laboratory (Auflösungsgrenze $5 \overset{\circ}{\text{Å}}$) erhalten werden. Aufnahmen der Membranoberfläche mit diesem Apparat ergaben sehr charakteristische Bilder wie aus Abbildung 4 ersichtlich ist. Da es sich um das Negativ einer photographischen Aufnahme handelt, sind alle Schatten dunkel und die Objekte weiss. Die Präparierung der Membranoberfläche erfolgte nach dem Zweistufenverfahren. Vom Objekt wurde zuerst mittels einem Polymeren ein negativer Abdruck genommen. Ein weiterer positiver Abdruck dieses ersten Negativ-Abdruckes wurde dann für die Elektronenmikroskop-Aufnahmen verwendet, wie aus Abbildung 5 ersichtlich ist.

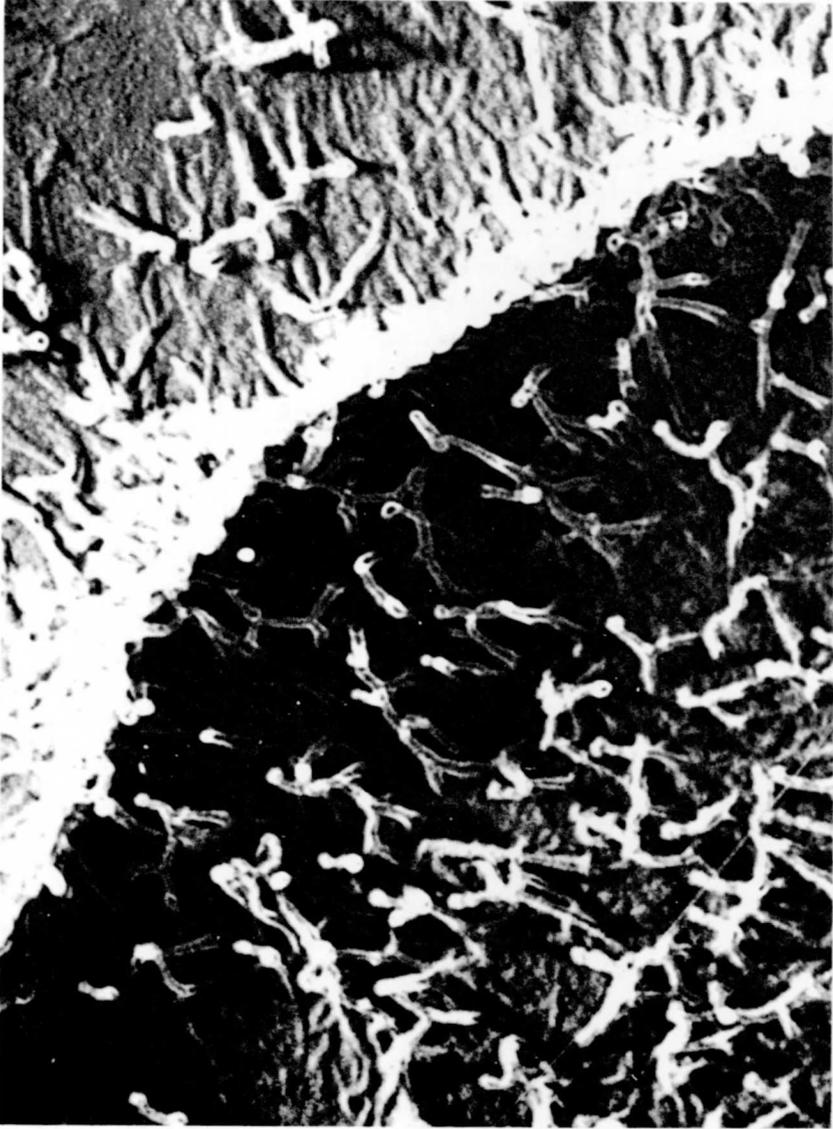


Abb. 4 Elektronenmikroskopische Aufnahme der Membranoberfläche (vgl. Text)
Vergrößerung (10⁴000x12)

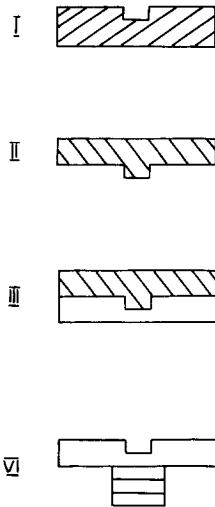


Abb. 5 Präparationstechnik für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen: I = Objekt, II = erste Stufe: negativer Abdruck, III = zweite Stufe: positiver Abdruck, IV = positiver Abdruck auf Objektträger

In Tabelle 16 sind nochmals alle verfügbaren Daten über die Vycor-Glasmembran zusammengefasst.

Tab. 16 Strukturdaten der Vycor-Glasmembran nach Literaturdaten und eigenen Messungen

Methode	Porenradius $\overset{0}{\underset{\text{Å}}{\text{A}}}$	Spez. Oberfläche m^2/ml	Porendichte $10^{-9}/\text{cm}^2$
Lösungsmittelaufnahme unter Annahme zylindrischer Poren	38		
Stickstoff-Adsorption (BET-Verfahren)	28, 27,5 (35)	322, 342 (35)	1340 (35)
Zahlenmittel	28	258	(37, 38)
häufigster Wert	27		
Viskoses Fließen versch. Lösungsmittel	4,5 - 6		
Wasser, Aceton	15 (31)	560 (31)	4500 (31)
Diffuses Fließen	5,5 (35)		
	28±2 (36, 37)		
Elektronenmikroskopie	8,5 - 15		

Auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme 4 erkennt man einige wenige Anordnungen, die besonders dicht von spaghettiartigen Gebilden besetzt sind. Ein grosser Teil dieser "Spaghetti" befindet sich zwischen den "Kanälen". Der Lösungsmitteltransport muss in irgendeiner Weise mit diesen "Spaghetti" verknüpft sein. Der Anteil der Spaghetti-Strukturen an der Gesamtoberfläche ist nur gering, sodass der aus der Lösungsmittelaufnahme ermittelte geringe Ausnutzungsgrad ν von 3,7 - 5,8 % des gesamten Membranvolumens (vgl. Tab. 15) unmittelbar bestätigt wird.

Da die Aufnahmen mit einem Zweistufen-Abdruckverfahren gewonnen wurden, erscheinen die positiven Polymerabdrucke der Membranporen in Abbildung 4 als weisse "Spaghetti". Bei genauer Betrachtung erkennt man bei den senkrecht zur Bildebene stehenden "Spaghetti" im Innern je einen schwarzen Punkt. Entsprechend ist bei horizontal liegenden und folglich angeschnittenen Spaghetti im Innern eine schwarze Linie zu erkennen. Diese schwarzen Gebilde entsprechen den effektiven Poren. Aus einer 120'000-fachen Vergrösserung lässt sich ein Porendurchmesser von 17 - 30 Å ausrechnen.

Viele der Poren scheinen an einem Ende verschlossene Säcke darzustellen. Somit wird der hohe Wert des Porendurchmessers von 76 Å verständlich, der durch Lösungsmittelaufnahme ermittelt wurde. Bei diesem Verfahren wird einmal die gesamte innere Oberfläche bestimmt und ferner mit der nicht zutreffenden Annahme gearbeitet, dass die Poren gerade Zylinder darstellen. Beide Annahmen führen aber zu zu grossen Porenradien.

Auch das BET-Verfahren erfasst die gesamte innere Oberfläche, muss also zu hohe mittlere Porenradien liefern. Die Aussage dieser Methode, dass die Verteilung der Porenradien verhältnismässig eng sein muss, wird durch die elektronenmikroskopische Aufnahme bestätigt. Allerdings darf aus der guten Uebereinstimmung von Zahlenmittel der Porendurchmesser (56 Å) und häufigsten Porendurchmesser (54 Å) nicht geschlossen werden, dass die Porenweiten praktisch einheitlich sind, da selbst bei Normalverteilung beide Werte vergleichsmässig eng beieinander liegen.

Für osmotische Messungen ist aber gerade derjenige Porendurchmesser interessant, der grössere Moleküle gerade noch durchtreten lässt. Ein solcher Porendurchmesser lässt sich aus den Lösungsmitteldurchlässigkeiten abschätzen. Trägt man nämlich die Durchlässigkeit G gegen den reziproken Wirkdurchmesser d der Lösungsmittelmoleküle auf ($d = 2\delta$), so erhält man ein Diagramm, in dem die Messpunkte durch zwei begrenzende Geraden eingeschlossen werden (Abbildung 3).

Die eine dieser Geraden wird durch die Messwerte an n-Alkanen, die andere durch die Daten der hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmittel gebildet. Dazwischen liegen die Messwerte für kompakte apolare und polare Lösungsmittel. Aus der Extrapolation der Durchlässigkeiten auf $G \rightarrow 0$ lassen sich Porenradien von 4,5 - 6 Å abschätzen, was gut mit dem aus dem diffusen Fließen erhaltenen Wert von 5,5 (35) übereinstimmt. In die gleiche Größenordnung fällt der aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen abschätzbare Wert von 8,5 Å.

3.3 Lösungsmittel-Durchlässigkeit der Glasmembranen

3.3.1 Allgemeines

Die Bestimmung der Lösungsmitteldurchlässigkeit einer Membran kann gut zur Entdeckung von Unstimmigkeiten im Messsystem selber verwendet werden. Sie gibt auch Hinweise, wie sich ein bestimmtes Lösungsmittel an einer Membran verhält, was besonders für osmotische Messungen wichtig ist. Die Durchlässigkeitsbestimmung kann mit oder ohne Fremddruck ausgeführt werden, wobei für die relativ dicken und wenig durchlässigen Vycor-Glasmembranen nur der erste Fall in Frage kommt.

Nach W. Kuhn (45) kann die Durchlässigkeit einer Membran durch den sogenannten G-Wert charakterisiert werden

$$(32) \quad G = *P \cdot \frac{2,303 \cdot l_m \cdot \Pi \cdot r^2}{60 \cdot g \cdot F \cdot \varrho_{LM}} \quad \text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{g}^{-1}$$

In Gleichung (32) bedeuten r den Kapillarradius (cm), l_m die Dicke der Membran (cm), g die Erdbeschleunigung (981 cm/sec^2), F die Fläche der Membran (cm^2), und ϱ_{LM} die Dichte des Lösungsmittels (g/cm^3). Der Faktor 60 dient zum Umrechnen von min auf sec.

Der Durchlässigkeitswert $*P$ kann bei Messungen unter einem Fremddruck p_{Man} nach der folgenden Formel berechnet werden

$$(33) \quad *P = \frac{(d \Delta h / dt) \cdot \varrho_{LM}}{2,303 \cdot p_{Man}} \quad \text{min}^{-1}$$

Zur Berechnung des osmotischen Druckes aus der Einströmgeschwindigkeit v_E des Lösungsmittels in die Lösung wird mit Vorteil eine Eichkonstante K_E bestimmt, die sich als Quotient aus Ueberdruck p_{Man} und Einströmgeschwindigkeit v_E berechnen lässt. Es gilt daher

$$(34) \quad K_E = \frac{p_{Man}}{v_E} = \frac{\rho_{LM}}{2,303 \cdot \Delta P} \quad \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Aus der Eichkonstanten K_E kann der G-Wert nach

$$(35) \quad G = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot l_m}{60 \cdot g \cdot F} \cdot \frac{1}{K_E} \quad \text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{g}^{-1}$$

berechnet werden, der die Apparatekonstanten eliminiert und die Durchlässigkeit auf die Einheitsfläche und -dicke der Membran normiert. Gleichung (32) wurde bereits 1856 von Darcy (46) aufgestellt und später von verschiedenen Autoren in unterschiedlicher Schreibweise erneut angegeben (43, 45). Möglich, dass dadurch der Zusammenhang übersehen wurde.

Setzt man schliesslich noch voraus, dass die Strömung durch die Membran ein reines Viskositätsfliessen durch echte Poren ist, so kann eine weitere Konstante, der Darcy-Koeffizient K_D (47, 48) definiert werden, der gelegentlich auch hydraulische Leitfähigkeit (49) oder spezifische Durchlässigkeit (50) genannt wurde:

$$(36) \quad K_D = G \cdot \gamma \quad \text{cm}^2$$

3.3.2 Messmethodik

Die Lösungsmittel-Durchlässigkeiten wurden an den in Kapitel (2.4.1) beschriebenen Zweikammer-Ganzglas-Osmometern mit fest eingebauter zylindrischer Glasmembran gemessen.

Zur Reinigung wurde das Membran-Osmometer mit rauchender Salpetersäure vier Tage stehengelassen, dann zwei Tage mit destilliertem Wasser gespült und anschliessend unter einer Infrarotlampe am Hochvakuum getrocknet. Beide Kammern

wurden dann mehrmals mit dem zu messenden Lösungsmittel gespült und dieses anschliessend während 24 Stunden unter einem Ueberdruck von 200 g/cm^2 durch die Membran gepresst. Darauf wurde erneut gespült, gefüllt und das Osmometer vor der Messung ca. zwei Stunden thermostatiert. Die zeitliche Aenderung der Steighöhen der Menisci in den beiden KPG-Kapillaren (2mm Durchmesser) wurde durch Anlegen eines Ueberdruckes p_{Man} an eine der beiden Kapillaren in der Nähe der Steighöhendifferenz Null erzeugt. Die Korrektur für hydrostatische Druckdifferenz der beiden Flüssigkeitssäulen war daher verschwindend gering.

3.3.3 Abhängigkeit der Durchlässigkeit vom Fremddruck

Da nach Gleichung (34) die Einströmgeschwindigkeit v_E proportional dem Fremddruck p_{Man} ist, sollte die Eichkonstante K_E unabhängig vom angelegten Ueberdruck sein. Aus Tabelle 17 geht hervor, dass die Eichkonstante $K_E = p_{\text{Man}}/v_E$ erwartungsgemäss unabhängig von Grösse und Richtung des angelegten Fremddruckes ist. Der Fremddruck p_{Man} wurde beim Anlegen an die innere Kammer als positiv gerechnet; die Geschwindigkeit $v_E = d\Delta h/dt$ ist daher beim Strömen von der äusseren in die innere Kammer als positiv zu rechnen.

Tab. 17 Nachweis der Konstanz von K_E

Lösungsmittel	p_{Man} g/cm ²	$v_E \cdot 10^3$ cm/min	$K_E \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³
Dimethylformamid	- 174,2	- 4,278	4,072
	- 119,6	- 2,878	4,154
	- 81,8	- 1,982	4,129
	+ 81,2	+ 1,960	4,143
	+ 119,8	+ 2,883	4,155
	+ 174,0	+ 4,145	4,157
			<u>4,15 ± 0,013</u>
Benzol	- 119,2	- 8,922	1,336
	- 79,8	- 5,739	1,390
	+ 40,3	+ 3,114	1,294
	+ 79,6	+ 5,917	1,344
	+ 119,0	+ 9,467	1,257
	+ 170,9	+ 13,150	1,299
			<u>1,32 ± 0,016</u>

3.3.4 Abhängigkeit der Durchlässigkeit vom Lösungsmittel

Die mittleren K_E und G-Werte der Glasmembranen bei 25°C für die einzelnen Lösungsmittel sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Da die effektive Membranfläche F wegen der unregelmässigen Gestalt der Membran nicht immer leicht zu ermitteln war, wurde unter der Annahme eines G-Wertes von $G = 0,70 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{g}^{-1}$ für Dimethylformamid bei 25°C (50) für jedes Osmometer über die K_E -Werte eine effektive Fläche errechnet. Testmessungen mit n-Heptan unter Berücksichtigung der so bestimmten effektiven Fläche ergaben eine gute Konstanz der G-Werte (vgl. Tabelle 18).

Tab. 18 K_E - und G-Werte bei verschiedenen Osmometern und Lösungsmitteln

Lösungs- mittel	Werte von $K_E \cdot 10^{-4}$ beim Osmometer Nr.			$(K_E)_i$ Komb. 1/3	$(K_E)_i$ Komb. 1/3 bzw. 3/2*	G · 10 ¹³ beim Osmo- meter Nr.		
	1	2	3			1	2	3
Dimethyl- formamid	4,208±0,0092	2,23 ±0,014	4,14 ±0,017	1,017	1,838	0,700	-	0,700
n-Heptan	1,342±0,0089	0,806±0,0025	1,359±0,00044	0,985	1,663	2,195	1,935	2,133
Benzol	2,36 ±0,024	1,30 ±0,016	-	-	1,815	1,246	1,197	-
Dioxan	6,49 ±0,071	-	6,42 ±0,093	1,011	-	4,538	-	4,512
Cyclohexan	3,38 ±0,092	-	3,24 ±0,111	1,043	-	2,709	-	8,936
Schwefel- kohlenstoff	1,018±0,0058	-	0,99 ±0,010	1,028	-	2,893	-	2,923
Mesitylen	-	1,89 ±0,012	3,363±0,0022	-	1,778*	1,332	-	1,354
Methanol	2,21 ±0,013	-	2,14 ±0,018	1,033	-	1,832	-	1,854
Wasser	2,54 ±0,028	-	2,44 ±0,015	1,041	-	1,159	-	1,189
Benzyl- alkohol	33,2 ±0,56	-	33,1 ±0,53	1,003	-	0,888	-	0,876
Aceton	1,155±0,0061	-	1,096±0,0057	1,053	-	2,483	-	2,537
Aethanol	5,01 ±0,022	-	4,77 ±0,028	1,050	-	5,728	-	5,831
Tetrachlor- kohlenstoff	3,524±0,0059	-	3,39 ±0,016	1,041	-	0,814	-	0,822
Methyl- acetat	1,477±0,0072	-	1,42 ±0,011	1,039	-	1,994	-	2,040
n-Hexan	1,160±0,0034	-	-	-	-	2,472	-	-
n-Nonan	-	-	2,926±0,0056	-	-	-	-	0,950
n-Propanol	-	-	8,32 ±0,028	-	-	-	-	0,334
Nitrobenzol	8,884±0,020	-	8,70 ±0,029	1,021	-	0,323	-	0,343
				1,028	-			
				±0,0061	-			
				(=±0,58%)	-			

Die mittleren G-Werte der Glasmembranen für die einzelnen Lösungsmittel und deren Viskositäten (20) sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit der G-Werte von der reziproken Viskosität der Lösungsmittel. In erster Näherung nimmt die Durchlässigkeit mit abnehmender Viskosität zu. Daraus folgt, dass der Lösungsmitteltransport durch die Glasmembranen überwiegend durch ein viskoses Fließen erfolgen muss. Die Streuung der Messpunkte um diese Gerade ist aber weit grösser als der Fehler bei der Bestimmung der G-Werte, der nach Tabelle 18 durchschnittlich bei ca. $\pm 1\%$ liegt. Die Berechnung der Darcy-Koeffizienten K_D (Spalte 4 der Tab. 19) ergibt entsprechende Streuungen zwischen $4,84 \cdot 10^{-16}$ und $10,49 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Diese Inkonstanz zeigt an, dass die Durchlässigkeiten G ausser von der Viskosität noch von einem anderen Parameter abhängen müssen.

Tab. 19 Durchlässigkeiten G, Viskositäten η und gaskinetische Radien σ verschiedener Lösungsmittel bei 25°C

Lösungsmittel	$G \cdot 10^{13}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{g}^{-1}$	$\eta \cdot 10^2$ $\text{g} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$K_D \cdot 10^{16}$ cm^2	σ Angström
Wasser	1,174	0,894	10,49	2,33
Methanol	1,343	0,545	7,31	2,64
Aethanol	0,578	1,078	6,23	3,03
n-Propanol	0,334	2,004	6,69	3,47
Benzylalkohol	0,088	5,483	4,84	-
n-Hexan	2,472	0,292	7,22	4,11
n-Heptan	2,191	0,390	8,55	3,86
n-Nonan	0,950	0,667	6,34	5,11
Cyclohexan	0,882	0,898	7,92	3,95
Benzol	1,221	0,603	7,36	3,72
Nitrobenzol	0,333	1,789	5,96	-
Mesitylen	0,843	0,702	5,92	4,49
Methylacetat	2,017	0,362	7,30	3,70
Dioxan	0,453	1,189	5,38	-
Aceton	2,510	0,316	5,38	-
Dimethylformamid	0,700	0,804	5,63	-
Tetrachlorkohlenstoff	0,818	0,901	7,37	3,84
Schwefelkohlenstoff	2,908	0,344	9,99	3,23

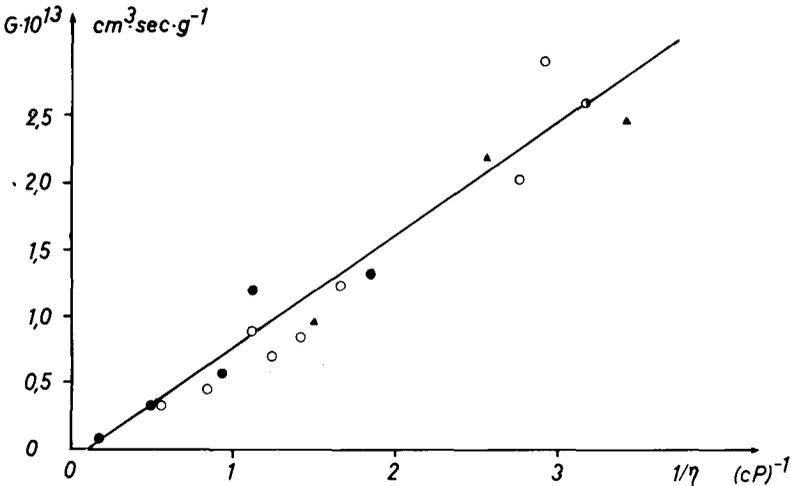


Abb. 6 Beziehung zwischen Durchlässigkeit G und reziproker Viskosität $(1/\eta)$ für n -Alkane (\blacktriangle), hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel (\bullet), Aceton (\circ), und kompakte polare und apolare Lösungsmittel ohne Eigenassoziation (\circ) bei 25°C

Dieser andere Parameter könnte in der Polarität, der Polarisierbarkeit oder dem Raumbedarf der Lösungsmittelmoleküle zu suchen sein. In der Polarität, wenn die Lösungsmittelmoleküle nicht einzeln durch die Membran treten würden, in der Polarisierbarkeit, wenn noch die Wechselwirkung mit dem Membranmaterial zu berücksichtigen wäre und im Raumbedarf, wenn die "Poren" nicht beträchtlich grösser als die Wirkdurchmesser der Lösungsmittelmoleküle sind.

Nach den weiter oben zitierten Messungen verschiedener Autoren soll der Porenradius in der Grössenordnung von $6 - 38 \text{ \AA}$ liegen. Er wäre damit zwar höher als die mit ca. $2 - 5 \text{ \AA}$ anzusetzenden Wirkradien der Lösungsmittelmoleküle (vgl. Tab. 19), aber vermutlich doch nicht gross genug, um einen völlig ungehinderten Durchtritt der Lösungsmittelmoleküle zu erlauben. Nimmt man nun an, dass die Poren so beschaffen sind, dass die Lösungsmittelmoleküle nur einzeln durchtreten

können, dann sollte die Durchlässigkeit ausser von der Viskosität noch vom gaskinetischen Wirkradius der Lösungsmittelmoleküle abhängen. Die gaskinetischen Radien σ bei 25°C sind, soweit bekannt (44) in der letzten Spalte der Tabelle 19 zusammengestellt.

Die Durchlässigkeit sollte naturgemäss mit abnehmendem Volumen der Lösungsmittelmoleküle zunehmen. In Abbildung 7 wurde daher die Durchlässigkeit G als Funktion des Produktes aus reziproker Viskosität und reziprokem Raumbedarf (σ^3) aufgetragen. Mit einer noch zu besprechenden Ausnahme gruppieren sich alle Messwerte eindeutig um drei Geraden und lassen sich somit durch Funktionen des Typs

$$(37) \quad G = [G] + \frac{b}{\sigma^3 \cdot \eta}$$

wiedergeben. Ausser von der Viskosität der Lösungsmittel hängt also die Durchlässigkeit der Glasmembranen tatsächlich noch vom Raumbedarf der Lösungsmittelmoleküle ab.

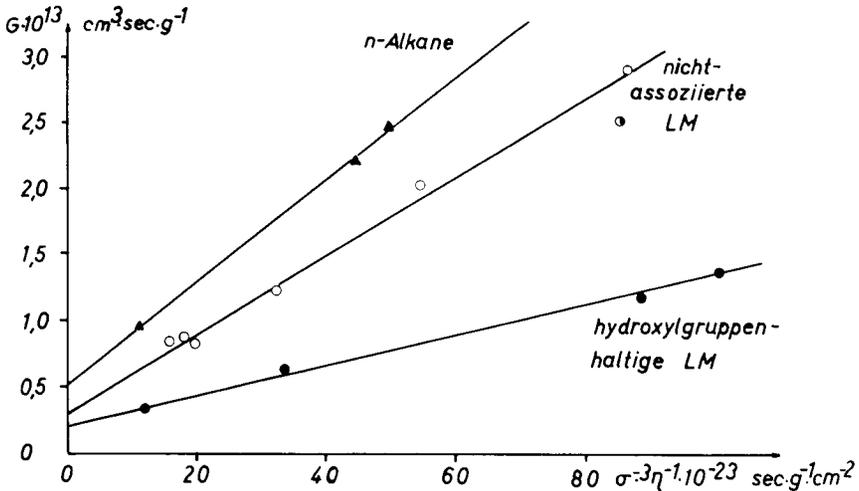


Abb. 7 Abhängigkeit der Durchlässigkeit G von $1/(\sigma^3 \eta)$. σ = gaskinetischer Wirkradius, η = Viskosität

Die vergleichsweise höchsten Durchlässigkeiten weist die Glasmembran für die n-Alkane (n-Hexan, n-Heptan, n-Nonan) auf, während bei gleichem Produkt aus Raumbedarf und Viskosität die hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmittel (Wasser, Methanol, Aethanol und n-Propanol) die niedrigsten G-Werte aufweisen. Eine mittlere Gruppe wird durch die Lösungsmittel Cyclohexan, Benzol, Mesitylen, Methylacetat, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff gebildet. Alle diese Lösungsmittel weisen keine Eigenassoziation auf.

Eine zwischen dieser Gruppe und der Gruppe der hydroxylhaltigen Lösungsmittel gelegene Durchlässigkeit G weist Aceton auf, dessen Neigung zu einer schwachen Eigenassoziation bekannt ist (51).

Die sich aus Gleichung (37) ergebenden Konstanten [G] und b sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Tab. 20 [G]- und b-Werte der verschiedenen Lösungsmittelgruppen

Lösungsmittel-Typ	[G] · 10 ¹⁴ cm ³ · sec · g ⁻¹	b · 10 ³⁸ cm ⁵
hydroxylgruppenhaltige	1,99 ± 0,075	1,13 ± 0,009
nichtassoziierte	3,0 ± 0,25	3,0 ± 0,12
n-Alkane	4,9 ± 0,28	3,89 ± 0,091

Die [G]-Werte geben dabei die Durchlässigkeiten an, die für Lösungsmittelmoleküle mit unendlich hohen Wirkradien und / oder unendlich hoher Viskosität noch erreicht werden können. Beide Aussagen sind unmittelbar molekular verständlich und miteinander verknüpft. Eine unendlich hohe Viskosität bedeutet im Sinne der Platzwechseltheorie, dass die Sprungwahrscheinlichkeit gegen Null strebt, was naturgemäss bei sehr engen "Poren" einer starren Membran (unterhalb der Einfrier- oder Glastemperatur) zu erwarten ist. Gerade für Moleküle mit sehr hohen Wirkradien sind aber die "Poren" relativ gesehen ausserordentlich eng. Die Grössenordnung der [G]-Werte ($2 \cdot 10^{-14}$ bis $5 \cdot 10^{-14}$ cm³ · g · sec⁻¹) bestätigt übrigens die Vorhersage von W. Kuhn (45), dass die Durchlässigkeitsgrenze für Membranen, bei denen das Trennvermögen durch die Porengrösse bedingt wird, bei ungefähr $G = 10^{-13}$ bis 10^{-14} liegt.

Eine Interpretation der b-Werte wie auch der numerischen Grösse der [G]-Werte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel-Typ kann nicht gegeben werden.

3.3.5 Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeit

Um einen weiteren Einblick in den Mechanismus des Lösungsmitteltransportes durch Glasmembranen zu erhalten, wurde die Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeit G untersucht. Tabelle 21 enthält ferner nach Literaturangaben die entsprechenden Viskositäten der Lösungsmittel, wobei teilweise interpoliert wurde.

Tab. 21 Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeiten G und der Viskositäten η

Lösungsmittel	$G \cdot 10^{13}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{g}^{-1}$			$\eta \cdot 10^2$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$		
Wasser	1,174	1,369	1,701	0,894	0,723	0,599
Methanol	1,343	1,607	1,886	0,545	0,487	0,432
Aethanol	0,578	0,727	0,924	1,078	0,907	0,759
n-Propanol	0,334	0,412	0,544	2,004	1,567	1,259
Benzylalkohol	0,088	0,122	0,176	5,480	4,027	3,008
n-Hexan	2,472	2,795	3,157	0,292	0,276	0,257
n-Heptan	2,191	2,366	2,665	0,390	0,357	0,324
n-Nonan	0,950	1,122	1,358	0,667	0,586	0,519
Cyclohexan	0,882	1,021	1,207	0,898	0,759	0,653
Benzol	1,221	1,532	1,794	0,603	0,531	0,468
Tetrachlorkohlenstoff	0,818	0,922	1,155	0,901	0,785	0,692
Methylacetat	2,017	2,257	2,502	0,362	0,335	0,309

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität lässt sich bekanntlich nach Guzman (52) für normale, d. h. nicht assoziierte Flüssigkeiten durch

$$(38) \quad \eta = A \cdot \exp(B/T)$$

wiedergeben. A und B sind dabei Konstanten und T die absolute Temperatur. Nach der Platzwechseltheorie von Eyring (53) kann bei kleiner Schubspannung dieser Gleichungstyp auch durch

$$(39) \quad \eta = (6kT/j_0 l^3) \exp(E_\eta/RT) = A_\eta \exp(E_\eta/RT)$$

interpretiert werden, wobei k die Boltzmann'sche Konstante, j_0 die Sprungzahl (Platzwechsel pro sec), l die mittlere Sprungweglänge und E_η die Aktivierungsenergie sind. Die Gleichungen (38) und (39) können als Näherungsformeln auch bei assoziierten Flüssigkeiten verwendet werden, wenn das Temperaturintervall genügend eng ist.

Da die Durchlässigkeit G reziprok proportional der Viskosität ist, kann deren Temperaturabhängigkeit in analoger Weise durch

$$(40) \quad (1/G) = (1/A_G) \cdot \exp(E_G/RT)$$

beschrieben werden, wobei E_G als Aktivierungsenergie der Durchlässigkeit und A_G als die entsprechende Aktionskonstante bezeichnet werden kann. Die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten der Durchlässigkeit für 35°C sind in Tabelle 22 wiedergegeben und den Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten der Viskosität gegenübergestellt.

Tab. 22 Aktivierungsenergien E_G und E_γ und Aktionskonstanten A_G und A_γ der Lösungsmitteldurchlässigkeit bzw. der Viskosität, bezogen auf 35°C

Lösungsmittel	Aktivierungsenergien		Aktionskonstanten		E_{G-E_γ} kcal/mol	$A_G \cdot A_\gamma \cdot 10^{15}$ cm ²
	E_G kcal/mol	E_γ kcal/mol	$A_G \cdot 10^{11}$ cm ³ · sec · g ⁻¹	$A_\gamma \cdot 10^4$ g · cm ⁻¹ · sec ⁻¹		
Methanol	3,20	2,39	2,87	1,05	0,81	3,01
Wasser	3,47	3,77	3,80	0,16	-0,30	0,61
Aethanol	4,33	3,41	8,24	0,36	0,92	2,97
n-Propanol	4,71	4,39	7,91	0,13	0,32	1,03
Benzyl-alkohol	6,39	5,78	39,06	0,034	0,61	1,33
n-Hexan	2,28	1,41	1,12	2,80	0,87	3,14
n-Heptan	2,30	1,90	0,95	1,54	0,40	1,46
n-Nonan	3,36	2,39	2,61	1,22	0,97	3,18
Methylacetat	2,06	1,54	0,64	2,74	1,07	4,72
Cyclohexan	3,20	3,04	1,83	0,55	0,16	1,01
Tetrachlor-kohlenstoff	3,36	2,46	2,31	1,44	0,90	3,33

Nach Tabelle 22 schwanken die Aktivierungsenergien E_G für die Durchlässigkeit zwischen 2,1 und 6,4 kcal/mol und sind damit in gleicher Größenordnung, aber in der Regel doch eindeutig höher als die Aktivierungsenergien des reinen viskosen Fließens, die zwischen 1,4 und 5,8 kcal/mol schwanken. Lediglich beim Wasser ist die Aktivierungsenergie der Durchlässigkeit geringer als die Aktivierungsenergie der Viskosität. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien wie auch den Aktionskonstanten der Durchlässigkeit der hydroxylgruppenhaltigen gegenüber den nichthydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln scheint aber nicht zu bestehen.

Wie Abbildung 8 zeigt, besteht zwischen der Aktivierungsenergie der Durchlässigkeit E_G und dem reziproken Wert des Produktes aus Raumbedarf und Viskosität ($(\sigma^3 \cdot \eta)^{-1}$) der Lösungsmittel eine eindeutige lineare Beziehung. Im Gegensatz zur Abhängigkeit der Durchlässigkeit G selbst von diesem Parameter lassen sich hier jedoch nur zwei Gruppen von Lösungsmitteln unterscheiden: solche mit und ohne Hydroxylgruppen.

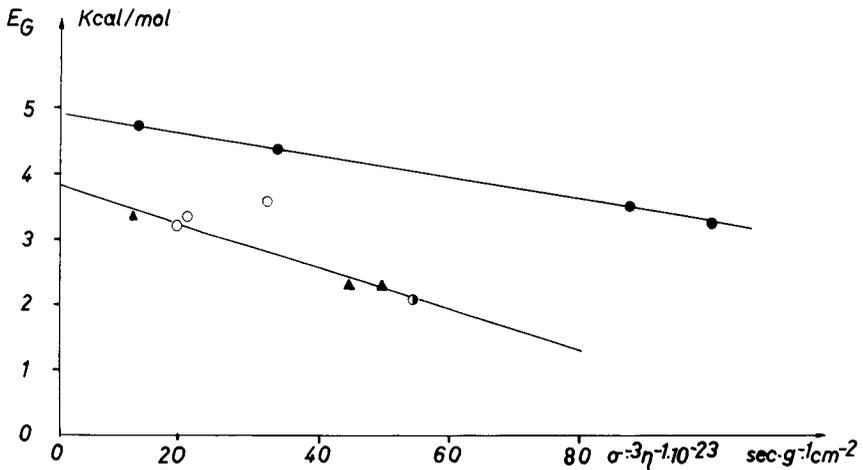


Abb. 8 Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Durchlässigkeit E_G vom Produkt $1/(\sigma^3 \eta)$ für Messungen an hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln (●), n-Alkanen (▲), Aceton (■), und verschiedenen Lösungsmitteln (○). σ = gaskinetischer Wirkradius, η = Viskosität

Aktivierungsenergie E_G und Aktionskonstante A_G der Durchlässigkeit der Glasmembranen sind zweifellos komplexe Grössen, da sie ausser von der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Lösungsmittel noch von der Aenderung der Wechselwirkung der Lösungsmittel mit der Membran abhängen. Obwohl daher a priori kein einfacher Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie E_G und Aktionskonstante A_G zu erwarten ist, besteht nach Abbildung 9 jedoch gleichwohl eine einfache Beziehung zwischen diesen Grössen. Sie lässt sich durch

$$(41) \quad (1/A_G) = (1/A_G^0) \exp (a \cdot E_G)$$

mit den empirischen Konstanten $a = 0,962 \text{ mol/kcal}$ und $A_G^0 = 9,286 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{g}^{-1}$ beschreiben. Ein Einfluss der chemischen Konstitution der Lösungsmittel ist nicht feststellbar.

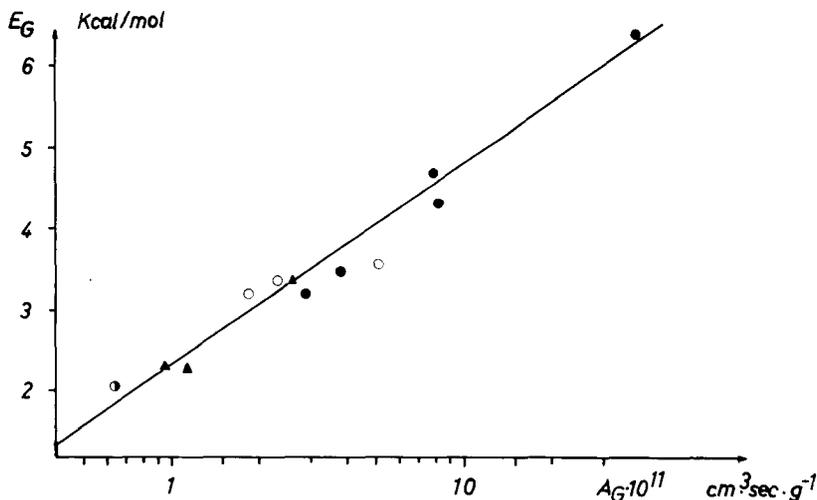


Abb. 9 Beziehung zwischen Aktivierungsenergie E_G und Aktionskonstanten A_G der Durchlässigkeit für n-Alkane (▲), hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel (●), Aceton (◐), und anderen apolaren Lösungsmittel ohne Eigenassoziation (◐)

Eine solche Beziehung zwischen der Aktionskonstanten und der Aktivierungsenergie ist für einzelne Stoffklassen beim viskosen Fliessen schon lange bekannt und kann dort leicht durch die Platzwechseltheorie der Viskosität gedeutet werden. Die Aktivierungsenergie der Viskosität E_{η} gibt die Arbeit an, die gegen die Nachbarmoleküle zu leisten ist, zuzüglich der Arbeit zur Bildung eines entsprechend grossen Loches. Die Aktivierungsenergie des viskosen Fliessens sollte daher mit dem Molekülvolumen zunehmen. Andererseits ist aber nach Gl. (39) die Aktionskonstante reziprok proportional der dritten Potenz der mittleren Sprungweglänge l , die wiederum gleich dem Molvolumen gesetzt werden kann. Je grösser also das Molvolumen, umso kleiner ist die Aktionskonstante, umso grösser ist aber andererseits die Aktivierungsenergie.

Die Durchlässigkeit von Membranen kann ebenfalls durch die Platzwechseltheorie interpretiert werden. Dabei ist jedoch ausser der Temperaturabhängigkeit der Viskosität diejenige der Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Membranmaterial zu berücksichtigen. Den relativen Einfluss der letztgenannten Grösse kann man durch eine Kombination der Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit von Durchlässigkeit und Viskosität erfassen (Gl. (39, 40))

$$(42) \quad \eta \cdot G = K_D = A_{\eta} \cdot G_{\eta} \cdot \exp(-(E_G - E_{\eta})/RT) = A_K \cdot \exp(E_K/RT)$$

Da lineare Beziehungen zwischen den Logarithmen der Aktionskonstanten und den Aktivierungsenergien sowohl für die Viskosität η als auch für die Durchlässigkeit G bestehen, überrascht die entsprechende Beziehung zwischen den Logarithmen der Aktionskonstanten A_K und der Aktivierungsenergie E_K der Darcy-Konstanten nicht. In Abbildung 10 ist diese Beziehung graphisch aufgetragen.

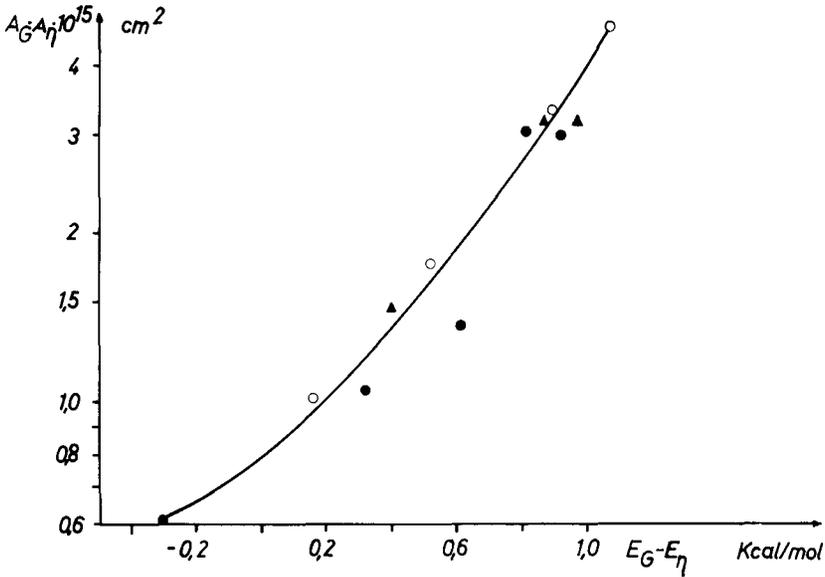


Abb. 10 Beziehung zwischen Aktionskonstanten $A_G A_\eta$ und Aktivierungsenergie $E_G - E_\eta$ des Darcy-Koeffizienten K_D

3.4 Untersuchung messtechnischer Effekte bei osmotischen Messungen

3.4.1 Einfluss des Kammervolumens auf den osmotischen Druck

In der Literatur (54) wird ohne weitere Begründung behauptet, dass ein Osmometer bei sonst gleicher Bauart, insbesondere bei konstantem Kapillardurchmesser, umso schneller sei, je grösser das Verhältnis von Membranoberfläche zu Kammervolumen der Lösung ist. Die hier verwendeten Zweikammer-Metallosmometer besitzen nun gleiche Membranflächen, aber verschiedene Kammervolumina (vgl. Kapitel 2.4.3 und 2.4.4). Es wurde daher geprüft, ob die obengenannte Annahme zutrifft.

Die Testmessungen wurden mit dem Polyäthylenglykol W 182 in Methanol an der gleichen Cellophan 600-Membran bei je senkrecht stehender Membran und der gleichen Ausgangskonzentration durchgeführt. Die Messwerte sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tab. 23 Einfluss der Kammervolumina auf die Einstellgeschwindigkeiten bei praktisch semipermeabler Membran

(PAG W 182 in Methanol an Cellophan 600; $c_o = 0,00494 \text{ g/ml}$; 25°C ;
 $\Delta h_A = 0$)

Grosses Osmometer		Kleines Osmometer	
Δt h	Δh_t cm	Δt h	Δh_t cm
5,1	0,776	8,2	1,033
8,6	1,224	22,4	2,318
25,2	2,575	32,3	2,881
32,9	2,982	47,7	3,391
56,5	3,652	70,3	3,703
80,9	3,811	80,7	3,755
112,5	3,750	95,1	3,767
138,0	3,691	106,2	3,751
160,9	3,574	122,3	3,710
184,7	3,530	166,3	3,538
222,6	3,402	214,4	3,357

Die bei den einzelnen Messzeiten erhaltenen Steighöhendifferenzen Δh_t sind in Abbildung 11 gegen die Zeit t aufgetragen.

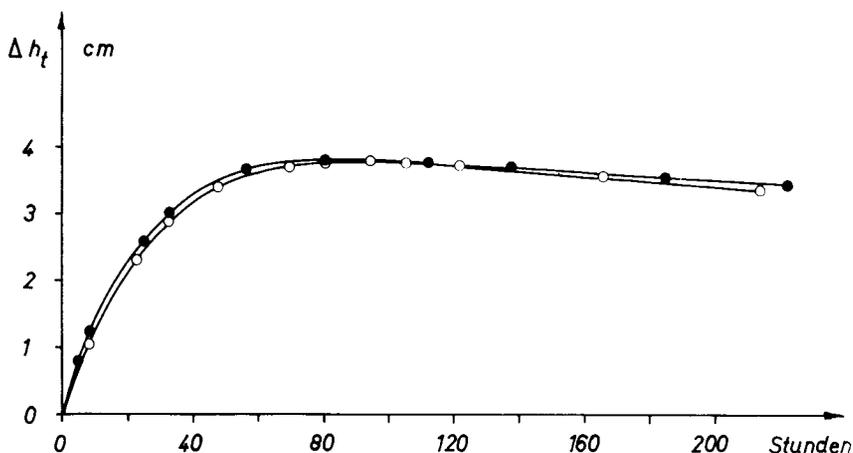


Abb. 11 Einstellungsgeschwindigkeit einer Lösung von W 182 in Methanol ($c_0 = 0,00494$ g/ml) an C 600-Membran beim grossen (●) und beim kleinen (○) Osmometer

Aus Abbildung 11 geht hervor, dass die Einstellungsgeschwindigkeiten bei beiden Osmometern etwa gleich gross sind. Die etwas geringere Einstellungsgeschwindigkeit des kleinen Osmometers dürfte durch den beginnenden Einfluss der Donnan-Verteilung der permeierten Anteile bedingt sein und nicht durch die Osmometerkonstruktion. Die pro Zeiteinheit durch die gleiche Fläche permeierenden Anteile verteilen sich beim kleinen Osmometer auf ein geringeres Volumen und vermindern dadurch die Druckdifferenz. Die Messungen zeigen somit, dass an nur wenig für das Gelöste durchlässigen Membranen das Kammervolumen keinen Einfluss auf die Einstellungsgeschwindigkeit hat. Für die Wirksamkeit einer Osmometerkonstruktion sind daher nur die Membranfläche und vor allem der Kapillarradius entscheidend.

Es wurde weiter geprüft, wie sich die Grösse des Kammervolumens auf die Einstellungsgeschwindigkeit an nicht-semipermeablen Membranen auswirkt. In den Tabellen 24 und 25 sind dynamische osmotische Messungen mit dem Polyäthylenglykol

H 6000 in Methanol bei 25°C an Cellophan 600-Membranen mit dem grossen Osmometer aufgeführt. Die entsprechenden Messungen mit dem kleinen Osmometer unter sonst gleichen Bedingungen finden sich in den Tabellen 26 und 27.

Tab. 24 Dynamische osmotische Messungen mit dem grossen Metall-Osmometer (PAG H 6000 in Methanol; Cellophan 600; 25°C; $K'_E = 1,877 \cdot 10^3$)

$c \cdot 10^3$ g/ml	Δt min	Δt h	$\overline{\Delta h_t}$ cm	$v_t \cdot 10^3$ cm/min	$v_t \cdot K'_E$ cm	Δh_t^* cm	$\log \Delta h_t^*$
3,000	347	5,8	1,760	6,811	12,784	14,544	1,1627
	546	9,1	2,980	5,917	11,106	14,086	1,1488
	1974	32,9	7,928	2,338	4,388	12,516	1,0805
	2932	48,9	9,622	1,123	2,108	11,730	1,0693
	4431	73,9	10,654	0,272	0,511	11,165	1,0479
	5690	94,8	10,776	0,070	0,131	10,907	1,0377
	6327	105,5	10,786	0,011	0,021	10,807	1,0337
	7291	121,5	10,674	-0,116	-0,218	10,456	1,0294
	10010	161,5	10,547	-0,047	-0,088	10,459	1,0295
2,500	299	5,0	1,561	5,413	10,160	11,721	1,0689
	572	9,5	2,843	4,418	8,293	11,136	1,0467
	1655	27,6	6,172	2,285	4,289	10,461	1,0195
	2959	49,3	8,012	0,901	1,691	9,703	0,9868
	4261	71,0	8,620	0,338	0,634	9,254	0,9663
	4884	81,4	8,688	0,090	0,169	8,857	0,0473
	5712	95,2	8,669	-0,071	-0,133	8,536	0,9313
	6158	102,8	8,657	-0,076	-0,143	8,514	0,9301
	7146	119,1	8,592	-0,071	-0,133	8,459	0,9273
	10038	167,3	8,376	-0,075	-0,141	8,235	0,9157

Tab. 25 Dynamische osmotische Messungen mit dem grossen Metall-Osmometer
(PAG H 6000 in Methanol; Cellophan 600; 25°C; $K_E = 1,877 \cdot 10^3$)
(Fortsetzung)

$c \cdot 10^3$ g/ml	Δt min	Δt h	$\overline{\Delta h}_t$ cm	$v_t \cdot 10^3$ cm/min	$v_t \cdot K_E$ cm	Δh_t^* cm	$\log \Delta h_t^*$
2,000	266	4,4	1,023	4,379	8,219	9,242	0,9658
	617	10,3	2,325	3,421	6,421	8,746	0,9418
	2056	34,3	5,093	1,251	2,348	7,441	0,8716
	2881	48,0	5,721	0,761	1,429	7,150	0,8543
	4319	72,0	6,266	0,270	0,507	6,773	0,8308
	5761	96,0	6,429	0,070	0,131	6,560	0,8169
	6390	106,5	6,463	0,041	0,077	6,540	0,8156
	7428	123,8	6,443	-0,019	-0,036	6,407	0,8067
	10069	167,8	6,145	-0,113	-0,212	5,933	0,7733
	1,500	170	2,8	0,404	3,201	6,008	6,412
571		9,5	1,435	2,306	4,328	5,763	0,7607
1552		25,9	3,072	0,950	1,783	4,855	0,6862
2005		33,4	3,408	0,678	1,273	4,681	0,6703
3443		57,4	3,909	0,190	0,357	4,266	0,6300
4274		71,2	4,001	0,111	0,208	4,209	0,6242
4877		81,3	4,031	0,027	0,051	4,082	0,6109
6016		100,3	4,029	-0,005	-0,009	4,020	0,6042
7264		121,1	3,814	-0,138	-0,259	3,555	0,5508
10034		167,2	3,625	-0,068	-0,128	3,497	0,5438

Tab. 26 Dynamische osmotische Messungen mit dem kleinen Metall-Osmometer
(PAG H 6000 in Methanol; Cellophan 600; 25°C; $K_E^1 = 2,330 \cdot 10^3$)

$c \cdot 10^3$ g/ml	Δt min	Δt h	$\overline{\Delta h}_t$ cm	$v_t \cdot 10^3$ cm/min	$v_t \cdot K_E^1$ cm	Δh_t^* cm	$\log \Delta h_t^*$
3,000	72	1,2	0,461	5,972	13,915	14,376	1,1576
	212	3,5	1,183	5,071	11,815	12,998	1,1139
	492	8,2	2,461	3,962	9,231	11,692	1,0679
	1520	25,3	4,348	1,584	3,691	8,039	0,9052
	1921	32,0	5,580	0,972	2,265	7,410	0,8698
	2802	46,7	5,863	0,334	0,778	6,641	0,8222
	3378	56,3	5,756	-0,181	-0,422	5,334	0,7271
	4255	70,9	5,362	-0,450	-1,049	4,313	0,6348
	5670	94,5	4,525	-0,837	-1,950	2,575	0,4108
	7142	119,0	3,665	-0,584	-1,361	2,304	0,3625
2,500	49	0,8	0,304	4,979	11,601	11,905	1,0757
	240	4,0	1,102	3,922	9,138	10,240	1,0103
	582	9,7	2,001	2,798	6,519	8,520	0,9304
	1518	25,3	3,763	0,992	2,311	6,074	0,7835
	2832	47,2	4,123	0,075	0,175	4,298	0,6333
	3434	57,2	3,959	-0,331	-0,771	3,188	0,5035
	4260	71,0	3,591	-0,439	-1,023	2,568	0,4096
	6178	103,0	2,624	-0,507	-1,181	1,443	0,1593
	7153	119,2	2,242	-0,392	-0,913	1,329	0,1235

Tab. 27 Dynamische osmotische Messungen mit dem kleinen Metall-Osmometer
(PAG H 6000 in Methanol; Cellophan 600; 25°C; $K_E = 2,330 \cdot 10^3$)
(Fortsetzung)

$c \cdot 10^3$ g/ml	Δt min	Δt h	$\overline{\Delta h}_t$ cm	$v_t \cdot 10^3$ cm/min	$v_t \cdot K_E^1$ cm	Δh_t^* cm	$\log \Delta h_t^*$
2,000	75	1,3	0,422	3,620	8,435	8,857	0,9473
	204	3,4	0,841	3,132	7,298	8,139	0,9106
	326	5,4	1,185	2,789	6,498	7,683	0,8855
	1645	27,4	2,890	0,699	1,629	4,519	0,6550
	1962	32,7	3,299	0,467	1,088	4,387	0,6422
	2836	47,3	3,369	0,079	0,184	3,553	0,5506
	3456	57,6	3,125	-0,395	-0,920	2,205	0,3434
	4907	81,8	2,275	-0,628	-1,463	0,792	-0,1013
	7171	119,5	1,364	-0,452	-1,053	0,311	-0,5072
1,500	64	1,1	0,234	2,726	6,352	6,586	0,8186
	275	4,6	0,750	2,168	5,051	5,801	0,7635
	348	5,8	0,874	1,950	4,544	5,418	0,7338
	1638	27,3	2,214	0,393	0,916	3,130	0,4955
	1760	29,3	2,249	0,299	0,697	2,946	0,4692
	1902	31,7	2,260	0,191	0,445	2,805	0,4480
	2774	46,2	2,276	-0,001	-0,002	2,274	0,3568
	4182	69,7	1,532				
	5609	93,5	0,787				
	7044	117,4	0,345				

Abbildung 12 zeigt die Δh_t Werte für die Konzentration $c_0 = 0,00150 \text{ g/ml}$ in Funktion der Zeit aufgetragen. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass sich die beim schwach permeierenden W 182 beobachtbare Tendenz des kleinen Osmometers zu geringeren Geschwindigkeiten sowie schnellerem Erreichen von Steighöhenmaximum und osmotischem Endwert bei den Messungen am stärker permeierenden H 6000 verstärkt. Diese Befunde zeigen somit, dass die kleinere Einstellgeschwindigkeit bei dem kleineren Kammervolumen mit der Durchlässigkeit der Membran für das Gelöste (oder für Teile davon) zusammenhängt und nicht etwa mit Diffusionseffekten, die durch das Einströmen des Lösungsmittels in die Lösungshalbzelle hervorgerufen werden. Da sich die pro Zeiteinheit durch die Membran permeierenden Moleküle des Gelösten beim kleinen Osmometer auf ein geringeres Volumen verteilen als beim grossen Osmometer, wird die Potentialdifferenz zwischen den beiden Halbzellen dort mit zunehmender Zeit schneller geringer als beim grossen Osmometer.

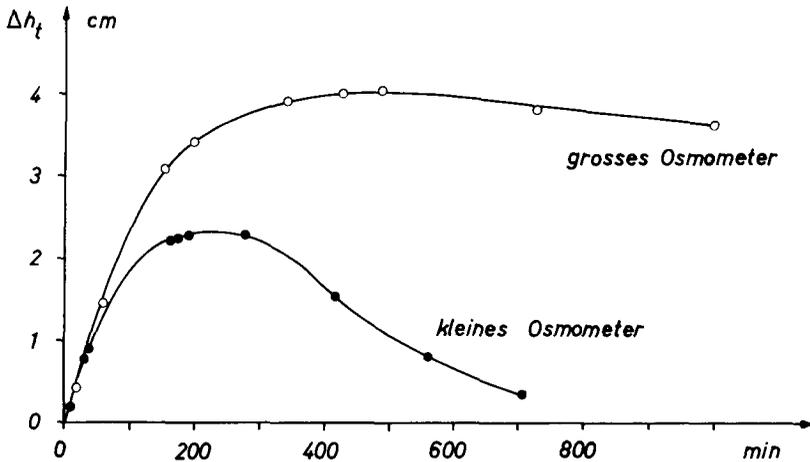


Abb. 12 Zeitabhängigkeit osmotischer Drucke bei Messungen am H 6000 ($c_0 = 0,00150 \text{ g/ml}$) in Methanol beim kleinen und beim grossen Osmometer an Cellophan 600-Membran

Aus dem zeitlichen Verlauf der Steighöhdendifferenzen lässt sich nach Gleichung (15) der scheinbare osmotische Druck zu den verschiedenen Messzeiten oder die ihm proportionale Grösse Δh_t^* berechnen (vgl. Tab. 31). In Abbildung 13 wurden daher die $\log \Delta h_t^*$ -Werte (vgl. Tabellen 24 bis 27) als Funktion der Zeit t für zwei Konzentrationen des Polyäthylenglykols H 6000 in Methanol an Cellophan 600 für Messungen im grossen und im kleinen Osmometer bei senkrecht angeordneter Membran aufgetragen. In Uebereinstimmung mit Abbildung 12 geht aus Abbildung 13 hervor, dass beim kleinen Osmometer die Steighöhdendifferenzen sehr viel schneller dem Wert Null zustreben als beim grossen Osmometer. Abbildung 13 zeigt aber auch, dass die Messwerte bei beiden Osmometern jeweils dem gleichen Wert bei der Zeit Null zustreben. Kleine Unterschiede im K_E -Wert der Membranen haben beim gleichen Membrantyp somit keinen Einfluss auf die Werte von Δh_t^* bei $t \rightarrow 0$. Beide Osmometer liefern also unabhängig vom Kammervolumen den gleichen osmotischen Druck bei $t \rightarrow 0$. Der Befund zeigt ausserdem, dass die verwendete Auswertemethode physikalisch sinnvoll ist und zudem, dass zumindest für das verwendete System Diffusionseffekte in der Nähe der Membran kaum eine Rolle spielen können.

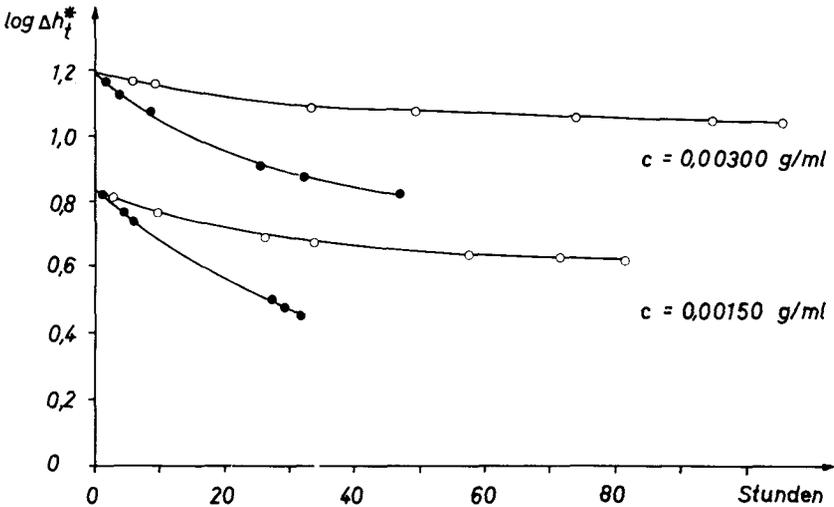


Abb. 13 Effektive Steighöhdendifferenzen Δh_t^* als Funktion der Zeit t beim grossen (o) und beim kleinen (●) Osmometer

Die bei den verschiedenen Konzentrationen des Polyäthylenglykols H 6000 an vertikalen C 600-Membranen sich ergebenden Steighöhendifferenzen im Maximum der Einstellkurven Δh_{\max} , die über Abbildung 13 zur Zeit $t \rightarrow 0$ extrapolierten anfänglichen osmotischen Drucke (Δh_t^*)_o und die Zeit t_{\max} bis zum Erreichen des experimentellen Steighöhenmaximums sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Bei allen Messungen war die anfängliche Steighöhendifferenz etwa Null.

Tab. 28 Einfluss des Kammervolumens auf osmotische Drucke und Einstellgeschwindigkeit bei Messungen an nicht-semipermeablen Membranen (PAG H 6000 in Methanol bei 25°C an vertikalen C 600-Membranen)

$c_o \cdot 10^3$ g/ml	Δh_{\max} [cm]		$(\Delta h_t^*)_o$ [cm]		t_{\max} [h]		$(\Delta h_o^*)_{gr.} /$
	gr. Osm.	kl. Osm.	gr. Osm.	kl. Osm.	gr. Osm.	kl. Osm.	$(\Delta h_o^*)_{kl.}$
1,50	4,05	2,30	6,80	7,08	92	40	0,961
2,00	6,47	3,43	9,70	9,55	114	40	1,016
2,50	8,69	4,19	12,30	12,40	88	40	0,992
3,00	10,79	5,87	15,70	15,50	100	45	<u>1,015</u>
							1,00 +0,013

Aus der Tabelle 28 lassen sich folgende Befunde entnehmen: Die Zeit t_{\max} bis zum Erreichen des Steighöhenmaximums ist bei jedem Osmometer praktisch unabhängig von der Konzentration, jedoch beim grossen Osmometer höher als beim kleinen. Der maximal erreichbare Steighöhenunterschied Δh_{\max} ist ebenfalls beim grossen Osmometer stets höher. Die auf die Zeit Null extrapolierten Steighöhendifferenzen (Δh_t^*)_o sind jedoch unabhängig vom Kammervolumen. Entsprechend ist der in der letzten Spalte der Tabelle 28 aufgeführte Quotient der beiden Werte für das grosse und das kleine Osmometer konstant und praktisch 1.

Ein solches Verhalten wird nicht gefunden, wenn man, wie häufig in der Literatur üblich, direkt den Logarithmus der beobachteten Steighöhendifferenz gegen die Versuchszeit aufträgt und aus dem Abfall der Kurve (Messungen von unten her vorausgesetzt) auf die Zeit Null extrapoliert. Bei einem derartigen Vorgehen hängt der extrapolierte Wert von Δh_o nicht nur von der anfänglichen Steighöhendifferenz ab (34), sondern auch noch vom Kammervolumen, wie es erstmals theoretisch gezeigt wurde (55) und nunmehr hier experimentell bestätigt wird. Abbildung 14 zeigt derartige Extrapolationen für das Polyäthylenglykol H 6000 in Methanol bei Anfangskonzentrationen von

$c_o = 0,00150$ g/ml. Tabelle 29 fasst die Ergebnisse bei verschiedenen Konzentrationen zusammen. Im Gegensatz zu den vom Kammervolumen unabhängigen Werten von $(\Delta h_t^*)_o$ variieren die extrapolierten Δh_o -Werte jedoch mit dem Kammervolumen und ihr Verhältnis zudem mit der Anfangskonzentration. Während bei höheren Konzentrationen das kleinere Osmometer die niedrigen Δh_o -Werte ergibt, ist es bei kleineren Konzentrationen gerade umgekehrt.

Tab. 29 Vergleich der durch Extrapolation des Abfalles der direkt experimentell beobachtbaren Steighöhendifferenz Δh_t auf die Zeit $\rightarrow 0$ erhaltenen Steighöhendifferenzen Δh_o . (PAG H 6000 in Methanol an C 600-Membran)

$c_o \cdot 10^3$ g/ml	Δh_o [cm]		$(\Delta h_t^*)_o$ [cm]
	gr. Osm.	kl. Osm.	
1,50	4,6	9,6	6,94
2,00	6,6	6,6	9,63
2,50	9,0	7,0	12,35
3,00	11,3	9,2	15,60

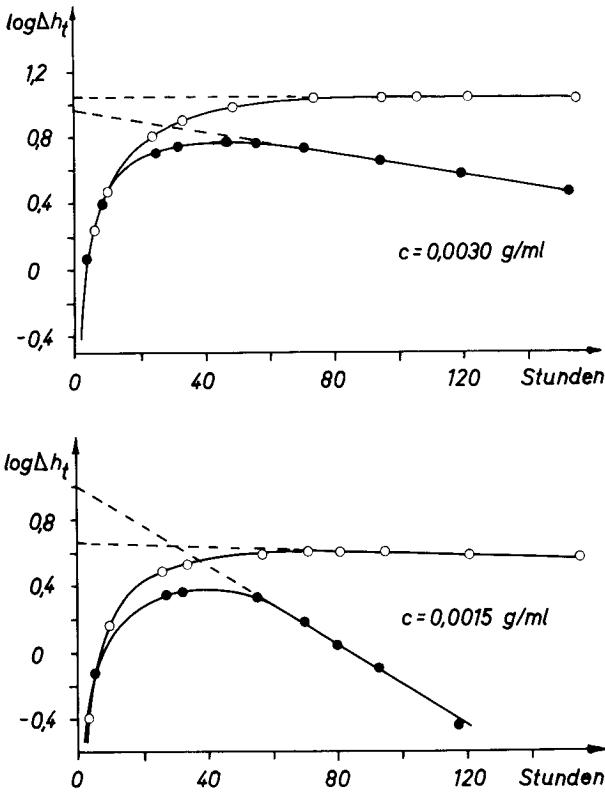


Abb. 14 Extrapolation der direkt beobachtbaren Steighöhdendifferenzen Δh_t auf die Zeit $t \rightarrow 0$ beim grossen (o) und beim kleinen (●) Osmometer mit H 6000 in Methanol bei verschiedenen Anfangskonzentrationen

3. 4. 2 Röhreinfluss auf den osmotischen Druck

3. 4. 2. 1 Einfluss des Rührens bei C 600-Membranen

Um zu kontrollieren, ob die osmotischen Messwerte nicht durch das Einströmen bzw. Ausströmen von Lösungsmittel und die dadurch bedingte Konzentrationsverschiebung in der Nähe der Membran verfälscht werden, wurden einige Messungen unter Rühren durchgeführt. Durch den Vergleich dieser osmotischen Drucke mit denen nichtgerührter Lösungen sollte sich auch die Dicke der verdünnten Grenzschicht berechnen lassen, welche durch das Einströmen von Lösungsmittel durch die Membran in die Lösungszelle entsteht.

Die Konstruktion des in Kapitel (2. 4. 4) beschriebenen grossen Osmometers erlaubt es, den Einfluss des Rührens und der Anordnung der Membran sowie der Lösung bzw. des Lösungsmittels auf die erhaltenen osmotischen Drucke an z. B. Cellophan 600-Membran zu studieren. Es wurden daher osmotische Messungen am Polyäthylenglykol H 6000 in Methanol bei einer Anfangskonzentration von $c_0 = 0,00250 \text{ g/ml}$ mit vertikal (Zeichen \square) und horizontalgestellter Cellophan 600-Membran durchgeführt. Bei der waagrechten Membran wurde einmal die Lösung in die obere Kammer gegeben und das Lösungsmittel in die untere, und zwar mit Rühren (\circ) und ohne Rühren (\bullet) und zum anderen die Füllung vertauscht, auch hier mit (\triangle) und ohne Rühren (\blacktriangle). In allen Fällen wurde mit einer anfänglichen Steighöhendifferenz von etwa 0 cm begonnen; die Rührgeschwindigkeit betrug stets ca. 500 U/min (Stufenangabe des Potentiometers).

Die Messungen führte man nach der in Kapitel (2. 6. 1. 1) beschriebenen dynamischen Methode ohne Fremddruck durch. Die Zeitabhängigkeit der Steighöhendifferenzen wurde von "unten her" gemessen und die Messwerte in einem (Δh_t versus Δt)-Diagramm aufgetragen. Die bei den einzelnen Zeiten vorhandenen Geschwindigkeiten v_t wurden über die Tangenten bestimmt, die in den meisten Fällen durch die Sekanten ersetzt werden konnten. Für jede der gewählten Zeiten wurde aus dem Diagramm die mittlere Steighöhendifferenz $\overline{\Delta h_t}$ entnommen. Mit dem aus Messungen am reinen Lösungsmittel gewonnenen Eichfaktor $K'_E = K_E / Q_{LM}$ wurden die Produkte $K'_E \cdot v_t$ und die effektive Steighöhe Δh_t^* bestimmt. In Tabelle 30 sind die unter dem Eigendruck der Flüssigkeitssäule gemessenen Eichkonstanten K_E für das reine Lösungsmittel Methanol aufgeführt. Aus den Tabellen 31 bis 35 sind die verschiedenen Messwerte bei variabler Lage der Membran bzw. der Lösung und der Röhreinfluss ersichtlich.

Tab. 30 Bestimmung der Eichkonstanten K_E in Methanol (Cellophan-600-Membran; 25°C; waagrechte Membran)

Lage der Steighöhen- differenz	$K_E \cdot 10^{-3}$ g · min · cm ⁻³
Druck von oberer auf untere Kammer	1,476 1,478
Druck von unterer auf obere Kammer	1,479 <u>1,473</u>
	1,477 ± 0,0012

Tab. 31 Osmotische Messungen mit vertikaler Membran (PAG H 6000 in Methanol; $c_0 = 2,50 \cdot 10^{-3}$ g/ml; Cellophan 600; 25°C; $K_E = 61,877 \pm 0,0015 \cdot 10^3$; ohne Röhren)

Δt min	Δt h	$\overline{\Delta h}_t$ cm	$v_t \cdot 10^3$ cm/min	$v_t \cdot K'_E$ cm	$\Delta h_t^* = \overline{\Delta h}_t + v_t \cdot K'_E$ cm	$\log \Delta h_t^*$
299	5,0	1,561	5,413	10,160	11,721	1,0689
572	9,5	2,843	4,418	8,293	11,136	1,0467
1655	27,6	6,172	2,285	4,289	10,461	1,0195
2959	49,3	8,012	0,901	1,691	9,703	0,9868
4261	71,0	8,620	0,338	0,634	9,254	0,9663
4884	81,4	8,688	0,090	0,169	8,857	0,9473
5712	95,2	8,669	-0,071	-0,133	8,536	0,9313
6158	102,8	8,657	-0,076	-0,143	8,514	0,9301
7146	119,1	8,592	-0,071	-0,133	8,459	0,9273
10038	167,3	8,376	-0,075	-0,141	8,235	0,9157

Tab. 32 Osmotische Messungen mit horizontaler Membran, Lösung in oberer Kammer, ohne Röhren (sonst gleiche Bedingungen wie in Tab. 31)

Δt min	Δt h	$\overline{\Delta h}_t$ cm	$v_t \cdot 10^3$ cm/min	$v_t \cdot K'_E$ cm	Δh_t^* cm	$\log \Delta h_t^*$
196	3,3	0,818	5,929	11,129	11,947	1,0773
482	8,0	2,287	4,829	9,064	11,351	1,0550
1494	24,9	5,664	2,500	4,693	10,357	1,0151
2934	48,9	7,837	0,974	1,828	9,665	0,9852
4264	71,0	8,570	0,420	0,788	9,358	0,9712
5700	95,0	8,782	0,079	0,148	8,930	0,9509
6036	100,6	8,794	0,036	0,068	8,862	0,9475
6336	105,7	8,790	-0,013	-0,024	8,766	0,9428
7317	122,2	8,740	-0,051	-0,096	8,644	0,9367
10042	167,4	8,517	-0,082	-0,154	8,363	0,9224

Tab. 33 Osmotische Messungen mit horizontaler Membran, Lösung in oberer Kammer, mit Röhren (sonst gleiche Bedingungen wie in Tab. 31)

Δt min	Δt h	$\overline{\Delta h}_t$ cm	$v_t \cdot 10^3$ cm/min	$v_t \cdot K'_E$ cm	Δh_t^* cm	$\log \Delta h_t^*$
202	3,4	1,111	5,825	10,934	12,045	1,0808
439	7,3	2,001	4,883	9,165	11,166	1,0479
1732	28,8	6,097	2,145	4,026	10,123	1,0053
2885	48,2	7,681	1,106	2,076	9,757	0,9893
3500	58,4	8,148	0,668	1,254	9,402	0,9732
4324	72,0	8,479	0,402	1,066	9,214	0,9645
5762	96,2	8,678	0,074	0,141	8,819	0,9454
6386	106,5	8,703	0,015	0,028	8,731	0,9411
7465	124,5	8,647	-0,052	-0,098	8,549	0,9319
10106	168,2	8,450	-0,075	-0,141	8,309	0,9196

Tab. 34 Osmotische Messungen mit horizontaler Membran, Lösung in unterer Kammer mit Röhren (sonst gleiche Bedingungen wie in Tab. 31)

Δt min	Δt h	$\overline{\Delta h_t}$ cm	$v_t \cdot 10^3$ cm/min	$v_t \cdot K'_E$ cm	Δh_t^* cm	$\log \Delta h_t^*$
256	4,3	1,152	5,567	10,449	11,601	1,0645
482	8,0	2,287	4,829	9,064	11,351	1,0550
1607	26,8	5,928	2,336	4,385	10,313	1,0134
2934	48,9	7,837	0,974	1,828	9,665	0,9852
3327	55,5	8,155	0,717	1,346	9,501	0,0778
4264	71,0	8,570	0,420	0,788	9,358	0,9712
5700	95,0	8,782	0,069	0,130	8,912	0,9500
6336	105,7	8,780	-0,013	-0,024	8,756	0,9423
7317	122,2	8,740	-0,051	-0,096	8,644	0,9367
10042	167,4	8,517	-0,082	-0,154	8,363	0,9224

Tab. 35 Osmotische Messungen mit horizontaler Membran, Lösung in unterer Kammer, ohne Röhren (sonst gleiche Bedingungen wie in Tab. 31)

Δt min	Δt h	$\overline{\Delta h_t}$ cm	$v_t \cdot 10^3$ cm/min	$v_t \cdot K'_E$ cm	Δh_t^* cm	$\log \Delta h_t^*$
294	4,9	1,354	4,887	9,173	10,527	1,0223
624	10,4	2,756	3,976	7,463	10,219	1,0094
1557	25,9	5,382	2,163	4,060	9,442	0,9751
2042	34,0	6,250	1,615	3,031	9,281	0,9676
3004	50,0	7,279	0,811	1,522	8,801	0,9445
3511	58,5	7,620	0,604	1,134	8,754	0,9422
4498	74,9	7,976	0,297	0,557	8,533	0,9311
9437	82,4	8,077	0,217	0,407	8,484	0,9286
6016	100,0	8,175	0,089	0,167	8,342	0,9213
9655	160,9	8,087	-0,024	-0,045	8,042	0,9054

Die ausgewerteten Ergebnisse sind in Abbildung 15 aufgetragen. Aus ihnen geht hervor, dass die Anordnung der Membran (senkrecht oder waagrecht), die Anordnung der Lösung (oben oder unten bei horizontaler Membran) und das Rühren nur in einem einzigen Falle zu abweichenden Ergebnisse führt, nämlich im Falle einer horizontalen Membran, wenn die Lösung unter dem Lösungsmittel angeordnet ist und nicht gerührt wird. Da die Lösung eine grössere Dichte aufweist als das Lösungsmittel, kann bei der vergleichsweise hohen Temperaturkonstanz keine Durchmischung durch Konvektion auftreten. Die Messpunkte für alle anderen Anordnungen liegen auf einer einzigen Kurve, ohne dass sich systematische Abweichungen erkennen lassen. Daraus muss geschlossen werden, dass zumindest bei dem verwendeten Mess-System (Osmometer und Membran) in den üblichen Anordnungen der gemessene osmotische Druck nicht durch Nernst-Brunner'sche Wandschichten in der Nähe der Membran beeinflusst wird.

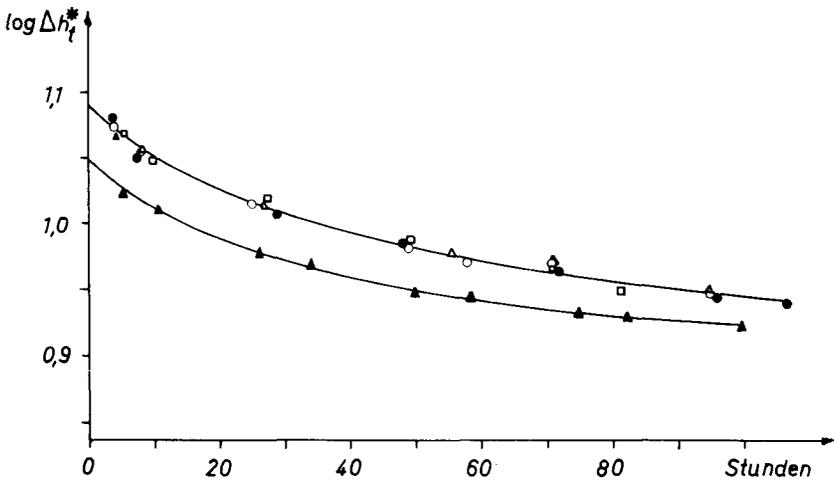


Abb. 15 Messungen am grossen Osmometer mit und ohne Rühren (vgl. Text)

Aus dem Quotienten $x = 0,918$ der $(\Delta h^*)_0$ -Werte des oberen und unteren Kurvenzuges in Abbildung 15 lässt sich die Stärke der Nernst'schen Wandschicht a über die von W. Kuhn (45) angegebene Formel

$$(43) \quad x = \exp(-(G \cdot a \cdot \Pi) / l_m \cdot D)$$

berechnen. In Gleichung (43) sind G die Durchlässigkeit der Membran für das betreffende Lösungsmittel ($1,83 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{g}^{-1}$, siehe Kapitel 3.3.1), Π der osmotische Druck ($12,25 \cdot 0,7868 \text{ g/cm}^2 = 9330 \text{ dyn/cm}^2$), l_m die Dicke der Membran ($5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$) und D der Diffusionskoeffizient des Polyäthylenglykols H 6000 für diese Konzentration ($16,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$). Damit errechnet sich a zu $0,535 \text{ cm}$. Die totale Tiefe einer Halbzelle ist demgegenüber $2,6 \text{ cm}$.

Es lässt sich leicht zeigen, dass nur unwahrscheinlich grosse Nernst-Brunner'sche Wandschichten zu einer merklichen Aenderung des experimentell beobachteten osmotischen Druckes führen können.

In Tabelle 36 sind solche Durchrechnungen für verschiedene vorgegebene Abstandsfaktoren a wiedergegeben und zwar einmal für das Verhältnis der osmotischen Drucke mit und ohne Wandschicht ($\Pi_{\text{o. R.}} / \Pi_{\text{m. R.}}$) und den entsprechenden Unterschieden im osmotischen Druck $\Delta \Pi$. Aus der Tabelle geht hervor, dass Wandschichten unter $0,1 \text{ mm}$ sich kaum experimentell beim osmotischen Druck auswirken.

Abb. 36 Einfluss des Abstandsfaktors auf die Erniedrigung des osmotischen Druckes (PAG H 6000 in Methanol; $c_o = 0,00250 \text{ g/ml}$; 25°C)

$\frac{a}{A}$	$\frac{\Pi_{\text{o. R.}}}{\Pi_{\text{m. R.}}}$	$\Delta \Delta h$ cm	$\Delta \Pi$ g/cm ²
10^5	0,99984	0,002	0,0016
$10^6 = 0,01 \text{ cm}$	0,9984	0,020	0,0157
$10^7 = 0,1 \text{ cm}$	0,9841	0,196	0,154
$10^8 = 1 \text{ cm}$	0,8520	1,820	1,432

Um einen weiteren quantitativen Hinweis auf das Vorhandensein einer Nernst'schen Grenzschicht an waagrecht liegenden Cellophanmembranen zu erhalten, wurde versucht, diese Grenzschicht durch optische Messungen in einem Elektrophorese-

Diffusions-Gerät Modell H der Spinco Division, Beckman Instruments Inc., Palo Alto, Calif. nachzuweisen. Man befestigte eine vorgequollene Cellophan-600-Membran an einem mit einem Planschliff versehenen Glasrohr von 12 mm innerem Durchmesser. Dieses "Osmometer" gefüllt mit Lösungsmittel wurde bei 25°C in eine Glas-
küvette mit planparallelen Seitenwänden gefüllt mit Lösungen verschiedener Konzentration gebracht, sodass sich die horizontale Membran direkt in der optischen Achse des Diffusions-Gerätes befand. Durch den osmotischen Vorgang sollte nun aus dem Glasrohr Lösungsmittel von oben her in die mit Lösung gefüllte Küvette dringen und eventuell die Kuhn'sche Grenzschicht an der Membran ausbilden. Bei einer anderen Variante wurde das mit Lösungsmittel gefüllte Glasrohr umgebogen, sodass das Lösungsmittel von unten her in die Lösung diffundieren musste. Durch die Schlieren-Optik des Gerätes hätte dann direkt in beiden Fällen der Konzentrationsgradient auf der Lösungsseite der Membran in Funktion des Abstandes beobachtet werden können. Es konnte aber bei allen Messungen mit wässrigen Zucker- und Polyäthylenglykol-Lösungen verschiedener Konzentration und Molekulargewichten innerhalb der Messgenauigkeit (0,05 cm) der photographischen Aufnahme kein Konzentrationsgradient an der Membran festgestellt werden. Dies ist vielleicht auf die apparativ bedingte kleine Membranfläche von 1,1 cm² gegenüber 13 cm² bei einem Metall-Osmometer zurückzuführen. Der zeitliche Lösungsmittelfluss war unter den obigen Bedingungen so klein, dass kein messbarer Konzentrationsgradient beobachtbar war.

3. 4. 2. 2 Einfluss des Rührens bei Glasmembranen

Wie aus dem letzten Kapitel hervorgeht, erhält man bei vertikal gestellter Cellophan-Membran den gleichen osmotischen Druck, wie wenn man bei horizontal liegender Membran die durch das Einströmen von Lösungsmittel in die Lösungszelle entstehende Grenzschicht durch Rühren entfernt. T a l e n (21) hat jedoch bei Messungen mit wässrigen Zuckerlösungen an senkrecht stehenden Vycor-Glasmembranen einen Einfluss des Rührens auf den osmotischen Druck festgestellt. Er mass zuerst die Steighöhendifferenz, bis diese einen etwa konstanten Wert erreichte und begann dann mit dem Rühren. Durch das Rühren mit einem Spiralrührer wurde die Steighöhendifferenz bzw. der osmotische Druck nochmals um ca. 10 % vergrößert.

Es war daher zu untersuchen, ob auch bei dynamischen osmotischen Messungen an Glasmembranen eine durch das Einströmen von Lösungsmittel durch die senkrechte Membran mögliche Grenzschicht die Einströmgeschwindigkeit und den osmotischen Druck beeinflusst. Man führte deshalb zwei Messreihen mit Polyäthylenglykol H 6000

mittels dem in Kapitel (2.4.2) beschriebenen Glasosmometer mit Rührorgan durch. Als Lösungsmittel wurden Methanol mit niedriger und Benzylalkohol mit hoher Viskosität gewählt und je drei Konzentrationen mit und ohne Röhren gemessen. Den osmotischen Druck bestimmte man nach der dynamischen Methode unter Fremddruck (Kapitel 2.6.1.2). Es wurde immer zuerst die Einströmgeschwindigkeit des Lösungsmittels in die Lösungszelle unter einem bestimmten Fremddruck und anschliessend sofort die Einströmgeschwindigkeit in die gerührte Lösung unter dem gleichen Druck gemessen. Wenn während der Messung mit der nicht gerührten Lösung eine verdünnte Grenzschicht auf der Lösungsseite der Membran aufgebaut worden wäre, sollten sich die Einströmgeschwindigkeiten des Lösungsmittels in der gerührten und nicht gerührten Lösung unterscheiden.

In Tabelle 37 ist als Beispiel der Röhreinfluss auf die Einströmgeschwindigkeit v bei osmotischen Messungen im niederviskosen Lösungsmittel Methanol ($\eta = 0,545$ cp) und im hochviskosen Lösungsmittel Benzylalkohol ($\eta = 5,483$ cp) für Polyäthylenglykol-Lösungen verschiedener Konzentration und unter verschiedenen Fremddrücken zusammengestellt.

Tab. 37 Röhreinfluss auf die Einströmgeschwindigkeiten des Lösungsmittels bei Glasmembranen (PAG H 6000; 25°C; ca. 400 U/min)

Lösungs- mittel	$c \cdot 10^2$ g/ml	p_{Man} g/cm ²	$v \cdot 10^3$ ohne Rühren cm/min	$v \cdot 10^3$ mit Rühren cm/min
Methanol	1,0003	-183,8	+7,621±0,003	+7,671±0,019
		-120,5	+4,939±0,012	+4,927±0,015
		- 58,2	+2,334±0,014	+2,327±0,014
		+ 60,9	-2,707±0,017	-2,699±0,013
		+161,1	-7,111±0,019	-7,123±0,020
	4,0012	-162,2	+8,934±0,010	+8,930±0,008
		- 80,4	+6,189±0,012	+6,186±0,015
		0	+3,397±0,012	+3,404±0,009
		+140,7	-1,456±0,020	-1,457±0,009
		+184,2	-2,989±0,011	-2,986±0,009
Benzyl- alkohol	0,9488	-188,1	+0,732±0,003	+0,733±0,006
		-119,9	+0,511±0,004	+0,513±0,003
		- 43,3	+0,264±0,001	+0,263±0,008
		+187,8	-0,479±0,006	-0,475±0,008
		3,9943	-189,7	+1,897±0,002
	-124,2		+1,669±0,002	+1,669±0,003
	- 58,4		+1,481±0,002	+1,484±0,001
	0		+1,291±0,001	+1,290±0,002

In Tabelle 38 sind die nach Gleichung (17) berechneten osmotischen Drucke für die nicht gerührten Lösungen und in Tabelle 39 die osmotischen Werte für die gerührten Lösungen zusammengefasst.

Tab. 38 Osmotische Drucke der nicht gerührten Lösungen an Glasmembranen (PAG H 6000; 25°C)

Lösungs- mittel	$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	$v \cdot 10^3$ p_{Man}° cm/min	$\pi_s^* \cdot 10^2$ Atm	π_s^*/c Atm · ml · g ⁻¹
Methanol	1,0003	2,346±0,017	-0,183±0,075	- 0,327±0,136	- 0,327±0,136
	2,0011	2,517±0,019	+0,610±0,111	+ 1,169±0,222	+ 0,584±0,111
	4,0012	2,903±0,012	+3,382±0,042	+ 7,478±0,123	+ 1,869±0,031
Benzyl- alkohol	0,9488	30,969±0,049	+0,124±0,001	+ 3,871±0,038	+ 4,080±0,040
	2,0114	31,008±0,048	+0,333±0,001	+10,408±0,468	+ 5,175±0,233
	3,9943	31,797±0,635	+1,292±0,002	+41,411±0,890	+10,368±0,223

Tab. 39 Osmotische Drucke der gerührten Lösungen an Glasmembranen (PAG H 6000; 25°C; ca. 400 U/min)

Lösungs- mittel	$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	$v \cdot 10^3$ p_{Man}° cm/min	$\pi_s^* \cdot 10^2$ Atm	π_s^*/c Atm · ml · g ⁻¹
Methanol	1,0003	2,340±0,017	-0,180±0,079	- 0,321±0,143	- 0,321±0,143
	2,0011	2,516±0,020	+0,608±0,110	+ 1,165±0,220	+ 0,582±0,110
	4,0012	2,904±0,039	+3,382±0,044	+ 7,481±0,197	+ 1,870±0,049
Benzyl- alkohol	0,9488	31,124±0,183	+0,127±0,004	+ 3,984±0,149	+ 4,199±0,157
	2,0114	31,221±0,067	+0,334±0,002	+10,511±0,085	+ 5,226±0,042
	3,9943	31,990±0,701	+1,293±0,005	+41,694±1,076	+10,438±0,269

Aus Tabelle 37 geht hervor, dass im allgemeinen an Glasmembranen der Messfehler bei der Bestimmung der Einströmgeschwindigkeit grösser ist, als die Unterschiede zwischen den gerührten und nicht gerührten Lösungen. Das Gleiche trifft auch für die osmotischen Drucke in Tabelle 38 und 39 zu. Bedingt durch die sehr kleinen Einströmvolumina (Größenordnung $< 0,03 \text{ cm}^3$) des Lösungsmittels in die Lösungszelle während einer dynamischen Messung kann sich die nach Kuhn (45) definierte Grenzschicht gar nicht richtig ausbilden. Daneben treten Konvektions-

ströme an der vertikalen Membran auf, welche ein konstantes Konzentrationsgefälle durch die ganze Lösungszelle gewährleisten sollten.

Aus den obigen Messungen geht hervor, dass bei dynamischen osmotischen Messungen an Glasmembranen kein Röhreinfluss auf den osmotischen Druck festzustellen ist. Sofern sich auf der Lösungsseite eine verdünnte Grenzschicht ausgebildet, ist diese so dünn, dass sie messtechnisch nicht festgestellt werden kann und ihr Einfluss in den Messfehler eingeht. Durch die Messungen mit dem PAG H 6000 in Methanol konnte auch bewiesen werden, dass die in Kapitel (3. 5. 2) auftretenden negativen, reduzierten, osmotischen Drucke bei kleinen Konzentrationen nicht durch eine verdünnte Grenzschicht in der Nähe der Membran verursacht sein können.

3. 4. 2. 3 Einfluss des Rührens bei Ultracella fein-Membranen

Die Messungen an den Cellophan 600- und an den Glas-Membranen hatten gezeigt, dass ein Einfluss Nernst-Brunner'scher Wandschichten auf die messbaren osmotischen Drucke für die verwendeten Systeme nicht nachweisbar sind. Sowohl Cellophan 600 als aber auch das verwendete Glas stellen jedoch recht undurchlässige und damit langsame Membranen dar, die dadurch zugleich eine vergleichsweise gute Selektivität aufweisen. Der Wandschichten-Effekt sollte nun aber besonders ausgeprägt sein, wenn nicht der Durchtritt von Lösungsmittel oder Gelöstem durch die Membran, sondern die Wegdiffusion von der Membranoberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Ein Auftreten solcher Effekte ist daher umso eher zu erwarten, je durchlässiger und damit je "schneller" eine Membran bei sonst gleichen Bedingungen ist.

Es wurden daher eine Reihe Messungen mit einer Ultracella fein-Membran ausgeführt, deren hohe Durchlässigkeit und recht schlechte Selektivität bekannt ist. Als Testsubstanz wurde wiederum das Polyäthylenglykol H 6000 in einer Anfangskonzentration von 0,0050 g/ml in Methanol bei 25°C verwendet. Beim grossen Osmometer war die Membran stets horizontal, beim kleinen Osmometer vertikal. Ein Unterschied in der Membranstellung hatte beim Cellophan 600 keinen Einfluss auf die osmotischen Drucke (vgl. Abbildung 15). Beim grossen Osmometer befand sich die Lösung immer in der oberen Kammer. In Tabelle 40 sind die Steighöhendifferenzen Δh_t in Funktion der Zeit zusammengestellt.

Tab. 40 Einfluss des Röhrens bei Ultracella fein-Membranen (PAG H 6000 in Methanol; $c_0 = 0,0050 \text{ g/ml}$; 25°C ; $K'_E = 55,937 \pm 0,206$)

grosses Osmometer Membran waagrecht mit Röhren		grosses Osmometer Membran waagrecht ohne Röhren		kleines Osmometer Membran senkrecht ohne Röhren	
Δt h	Δh_t cm	Δt h	Δh_t cm	Δt h	Δh_t cm
1,0	4,506	0,7	2,139	0,5	0,588
2,0	7,145	1,2	3,330	1,0	1,047
3,3	8,209	2,5	4,562	1,7	1,283
4,8	8,511	4,0	4,837	2,2	1,331
5,9	8,542	5,5	4,778	3,2	1,160
7,5	8,512	7,7	4,553	4,3	0,874
9,8	8,242	10,2	4,284	6,7	0,408
23,8	7,367	24,5	3,080	9,5	0,159
34,0	7,034	35,8	2,401	23,9	0,003
47,8	6,832	51,9	1,713		

Die Abhängigkeit der beobachteten Steighöhdifferenzen Δh_t von der Messzeit t in Stunden für die drei untersuchten Systeme ist in Abbildung 16 graphisch dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, dass die höchsten osmotischen Drucke beim grossen Osmometer mit Röhren, niedrigere Drucke beim grossen Osmometer ohne Röhren und die niedrigsten Werte beim kleinen Osmometer mit vertikaler Membran erhalten wurden. Daraus geht hervor, dass sich die Nernst-Brunner'schen Wand-schichten an sehr durchlässigen Membranen tatsächlich deutlich auf den osmotischen Druck auswirken. Im einzelnen ist festzustellen, dass bei den Messungen an der Ultracella fein-Membran mit Röhren ein auf die Zeit 0 extrapolierter Wert von $\Delta h_t^* = 8,9 \text{ cm}$ erhalten wird, der somit viel tiefer als der theoretische Wert von ca. $26,2 \text{ cm}$ (mit $M_n = 6900$ und $*B = 90 \text{ Atm. ml}^2 \cdot \text{g}^{-2}$) ist. Ultracella fein-Membranen sind also weit weniger selektiv als Cellophan 600-Membranen.

Auffällig ist ferner, dass die Steighöhdifferenzen beim gerührten grossen Osmometer mit zunehmender Zeit einem konstanten endlichen Wert zuzustreben scheinen, während die Werte beim ungerührten grossen Osmometer mit zunehmender Zeit auf einen Wert von Null gehen. Der Effekt zeigt somit an, dass die gemessene Steighöhen-

differenz beim Auftreten Nernst-Brunner'scher Wandschichten nicht durch die Differenz der Konzentrationen der Polymerlösungen zu beiden Seiten der Membran zusätzlich des Staverman-Effektes im Innern der Halbzellen gegeben ist, sondern durch die unmittelbar in der Nähe der Membran herrschenden Konzentrationen. Die sehr viel niedrigeren Werte der Steighöhdifferenzen beim kleinen Osmometer sind unmittelbar verständlich, da eine in der gleichen Zeiteinheit durch die gleiche Fläche permeierende Substanzmenge bei einem kleinen Kammervolumen eine grössere Konzentrationsdifferenz auf beiden Seiten der Membran erzeugt.

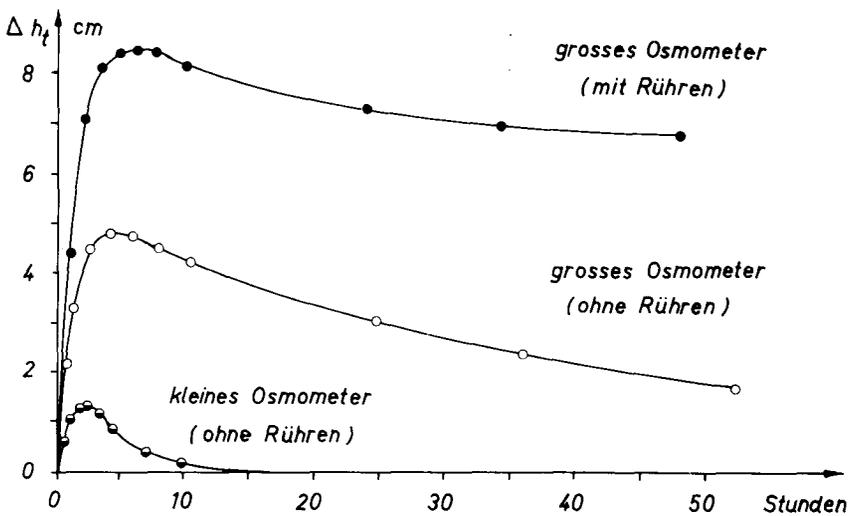


Abb. 16 Messungen von H 6000 in Methanol ($c_0 = 0,0050$ g/ml) in Osmometern mit verschiedenen Kammervolumina an Ultracella fein-Membran

3.4.3 Aenderung der Membran-Durchlässigkeit während der Osmose

Wie aus Versuchen von Elias (56) hervorgeht, treten bei osmotischen Messungen mit Polyäthylenglykolen an Glasmembranen in Lösungsmitteln wie Methanol und Aceton negative osmotische Drucke auf, die sich schwer erklären lassen. Da bei diesen Versuchen der osmotische Druck über die unabhängig bestimmte Eichkonstante K_E für das reine Lösungsmittel berechnet wurde, war abzuklären, ob sich die Durchlässigkeit der Membran (K_E -Wert) während des osmotischen Vorganges ändert. Nach dem neuen Ansatz mit den Gleichungen (18, 19 und 20) kann aber die Eichkonstante (K_E^*) aus dem osmotischen Versuch selber berechnet werden. Aus der Steigung der linearen Funktion $v = f(p_{Man})$ wird K_E^* ohne vorherige Eichung mit dem reinen Lösungsmittel direkt bestimmbar.

Es wurden daher Messungen mit PAG H 2000 und H 6000 in 1, 2 und 4-proz. Lösung in Methanol bei 25°C durchgeführt. Das Osmometer reinigte man zuerst durch Stehenlassen für zwei Tage in rauchender Salpetersäure. Anschliessend wurde für 24 Stunden mit destilliertem Wasser gespült und dieses für 12 Stunden mit einem Druck von 200 g/cm² durch die Membran gepresst. Nach dem Trocknen spülte man mit Methanol und drückte dieses auch für 24 Stunden durch die Membran. Hierauf bestimmte man mit dem reinen Lösungsmittel die Eichkonstante K_A und mass dann den osmotischen Druck der 1-proz. Lösung mittels der dynamischen Methode unter Fremddruck. Daraus resultierte zusätzlich die Eichkonstante K_E^* , die man mit der aus dem reinen Methanol bestimmten verglich.

Nach Beendigung des Versuches wurden beide Zellen mit Methanol gefüllt und dieses über Nacht durch die Membran gedrückt. Am nächsten Morgen bestimmte man erneut die Durchlässigkeit der Membran (K_E). Nun wurde das Osmometer wieder mit Salpetersäure gereinigt, um gleiche Ausgangsbedingungen zu schaffen, und der ganze Prozess mit der nächsten Konzentration wiederholt.

In Tabelle 41 sind die osmotischen Messungen mit PAG H 2000 in Methanol zusammengefasst. K_A bedeutet die Eichkonstante für die Lösungsmitteldurchlässigkeit vor der Messung. Π_s ist der osmotische Druck berechnet aus K_A und bei p_{Man} gleich Null in Atmosphäre, nach Gleichung (17). K_E^* bedeutet die Eichkonstante für die Durchlässigkeit berechnet nach Gleichung (23). Π_s^* ist der osmotische Druck berechnet aus K_E^* und v in Atmosphären bei Fremddruck gleich Null. In Tabelle 42 sind die analogen Messergebnisse für PAG H 6000 zusammengestellt.

Tab. 41 Messergebnisse von PAG H 2000 in Methanol (Glasmembran; 25°C)

$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_A \cdot 10^{-4}$ g. min. cm ⁻³	P_{Man} g/cm ²	$v \cdot 10^3$ cm/min	$\pi_s \cdot 10^2$ Atm	$\pi_s \cdot 10^2$ $P_{Man=0}$ Atm	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g. min. cm ⁻³	$\pi_s \cdot 10^2$ $P_{Man=0}$
1,000	2,462 ±0,0083	-186,5	+5,887	-3,17		2,663 ±0,050	-2,14
		-164,8	+5,199	-2,81			
		-133,0	+3,926	-2,77	-1,98		
		+80,5	-4,021	-1,41			
		+103,6	-4,989	-1,46			
		+163,3	-7,204	-1,07			
2,000	2,436 ±0,0022	-183,4	+6,762	-1,42		2,780 ±0,015	+0,38
		-158,6	+5,871	-1,19			
		-80,2	+2,987	-0,56	+0,33		
		+82,4	-2,805	+1,07			
		+162,7	-5,683	+1,77			
		+180,6	-6,351	+1,97			
4,000	2,457 ±0,0022	-172,5	+7,653	+1,18		3,139 ±0,029	+5,15
		-142,2	+6,688	+1,68			
		-80,4	+4,621	+2,52	+4,04		
		0	+2,159	+4,04			
		+161,7	-3,072	+6,57			
		+179,6	-3,504	+7,12			

Tab. 42 Messergebnisse von PAG H 6000 in Methanol (Glasmembran; 25°C)

$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_A \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	P_{Man} g/cm ²	$v \cdot 10^3$ cm/min	$\pi_s \cdot 10^2$ Atm	$\pi_s \cdot 10^2$ $P_{Man=0}$ Atm	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	$\pi_s^* \cdot 10^2$ $P_{Man=0}$
1,000	2,291 ±0,0069	-186,5	+6,787	-2,36	-0,31	2,688 ±0,045	-0,37
		-164,7	+5,804	-2,41			
		-133,0	+4,823	-1,71			
		-79,5	+2,842	-1,09			
		+103,3	-3,953	+0,97			
		+163,3	-6,154	+1,69			
2,000	2,308 ±0,0019	-183,4	+6,948	-1,75	+0,88	2,841 ±0,014	+1,09
		-158,5	+6,021	-1,49			
		-80,3	+3,336	-0,25			
		+82,4	-2,383	+2,09			
		+161,6	-5,062	+3,41			
		+180,6	-5,939	+3,31			
4,000	2,296 ±0,0026	-172,4	+8,883	+2,41	+5,51	2,990 ±0,042	+7,17
		-142,2	+7,676	+2,59			
		-80,5	+5,941	+4,26			
		0	+3,143	+5,50			
		+161,7	-2,279	+8,33			
		+179,7	-3,002	+8,44			

In Tabelle 43 und 44 sind die verschiedenen K_E -Werte, die nach Gleichung (35) umgekehrt proportional der Durchlässigkeit G sind, für die Messungen mit PAG H 2000 resp. H 6000 zusammengestellt.

Tab. 43 Zusammenfassung der K_E -Werte für Messungen mit PAG H 2000 in Methanol (25°C)

Behandlung	c = 0,010 g/ml		c = 0,020 g/ml		c = 0,040 g/ml	
	$K_E \cdot 10^{-4}$	K_E/K_A	$K_E \cdot 10^{-4}$	K_E/K_A	$K_E \cdot 10^{-4}$	K_E/K_A
Vor d. Osmose (K_A)	2,462	1,000	2,436	1,000	2,457	1,000
Während d. Osmose (K_E^*)	2,663	1,082	2,780	1,141	3,139	1,278
16 ^h nach Osmose	2,509	1,019	2,711	1,113	2,905	1,182
Nach Reinigung mit HNO ₃	2,436	0,989	2,457	1,009	2,460	1,001

Tab. 44 Zusammenfassung der K_E -Werte für Messungen mit PAG H 6000 in Methanol (25°C)

Behandlung	c = 0,010 g/ml		c = 0,020 g/ml		c = 0,040 g/ml	
	$K_E \cdot 10^{-4}$	K_E/K_A	$K_E \cdot 10^{-4}$	K_E/K_A	$K_E \cdot 10^{-4}$	K_E/K_A
Vor d. Osmose (K_A)	2,291	1,000	2,308	1,000	2,296	1,000
Während d. Osmose (K_E^*)	2,688	1,173	2,841	1,231	2,990	1,302
16 ^h nach Osmose	2,644	1,154	2,816	1,220	2,939	1,280
Nach Reinigung mit HNO ₃	2,308	1,007	2,296	0,995	2,291	0,998

Aus den Tabellen 43 und 44 können folgende Befunde entnommen werden: Der Wert von K_E^* während der Osmose ist immer grösser als der Wert K_A vor dem Versuch. Die Durchlässigkeit der Membran für das Lösungsmittel ist bei der osmotischen Messung somit geringer als bei der Eichung. Diese Verminderung der Lösungsmitteldurchlässigkeit klingt nur langsam ab, wie die ebenfalls höheren K-Werte, gemessen 16 Stunden nach der eigentlichen osmotischen Messung, zeigen. Nach Reinigung der Membran mit rauchender Salpetersäure ist dann die Durchlässigkeit genau gleich gross wie bei der Eichung.

Um das Problem noch näher abzuklären, und um den Molekulargewichtsbereich zu vergrössern, wurden weitere Messungen mit PAG H 2000, H 6000 und AG 29000 in Benzol als 3-proz. Lösung bei 25^oC durchgeführt. Benzol wurde gewählt, da es ein etwas besseres Lösungsmittel als Methanol für Polyäthylenglykole darstellt und apolar ist. Auch erhält man mit Benzol an Glasmembranen positive osmotische Drucke im Gegensatz zu Methanol. Die Versuche wurden analog wie diejenigen mit Methanol durchgeführt. Nach der osmotischen Messung wurde aber im Unterschied zu den obigen Versuchen die innere Lösungszelle zweimal mit Lösungsmittel gespült, aufgefüllt und sofort die Durchlässigkeit bestimmt, ohne zuerst das Lösungsmittel für längere Zeit durchzudrücken. Weitere K_E -Wert-Bestimmungen folgten dann mit der gleichen Lösungsmittel-Füllung nach 2 bzw. 18 Stunden und nach sechs Tagen. Auf diese Weise konnte die Änderung der Durchlässigkeit nach der Osmose (Desorption) besser verfolgt werden.

In Tabelle 45 sind die Werte der osmotischen Messungen zusammengefasst.

Tab. 45 Messergebnisse von PAG H 2000, H 6000 und AG 29000 in Benzol
(Glasmembran; $c_0 = 3,000 \cdot 10^{-2}$ g/ml; 25°C)

Substanz	$K_A \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	P_{Man} g/cm ²	$v \cdot 10^3$ cm/min	$\pi_s \cdot 10^2$ Atm	$\pi_s \cdot 10^2$ $P_{Man=0}$ Atm	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	$\pi_s \cdot 10^2$ $P_{Man=0}$ Atm
H 2000	2,215 ±0,0112	-251,0	+11,411	+8,61	12,46	3,175 ±0,068	17,84
		-121,0	+10,640	9,70			
		- 64,2	+ 8,350	10,22			
		0	+ 6,652	12,46			
		+ 55,5	+ 4,972	14,01			
H 6000	2,158 ±0,0072	-159,4	+12,503	+9,34	11,90	2,539 ±0,016	13,96
		-150,9	+12,270	9,63			
		-120,9	+11,150	10,12			
		- 64,3	+ 9,003	11,00			
		+ 56,5	+ 4,311	12,64			
AG 29000	2,146 ±0,0085	-139,1	+ 9,690	+5,83	6,78	2,326 ±0,043	7,36
		-104,4	+ 8,229	6,11			
		- 77,8	+ 7,256	6,58			
		- 44,3	+ 5,610	6,44			
		0	+ 3,740	6,78			
		+184,9	- 4,318	7,79			

In Tabelle 46 sind die verschiedenen K_E -Werte sowie die Quotienten (K_E/K_A) für die 3-proz. Lösungen zusammengestellt.

Tab. 46 Zusammenfassung der K_E -Werte für die 3-proz. PAG-Lösungen in Benzol (25°C)

Behandlung	H 2000		H 6000		AG 29000	
	$K_E \cdot 10^{-4}$	K_E/K_A	$K_E \cdot 10^{-4}$	K_E/K_A	$K_E \cdot 10^{-4}$	K_E/K_A
Vor d. Osmose (K_A)	2, 215	1, 000	2, 158	1, 000	2, 146	1, 000
Während d. Osmose (K_E^*)	3, 175	1, 433	2, 539	1, 176	2, 326	1, 084
Direkt n. Osmose	3, 399	1, 535	2, 671	1, 238	2, 494	1, 162
2 ^h nach Osmose	3, 148	1, 421	2, 531	1, 173	2, 485	1, 158
18 ^h nach Osmose	2, 831	1, 278	2, 411	1, 117	2, 337	1, 089
6 Tage nach Osmose	2, 613	1, 180	2, 347	1, 088	2, 304	1, 074
Nach Reinigung mit HNO ₃	2, 217	1, 001	2, 146	0, 994	2, 146	1, 000

Wie Tabelle 46 zeigt, sind auch hier die K_E -Werte während der eigentlichen osmotischen Messung, kurz darnach, sowie je 2 und 16 Stunden später viel höher als die Eichwerte vor der Messung. Selbst nach 6 Tagen Stehen mit reinem Lösungsmittel ist die ursprüngliche Durchlässigkeit noch nicht wieder erreicht. Sie tritt erst nach Reinigung der Membran mit rauchender Salpetersäure auf, wobei wieder die gleichen Durchlässigkeiten wie bei der Eichung erhalten werden.

Die Durchsicht der Werte der Tabellen 43, 44 und 46 zeigt ferner, dass die Durchlässigkeitsverminderung, gemessen durch das Verhältnis K_E/K_A , bei höheren Konzentrationen grösser ist. Die Molekulargewichtsabhängigkeit ist dagegen unterschiedlich: während bei den Messungen in Methanol die Durchlässigkeitsverminderung mit steigendem Molekulargewicht zunimmt, fällt sie dagegen bei den Messungen in Benzol. Um diese Unterschiede in der Molekulargewichtsabhängigkeit der Durchlässigkeitsänderung aufzuklären, wurden daher die Polyäthylenglykole in weiteren Lösungsmitteln gemessen und ferner entsprechende Daten an den Poly- α -methylstyrolen (vgl. Kapitel 3. 5. 2) herangezogen. Einige der erhaltenen Daten sind in Tabelle 47 für jeweils eine Konzentration zusammengestellt.

Tab. 47 Aenderung der Membrandurchlässigkeiten bei osmotischen Versuchen an Polyäthylenglykolen und Poly- α -methylstyrolen in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°C

Polymer	Lösungsmittel	$c_o \cdot 10^2$ g/ml	$K_A \cdot 10^{-4}$	$K_E^* \cdot 10^{-4}$	K_E/K_A
Polyäthylenglykol					
H 2000	Methylacetat	2,000	1,477±0,007	5,392±0,081	3,65
H 2000	Methanol	2,000	2,152±0,012	2,780±0,015	1,29
H 2000	Benzol	2,000	2,363±0,024	3,655±0,071	1,55
H 2000	Dimethylformamid	2,005	4,208±0,092	4,950±0,042	1,18
H 2000	Wasser	2,000	2,542±0,028	5,851±0,101	2,30
H 2000	Tetrachlorkohlenstoff	2,000	3,524±0,006	5,526±0,091	1,57
H 2000	Dioxan	1,999	6,489±0,071	8,129±0,104	1,25
H 2000	Nitrobenzol	2,000	8,884±0,020	10,483±0,142	1,18
H 2000	Benzylalkohol	2,000	33,162±0,560	36,442±0,609	1,10
H 6000	Methylacetat	2,000	1,421±0,011	4,055±0,047	2,85
H 6000	Methanol	2,000	2,054±0,008	2,841±0,014	1,38
H 6000	Benzol	2,000	1,320±0,016	1,856±0,039	1,41
H 6000	Dimethylformamid	2,002	4,208±0,092	4,614±0,061	1,10
H 6000	Wasser	2,000	2,439±0,015	5,071±0,107	2,08
H 6000	Tetrachlorkohlenstoff	2,000	3,385±0,016	5,849±0,088	1,73
H 6000	Nitrobenzol	2,000	8,702±0,029	8,803±0,139	1,01
H 6000	Benzylalkohol	2,000	33,073±0,530	30,335±0,611	0,92
Poly-α-methylstyrole					
PMS 2	Butanon	1,923	1,542±0,013	1,588±0,012	1,03
PMS 2	Benzol	2,269	2,363±0,024	2,525±0,023	1,07
PMS 2	Dimethylformamid	1,983	4,208±0,092	4,145±0,033	0,99
PMS 2	Dioxan	1,998	6,489±0,071	6,401±0,060	0,99
PMS 2	Nitrobenzol	2,003	8,884±0,020	9,309±0,101	1,05
PMS 6	Butanon	2,004	1,464±0,015	1,493±0,013	1,02
PMS 6	Benzol	2,073	2,158±0,056	2,226±0,041	1,03
PMS 6	Dimethylformamid	2,032	4,208±0,092	4,052±0,075	0,96
PMS 6	Dioxan	2,023	6,424±0,093	6,183±0,129	0,96
PMS 6	Nitrobenzol	1,823	8,702±0,029	8,659±0,284	1,00

Aus Tabelle 47 geht hervor, dass bei den Poly- α -methylstyrolen die Eichkonstanten K_A vor der Messung und während des osmotischen Versuches praktisch gleich gross sind. Diese apolaren Polymeren werden also offenbar an der stark polaren Glasmembran nicht adsorbiert. Im Gegensatz dazu werden die Durchlässigkeiten bei Messungen mit den polaren Polyäthylenglykolen durchwegs verringert. Dabei sind zwei Gruppen von Lösungsmitteln zu unterscheiden. Während die Durchlässigkeitsverminderung bei Messungen in Methylacetat, Benzol, Dimethylformamid, Wasser, Dioxan, Nitrobenzol und Benzylalkohol mit steigendem Molekulargewicht fällt, nimmt sie bei Methanol und Tetrachlorkohlenstoff mit steigendem Polymerisationsgrad zu.

Ein Hinweis für den Grund dieses unterschiedlichen Verhaltens ergibt sich aus folgenden Beobachtungen. Bei den Messungen in Methanol wurden gelegentlich unregelmässige Streuungen bemerkt. Besonders krass waren die Effekte bei den Messungen der Polyäthylenglykole in Tetrachlorkohlenstoff, bei denen sich die ganze Membran trübte. Aus Messungen der Zeitabhängigkeit der Staudinger-Indices war ferner bekannt (57), dass das System Polyäthylenglykol/Tetrachlorkohlenstoff metastabil ist und die Polyäthylenglykole aus Tetrachlorkohlenstoff nach einigen Wochen wieder auskristallisieren. Die Ursache für dieses Verhalten der Polyäthylenglykole in Methanol bzw. Tetrachlorkohlenstoff an Glasmembranen dürfte somit eine durch die Membran induzierte Kristallisation sein. Diese wird umso leichter erfolgen, je höher das Molekulargewicht ist. Die Durchlässigkeitsverminderung muss folglich mit dem Molekulargewicht zunehmen. Die mit steigendem Molekulargewicht abnehmende Durchlässigkeitsverminderung der Glasmembranen bei den Messungen der Polyäthylenglykole in den anderen Lösungsmitteln dürfte dagegen durch Adsorption im Membraninnern zu deuten sein. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad des Gelösten wird aber das Innere der Membran diesem immer schwieriger zugänglich.

3.4.4 Einfluss des Fremddruckes bei dynamischen osmotischen Messungen

Bei dynamischen osmotischen Messungen mit überlagertem Fremddruck an Glasmembranen wurde von (12) gefunden, dass die nach Gleichung (16) berechneten osmotischen Drucke mit zunehmendem Fremddruck absinken, bei nicht vorhandenem Fremddruck jedoch den von der Theorie geforderten Wert erreichen. Auch konnte gezeigt werden, dass der Abfall nicht durch örtliche Konzentrations-Erniedrigungen im Sinne der Ableitungen von Kuhn (45) hervorgerufen sein kann. Es wurde auch keine präparativ messbare Permeation festgestellt. Bei den Messungen mit PAG AG 4000 in Wasser, Methanol, Aceton, Benzol und Dioxan trat beim Dioxan im Gegensatz zu allen andern Lösungsmitteln ein negativer Steigungskoeffizient q in der Funktion ($\Pi_{\text{ber}} = m + q \cdot p_{\text{Man}}$) auf. Diese Fremddruck-Parameter q wurden mit der Polarität des Lösungsmittels und eventuellen Strömungsströmen in Verbindung gebracht. Die Berechnung des osmotischen Druckes bei den obigen Messungen nach Gleichung (16) wurde jedoch mit der Eichkonstanten K_A aus dem reinen Lösungsmittel durchgeführt. Wie aus Kapitel (3.4.3) hervorgeht, ist aber die Eichkonstante K_E^* unter osmotischen Bedingungen meistens beträchtlich höher als K_A .

Bei den eigenen Messungen unter Verwendung von K_A zur Berechnung des osmotischen Druckes trat die gleiche von (12) beschriebene Fremddruckabhängigkeit auf (Tabellen 41, 42 und 45). Diese Abhängigkeit konnte jedoch nicht mit der Viskosität und Polarität des Lösungsmittels erklärt werden. Wenn die osmotischen Drucke aber nach Gleichung (20) unter Verwendung von K_E^* berechnet werden, so verschwindet diese Fremddruckabhängigkeit. Als Beispiele mögen die in Tabellen 48 und 49 zusammengestellten osmotischen Messungen für PAG H 2000 in Methanol und für H 6000 in Nitrobenzol bei 25°C an Glasmembranen gelten. Die scheinbare Fremddruckabhängigkeit von Π_s bei diesen Messungen, wenn mit K_A aus dem reinen Lösungsmittel anstelle der wirklichen Eichkonstanten K_E^* gerechnet wird, ist z. B. aus Tabelle 41, 42 und 45 Spalte 5 ersichtlich.

Tab. 48 Beweis der Fremddruck-Unabhängigkeit des osmotischen Druckes (PAG H 2000 in Methanol bei 25°C an Glasmembranen)

$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	P_{Man} g/cm ²	$v \cdot 10^3$ cm/min	π_s^* g/cm ²	$\pi_s^* \cdot 10^2$ Atm
1,000	2,66 ±0,050	-186,5	+5,887	-22,88	-2,22
		-164,8	+5,199	-20,28	-1,96
		-133,0	+3,926	-22,04	-2,13
		+80,5	-4,021	-21,26	-2,06
		+103,6	-4,986	-23,39	-2,26
		+163,3	-7,204	-23,08	-2,23
					<u>-2,14 ± 0,048</u>
2,000	2,78 ±0,015	-183,4	+6,762	+3,60	+0,35
		158,6	+5,871	+3,63	+0,35
		-80,2	+2,987	+2,23	+0,22
		+82,4	-2,805	+3,47	+0,34
		+161,7	-5,683	+2,92	+0,28
		+180,6	-6,351	+3,18	+0,31
					<u>+0,31 ± 0,021</u>
4,000	3,14 ±0,029	-172,5	+7,653	+53,16	+5,15
		-142,2	+6,688	+45,32	+4,39
		-80,4	+4,621	+50,80	+4,92
		0	+2,159	+53,29	+5,16
		+161,7	-3,072	+51,40	+4,98
		+179,6	-3,504	+54,82	+5,31
					<u>+5,00 ± 0,13</u>

Tab. 49 Beweis der Fremddruck-Unabhängigkeit des osmotischen Druckes (PAG H 6000 in Nitrobenzol bei 25°C an Glasmembran)

$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	P_{Man} g/cm ²	$v \cdot 10^3$ cm/min	π_s^* g/cm ²	$\pi_s^* \cdot 10^2$ Atm
1,000	8,13 ±0,080	-197,0	+2,765	+ 33,38	+ 3,23
		-158,2	+2,320	36,51	3,53
		-142,3	+2,069	33,16	3,21
		- 99,8	+1,557	32,15	3,11
		0	+0,377	36,75	3,56
		+195,2	-2,056	33,96	<u>3,28</u>
					3,32 ± 0,076
2,000	8,80 ±0,039	-198,5	+3,224	+102,25	9,90
		-144,4	+2,610	102,37	9,91
		- 69,9	+1,769	102,85	9,96
		0	+0,962	101,51	9,83
		+198,8	-1,285	102,73	<u>9,94</u>
					9,91 ± 0,022
3,000	9,89 ±0,034	-195,4	+3,831	+220,00	+21,29
		-148,0	+3,359	220,80	21,37
		-101,2	+2,867	218,64	21,17
		0	+1,843	218,52	21,15
		+ 50,2	+1,336	218,57	<u>21,16</u>
					21,23 ± 0,043

Die Werte in den Tabellen 48 und 49 zeigen, dass für verschiedene Molekulargewichte und Lösungsmittelviskositäten sowie auch im negativen osmotischen Bereich eine gute Uebereinstimmung der Werte über den ganzen Fremddruckbereich herrscht. Auch bei allen anderen Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln (Kapitel 3.5.2) ist keine Fremddruckabhängigkeit festzustellen, wenn K_E^* an Stelle von K_A zur Berechnung des osmotischen Druckes verwendet wird.

Der osmotische Druck kann nicht nur nach Gleichung (20) $v = A + B \cdot p_{\text{Man}}$ aus $v_{P_{\text{Man}}=0}$ und $K_E^* (= -1/B)$ bei Fremddruck P_{Man} gleich Null ausgerechnet werden. Man kann natürlich auch den Fremddruck $(p_{\text{Man}})_{v=0}$ bei der Einströmgeschwindigkeit v in die Lösungszelle gleich Null bestimmen. Mit Hilfe des Achsenabschnittes A und der Konstanten K_E^* kann dann nach Gleichung (22) $A = \pi^*/K_E^*$ der osmotische Druck berechnet werden. Aus Tabelle 50 geht hervor, dass beide Berechnungsmöglichkeiten unabhängig von Lösungsmittel und Konzentration dieselben osmotischen Drucke ergeben.

Tab. 50 Berechnung des osmotischen Druckes aus Einströmgeschwindigkeit bzw. Fremddruck gleich Null (PAG H 6000; Glasmembran; 25°C)

Lösungs- mittel	$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	P_{Man} $v=0$ g/cm ²	$\pi_s^* \cdot 10^2$ $v=0$ Atm	$v \cdot 10^3$ $P_{Man}=0$ cm/min	$\pi_s \cdot 10^2$ $P_{Man}=0$ Atm
Benzol	1,000	1,67±0,009	29	2,78	1,934	2,73
	2,000	1,86±0,039	90	8,69	5,552	8,72
	3,000	2,54±0,016	144	13,95	6,502	13,96
	4,000	2,29±0,062	200	19,40	9,988	19,38
Dioxan	1,000	6,96±0,091	40	3,97	0,582	3,95
	2,000	6,90±0,057	82	7,94	1,176	8,06
	4,000	6,88±0,064	184	17,81	2,590	17,72
DFA	1,000	4,27±0,096	41	3,93	1,003	9,37
	2,000	4,61±0,061	96	9,33	2,221	9,37
	4,000	4,30±0,085	221	21,42	5,431	21,37
Methanol	1,000	2,69±0,045	-3	-0,32	-0,179	-0,37
	2,000	2,84±0,014	11,1	1,07	-0,502	1,09
	4,000	2,99±0,042	74	7,17	3,148	7,17

3. 4. 4. 1 Lösungsmittelkompressibilität bei Ueberdruck-Messungen

Da bei Ueberdruckmessungen eine Komprimierung der Flüssigkeit eintritt, war abzuklären, ob eine solche Volumenverkleinerung einen Effekt auf die Steighöhendifferenz in den Kapillaren bewirkt, da diese Differenz nach Gleichung (16) auch bei dynamischen Messungen berücksichtigt werden muss.

Es wurden folgende Ansätze aufgestellt:

$$\begin{aligned} \kappa V &= -\Delta V \\ \Delta h \cdot \pi \cdot r^2 &= \Delta V \\ (44) \quad \Delta h &= \frac{\kappa \cdot V \cdot \Delta p}{\pi \cdot r^2} \end{aligned}$$

Darin bedeuten κ die isotherme Kompressibilität (cm^2/dyn), V das Kammer-
volumen (20 cm^3), Δp der maximal angelegte Ueberdruck ($200 \text{ g/cm}^2 = 2 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^2$), r den Kapillarradius ($0,1 \text{ cm}$), ΔV die Volumkontraktion unter der Druck-
änderung Δp und Δh die Steighöhenänderung (cm) in den Kapillaren, verursacht
durch die Kompressibilität der Flüssigkeit.

In Tabelle 51 sind einige Werte für verwendete Lösungsmittel zusammenge-
fasst.

Tab. 51 Aenderung der Steighöhen in den Kapillaren durch die Flüssigkeits-Kom-
pressibilität bei 25°C

Lösungsmittel	$\kappa \cdot 10^{11}$ cm^2/dyn	$\Delta h \cdot 10^3$ cm
Wasser	4,57	5,8
Benzol	9,67	12,3
CCl_4	10,67	13,6
Methanol	12,39	15,8
Aceton	12,39	15,8
n-Heptan	14,24	18,1

Die Verminderung der Steighöhe in der Kapillare bei maximal angelegtem Fremd-
druck P_{Man} beträgt also ungefähr $0,5 - 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$. Da immer in der Nähe der Steig-
höhendifferenz gleich Null und relativ kleine Molekulargewichte gemessen wurden,
kann die von T a l e n (21) berücksichtigte Steighöhendifferenz bedingt durch die Kom-
pressibilität vernachlässigt werden.

3.5 Lösungsmittel-Einfluss auf den Staverman-Effekt

3.5.1 Allgemeines

Nach den Ableitungen der Thermodynamik irreversibler Prozesse (9, 55) sollte der osmotische Druck an nicht-semipermeablen Membranen auch dann geringer als der klassisch aus van't Hoff-Term und Virialkoeffizienten berechenbare Π_{theor} sein, wenn praktisch noch keine Permeation des Gelösten oder von Teilen davon nachweisbar ist. Als "osmotischer Druck" wird dabei die mit den üblichen Methoden der Druckmessung erfassbare Grösse bezeichnet. Der an solchen nicht-semipermeablen Membranen zur Versuchszeit Null bestimmbare osmotische Druck Π_s ist nach Staverman (9, 55) über einen Selektivitätskoeffizienten s mit dem theoretischen berechenbaren osmotischen Druck Π_{theor} verbunden.

$$(45) \quad \Pi_s = s \cdot \Pi_{\text{theor}}$$

Die Grösse Π_s kann dabei entweder durch dynamische osmotische Messungen mit überlagertem Fremddruck oder aber aus Einstellungskurven erhalten werden, wenn diese auf unendlich kleine Einstellungsgeschwindigkeit zurückextrapoliert werden (34). Vermutungen (58), dass starke Abweichungen der Selektivitätskoeffizienten vom Wert 1 (semipermeable Membran) durch den Aufbau einer Nernst-Brunner'schen Diffusionsschicht in der Nähe der Membran oder durch mangelnde Temperaturkonstanz bedingt seien, konnten durch die Messungen mit und ohne Rühren und unter Kontrolle der Steighöhenbilanz für die hier verwendeten Osmometer und Membranen als nicht begründet zurückgewiesen werden (vgl. Kapitel (3.4.2)). Untersuchungen (50) über den Einfluss von Lösungsmitteln auf den Wert Π_s an einem Polyäthylenglykol vom ungefähren Wert 4000 an Cellophan-600-Membranen ergaben zwei bemerkenswerte Ergebnisse. Einmal wurden bei einigen Lösungsmitteln starke progressive Abfälle der reduzierten osmotischen Drucke (Π_s/c) bei kleinen Konzentrationen gefunden, wobei u. U. sogar negative osmotische Drucke auftraten. Zum andern ergab sich an Cellophan-Membranen eine einfache Beziehung zwischen dem durch Extrapolation der reduzierten osmotischen Drucke auf $c \rightarrow 0$ berechenbaren Molekulargewichte M_s und der reziproken Lösungsmittel-Viskosität.

Es wird daher in den folgenden Abschnitten die Lösungsmittelabhängigkeit der reduzierten osmotischen Drucke im nichtsemipermeablen Bereich der Glasmembra-

nen bei Polyäthylenglykolen und Poly- α -methylstyrolen untersucht, um festzustellen, ob bei Glasmembranen ein analoger Lösungsmiteleinfluss auf den Selektivitätskoeffizienten besteht wie bei Cellophan 600-Membranen.

3.5.2 Konzentrationsabhängigkeit osmotischer Drucke

Der isochorogene osmotische Druck ist bei Messungen zur Versuchszeit Null mit dem Wert π_s identisch. Da dynamische osmotische Messungen praktisch die Messung zur Zeit $t = 0$ gestatten, ergeben sie somit direkt π_s .

In den Tabellen 52 und 53 sind die dynamischen osmotischen Messungen mit Polyäthylenglykol H 2000 bzw. H 6000 in verschiedenen Lösungsmitteln an Glasmembranen zusammengestellt.

Bei früheren Untersuchungen (50) an einem Polyäthylenglykol AG 4000 in verschiedenen Lösungsmitteln an einer Glasmembran wurden teilweise anomale Konzentrationsabhängigkeiten der reduzierten osmotischen Drucke beobachtet. Wie die Abbildungen 17 und 18 zeigen, treten derartige Effekte auch bei den Lösungen der Polyäthylenglykole H 2000 und H 6000 in gewissen Lösungsmitteln auf. Die Lösungsmittel lassen sich dabei in zwei Gruppen einteilen. Die Gruppe I umfasst Lösungsmittel, die ein normales Verhalten zeigen, d. h. in der Reihenentwicklung

$$(46) \quad \pi_s/c = (RT/M_{\text{osm}}) + B_{\text{osm}} \cdot c + C_{\text{osm}} \cdot c^2 + \dots$$

positive, scheinbare 2. Virialkoeffizienten B_{osm} und für den untersuchten Konzentrationsbereich evtl. auch schon positive, scheinbare 3. Virialkoeffizienten C_{osm} aufweisen. Zu dieser Gruppe zählen Benzylalkohol, Nitrobenzol, Dioxan, Dimethylformamid und Methylacetat. Eine zweite Gruppe ist durch einen starken Abfall der reduzierten osmotischen Drucke im Bereiche niedriger Konzentrationen, also durch scheinbar negative 3. Virialkoeffizienten sowie scheinbar ausserordentlich hohe 2. Virialkoeffizienten, gekennzeichnet. Zu dieser Gruppe gehören Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Nicht eindeutig gelingt die Zuordnung von Methanol und Wasser. Die Lösungen in Methanol zeigen beim Polyäthylenglykol H 2000 ein normales Verhalten im untersuchten Konzentrationsbereich von 1 - 4 %, während bei den Messungen am Polyäthylenglykol AG 4000 unterhalb einer Konzentration von 3 % und beim

Tab. 52 Osmotische Messungen mit PAG H 2000 in verschiedenen Lösungsmitteln (Glasmembran; 25°C)

Lösungs- mittel	$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	$v \cdot 10^3$ $p_{Man=0}$ cm/min	$\pi_s^* \cdot 10^2$ Atm	π_s^*/c Atm · ml · g ⁻¹
Methyl- acetat	1,000	5,734±0,064	+0,204	+ 1,05	+ 1,05
	2,000	5,392±0,081	+1,087	+ 5,26	+ 2,63
	4,000	3,731±0,104	+7,497	+25,11	+ 6,11
Methanol	1,000	2,663±0,050	-1,057	- 2,14	- 2,14
	2,000	2,780±0,015	+0,178	+ 0,38	+ 0,19
	4,000	3,139±0,029	+2,152	+ 5,15	+ 1,29
Benzol	1,000	3,672±0,043	+1,060	+ 3,29	+ 3,29
	2,000	3,655±0,071	+3,497	+10,81	+ 5,41
	3,000	3,175±0,068	+6,647	+17,84	+ 5,95
	4,000	4,706±0,065	+6,897	+27,45	+ 6,86
DMF	1,000	4,970±0,070	+1,521	+ 6,91	+ 6,91
	2,000	4,950±0,042	+3,394	+15,36	+ 7,68
	4,000	4,439±0,060	+7,916	+32,13	+ 8,03
Wasser	1,000	6,398±0,083	-0,387	+ 2,39	+ 2,39
	2,000	5,851±0,101	+1,227	+ 6,93	+ 3,47
	4,000	5,711±0,078	+4,508	+24,85	+ 6,21
Tetrachlor- kohlenstoff	0,500	4,863±0,098	-0,653	- 4,87	- 9,74
	1,000	5,501±0,074	-0,096	- 0,81	- 0,81
	2,000	5,526±0,091	+1,304	+11,05	+ 5,53
Dioxan	1,000	7,592±0,069	+0,826	+ 6,23	+ 6,23
	2,000	8,129±0,104	+1,605	+12,97	+ 6,49
	4,000	9,573±0,120	+3,449	+32,82	+ 8,21
Nitrobenzol	1,000	9,138±0,162	+0,414	+ 4,39	+ 4,39
	2,000	10,483±0,142	+1,132	+13,77	+ 6,89
	3,000	12,578±0,256	+2,058	+29,95	+ 9,98
Benzyl- alkohol	1,000	37,450±0,412	+0,186	+ 7,02	+ 7,02
	2,000	36,442±0,609	+0,487	+17,89	+ 8,95
	3,000	34,844±0,816	+0,899	+31,58	+10,53
	4,000	36,618±0,710	+1,402	+51,75	+12,94

Tab. 53 Osmotische Messungen mit PAG H 6000 in verschiedenen Lösungsmitteln (Glasmembran; 25°C)

Lösungs- mittel	$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g. min. cm ⁻³	$v \cdot 10^3$ $p_{Man} = 0$ cm/min	$\pi_s^* \cdot 10^2$ Atm	π_s^*/c Atm. ml. g ⁻¹
Methyl- acetat	1,000	4,575±0,051	+0,006	+ 0,02	+ 0,02
	2,000	4,055±0,047	+0,983	+ 3,58	+ 1,79
	4,000	2,966±0,076	+8,521	+22,69	+ 5,67
Methanol	1,000	2,688±0,045	-0,179	- 0,37	- 0,37
	2,000	2,841±0,014	+0,502	+ 1,09	+ 0,55
	4,000	2,990±0,042	+3,148	+ 7,17	+ 1,79
Benzol	1,000	1,669±0,009	+1,934	+ 2,73	+ 2,73
	2,000	1,856±0,039	+5,552	+ 8,72	+ 4,36
	3,000	2,539±0,016	+6,502	+13,96	+ 4,65
	4,000	2,294±0,062	+9,988	+19,38	+ 4,85
DMF	1,000	4,271±0,096	+1,003	+ 3,92	+ 3,92
	2,000	4,614±0,061	+2,221	+ 9,37	+ 4,69
	4,000	4,303±0,085	+5,431	+21,37	+ 5,34
Wasser	1,000	5,578±0,122	-0,052	- 0,28	- 0,28
	2,000	5,071±0,107	+0,950	+ 4,65	+ 2,33
	4,000	4,590±0,145	+3,765	+16,68	+ 4,17
Tetrachlor- kohlenstoff	0,500	4,584±0,069	-0,697	- 4,90	- 9,80
	1,000	4,682±0,038	-0,212	- 1,52	- 1,52
	2,000	5,849±0,088	+1,203	+10,79	+ 5,40
Dioxan	1,000	6,958±0,091	+0,582	+ 3,95	+ 3,95
	2,000	6,895±0,057	+1,176	+ 8,06	+ 4,03
	4,000	6,882±0,064	+2,590	+17,72	+ 4,43
Nitrobenzol	1,000	8,132±0,080	+0,377	+ 3,56	+ 3,56
	2,000	8,803±0,139	+0,962	+ 9,83	+ 4,92
	3,000	9,892±0,134	+1,843	+21,16	+ 7,05
Benzyl- alkonol	1,000	31,241±0,393	+0,132	+ 4,16	+ 4,16
	2,000	30,335±0,611	+0,346	+10,58	+ 5,29
	3,000	32,876±0,807	+0,691	+22,90	+ 7,63
	4,000	35,598±0,742	+1,188	+42,63	+10,66

Polyäthylenglykol H 6000 unterhalb einer Konzentration von 2 % der anomale Abfall von π_s/c auftritt. Wasser zeigt beim H 6000 ein der Gruppe I vergleichbares Verhalten, während die Anomalien bei AG 4000 bei Konzentrationen unterhalb 2 % und beim H 2000 bei Konzentrationen zwischen 2 und 4 % erscheinen. Da das Einsetzen der Anomalien somit je nach Molekulargewicht verschieden ist, dürften auch Methanol und Wasser der Gruppe II zugeordnet sein.

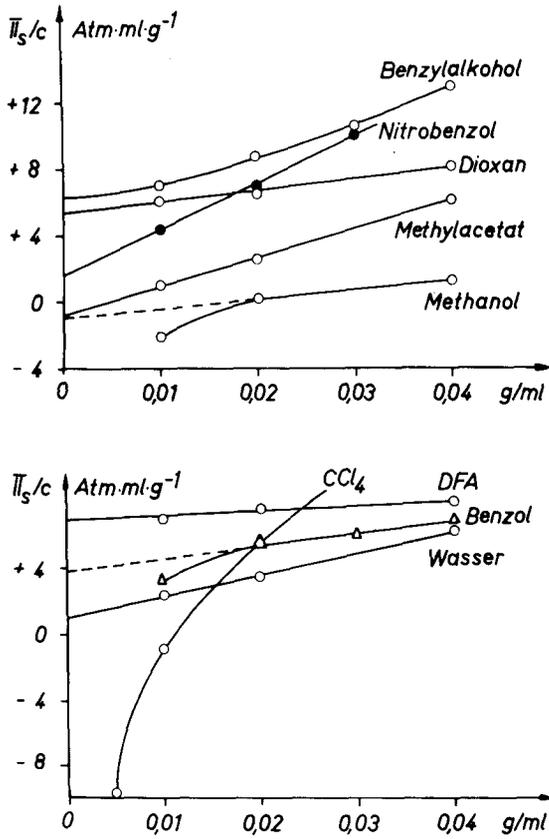


Abb. 17 Konzentrationsabhängigkeit reduzierter osmotischer Drucke $\bar{\pi}_s/c$ beim Polyethylenglykol H 2000 an Glasmembranen bei 25°C in verschiedenen Lösungsmitteln

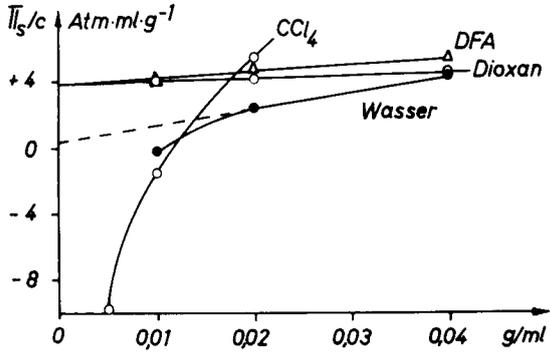
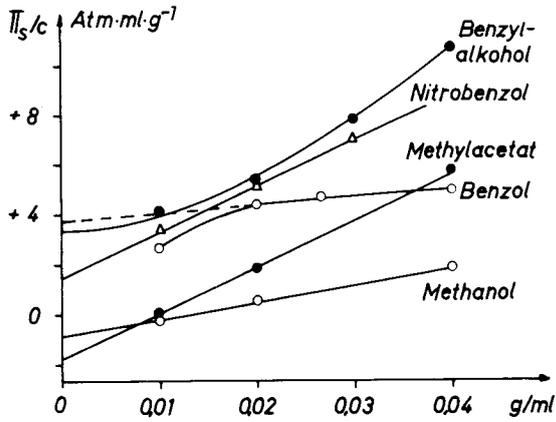


Abb. 18 Konzentrationsabhängigkeit reduzierter osmotischer Drucke $\bar{\Pi}_s/c$ beim Polyäthylenglykol H 6000 an Glasmembranen bei 25°C in verschiedenen Lösungsmitteln

Der Effekt, dass bei den Polyäthylenglykolen bei gewissen Lösungsmitteln grosse Anomalien bei der Konzentrationsabhängigkeit reduzierter osmotische Drucke auftreten, kann natürlich rein formal durch eine Konzentrationsabhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten beschrieben werden. Offen bleibt dabei aber die molekulare Ursache und damit die Frage, ob ein solcher Effekt aus anderen Moleküleigenschaften bzw. Wechselwirkungen vorhersagbar ist. Ein Hinweis auf die Ursache ergibt sich aus dem Befund, dass ein solcher Effekt stets nur bei den gut kristallisierenden Polyäthylenglykolen gefunden wurde, nicht aber bei den amorphen Poly- α -methylstyrolen. In Tabelle 54 sind als Beispiel die Werte osmotischer Messungen mit Poly- α -methylstyrol PMS 2 in Butanon aufgeführt und in Abbildung 2 graphisch dargestellt. In den Tabellen 55 und 56 sind die dynamischen osmotischen Messungen mit den Poly- α -methylstyrolen PMS 2 bzw. PMS 6 in verschiedenen Lösungsmitteln an Glasmembranen zusammengestellt.

Tab. 54 Osmotische Messungen mit PMS 2 in Butanon (Glasmembran; 25°C)

$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	p_{Man} g/cm ²	$v \cdot 10^3$ cm/min	$v \cdot 10^3$ $p_{Man}^*=0$ cm/min	$\pi_s^* \cdot 10^2$ $p_{Man}^*=0$ Atm	π_s^*/c Atm · ml · g ⁻¹
1,0250	1,576±0,009	-182,2	+14,931			
		-124,2	+11,407			
		- 58,8	+ 7,270	3,463	4,22	4,12
		0	+ 3,444			
1,9231	1,588±0,012	+183,8	- 8,225			
		-168,3	+17,059			
		-110,9	+13,662			
		- 58,1	+10,174	6,574	8,08	4,20
2,9011	1,614±0,014	0	+ 6,702			
		+191,5	- 5,546			
		-150,5	+18,980			
		-100,3	+15,930			
3,7721	1,624±0,005	- 48,4	+ 2,836	9,750	12,18	4,20
		0	+ 9,900			
		+116,5	+ 2,422			
		-114,6	+19,761			
		- 57,5	+16,326			
		0	+12,838	12,762	16,04	4,25
		+ 61,4	+ 8,960			
		+158,5	+ 2,980			

Tab. 55 Osmotische Messungen mit PMS 2 in verschiedenen Lösungsmitteln (Glasmembran; 25°C)

Lösungs- mittel	$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	$v \cdot 10^3$ $p_{Man=0}$ cm/min	$\pi_s^* \cdot 10^2$ $p_{Man=0}$ Atm	π_s^*/c Atm · ml · g ⁻¹
Butanon	1,0250	1,576±0,009	3,463	4,22	4,12
	1,9231	1,588±0,012	6,574	8,08	4,20
	2,9011	1,614±0,014	9,750	12,18	4,20
	3,7721	1,624±0,005	12,762	16,04	4,25
Benzol	1,0143	2,446±0,018	2,325	4,81	4,74
	2,2691	2,525±0,023	5,273	11,26	4,96
	3,0542	2,338±0,027	7,897	15,62	5,11
	4,0750	2,398±0,016	10,911	22,13	5,43
DMF	1,0279	4,102±0,029	1,465	5,50	5,35
	1,9830	4,145±0,033	2,834	10,74	5,42
	2,9856	4,243±0,044	4,231	16,41	5,50
	3,9143	4,323±0,037	5,536	21,88	5,59
Dioxan	1,0448	6,263±0,048	1,048	6,53	6,25
	1,9976	6,401±0,060	2,013	12,81	6,41
	2,9906	6,588±0,049	3,006	19,69	6,58
	4,0216	6,681±0,071	4,088	27,15	6,75
Nitro- benzol	1,0708	8,832±0,062	0,723	7,41	6,92
	2,0031	9,309±0,101	1,320	14,26	7,12
	2,9964	9,522±0,075	2,024	22,36	7,46
	3,9917	9,686±0,064	3,185	35,80	8,97

Tab. 56 Osmotische Messungen mit PMS 6 in verschiedenen Lösungsmitteln (Glasmembran; 25°C)

Lösungs- mittel	$c \cdot 10^2$ g/ml	$K_E^* \cdot 10^{-4}$ g · min · cm ⁻³	$v \cdot 10^3$ $p_{Man} = 0$ Atm	$\pi_s^* \cdot 10^2$ $p_{Man} = 0$ Atm	π_s^*/c Atm · ml · g ⁻¹
Butanon	0,9980	1,484±0,007	1,522	1,75	1,75
	2,0040	1,493±0,013	3,049	3,52	1,76
	2,9862	1,517±0,011	4,533	5,32	1,78
	3,7979	1,531±0,009	5,875	6,96	1,83
Benzol	0,9949	2,093±0,033	1,236	2,19	2,20
	2,0731	2,226±0,041	2,617	4,93	2,38
	2,9970	2,250±0,037	3,925	7,47	2,49
	4,1212	2,190±0,028	5,906	10,94	2,66
DMF	1,0034	4,092±0,092	0,639	2,39	2,38
	2,0323	4,052±0,075	1,236	4,58	2,25
	2,9922	3,961±0,087	1,778	6,44	2,15
	3,9489	3,952±0,068	2,214	8,00	2,03
Dioxan	1,0769	6,017±0,101	0,587	3,51	3,26
	2,0231	6,183±0,129	1,072	6,59	3,26
	3,0362	6,515±0,086	1,539	9,97	3,28
	4,0495	6,211±0,107	2,180	13,46	3,32
Nitro- benzol	0,9878	8,711±0,175	0,369	3,73	3,78
	1,8226	8,659±0,284	0,696	6,99	3,84
	2,3865	8,736±0,129	0,916	9,29	3,89
	3,8883	8,376±0,088	1,615	15,70	4,04

Aus der Abbildung 19 geht hervor, dass die Poly- α -methylstyrole in allen Lösungsmitteln ein normales Verhalten zeigen und keine progressive Abfälle bei niedrigen Konzentrationen auftreten. Der negative scheinbare zweite Virialkoeffizient beim PMS 6 in Dimethylformamid deutet auf eine Assoziation des unpolaren Poly- α -methylstyrols im relativ polaren Dimethylformamid hin. Dies konnte durch unabhängige Lichtstreuungsmessungen mit dem gleichen System bewiesen werden, wobei ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes von 8010 ± 110 und ein scheinbarer 2. Virialkoeffizient von $*B_w = -16 \text{ Atm. ml}^2 \cdot \text{g}^{-2}$ erhalten wurde.

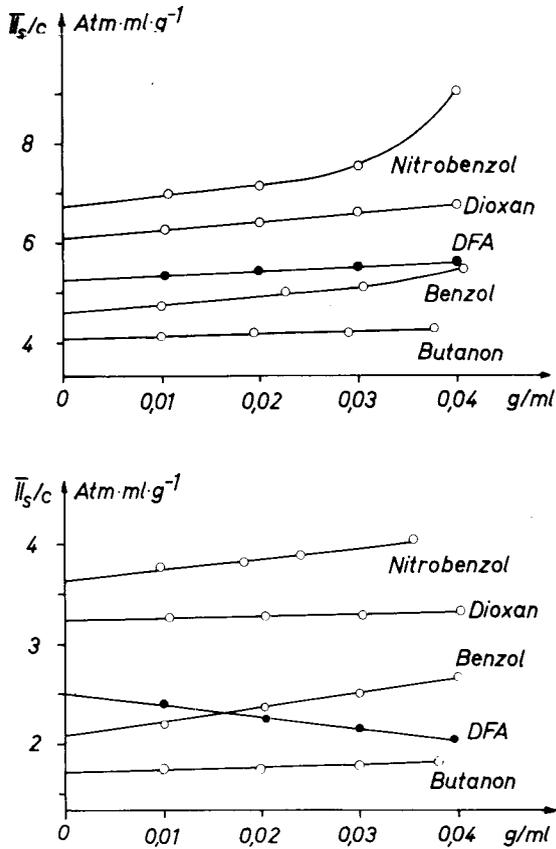


Abb. 19 Konzentrationsabhängigkeit reduzierter osmotischer Drucke $\bar{\Pi}_s/c$ bei den Poly- α -methylstyrolen PMS 2 (oberes Diagramm) und PMS 6 (unteres Diagramm) an Glasmembranen bei 25⁰C in verschiedenen Lösungsmitteln

Wenngleich der Befund, dass Anomalien in der Konzentrationsabhängigkeit osmotischer Drucke nur bei den gut kristallisierenden Polyäthylenglykolen auftraten, an nur zwei Polymertypen nicht als gesichert gelten kann, kann man doch als weitere Stütze anführen, dass unter den vier Lösungsmitteln, bei denen der Effekt beim Polyäthylenglykol beobachtet wurde, gerade die beiden sind, bei denen eine durch die Membran induzierte Auskristallisation auftrat (Tetrachlorkohlenstoff und Methanol). Ein weiteres Lösungsmittel weist mit Polyäthylenglykol eine Mischungslücke auf (Wasser) und im vierten (Benzol) sind die Polyäthylenglykole assoziiert (57).

Ist aber der Effekt in irgendeiner Weise mit einer Auskristallisation in der Membran verbunden, so kann er nach den üblichen Vorstellungen nicht durch lokale Konzentrationserhöhungen im Innern der Membran an der Grenze zum Lösungsmittel und damit durch die dem Strömungsvorgang entgegenwirkenden "lokalen osmotischen Drucke" erklärt werden, da kristallisierte Phasen nichts zum chemischen Potential beitragen. Dieser Schluss ist jedoch nur für unendlich grosse Phasen gültig. Wie jedoch Tolman bereits 1913 zeigte (59), ist bei sehr feinverteilten Substanzen bei der Phasenregel die Anzahl der Phasen durch die Anzahl der nicht-identischen Regionen zu ersetzen. Die osmotische Membran mit ihren sehr feinen Poren (Durchmesser $9 - 12 \text{ \AA}$) zwingt aber nun die Polyäthylenglykole, in sehr unterschiedlich ausgedehnten Regionen "auszukristallisieren". Diese Regionen können damit aber sehr wohl zum chemischen Potential beitragen. Sie wirken im Sinne einer lokalen Konzentrationserhöhung im Innern der Membran und können daher einen negativen Volumfluss erzeugen. Anzahl und Grösse der nicht-identischen Regionen müssen von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden sein. Entsprechend wird auch kein Zusammenhang zwischen der Konzentrationsabhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten und der Durchlässigkeitsverminderung der Membran gefunden.

Die aus den "normalen" Kurvenstücken der Konzentrationsabhängigkeit reduzierter osmotischer Drucke berechenbaren 2. Virialkoeffizienten sind in Tabelle 57 den nach den anderen Methoden ermittelten gegenübergestellt. Da es sich um Substanzen mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen handelt, sind die Virialkoeffizienten aus Dampfdruck-Osmometrie (DO), Sedimentationsgleichgewicht (SE) und Lichtstreuung (LS) direkt vergleichbar.

Tab. 57 Vergleich der zweiten Virialkoeffizienten

Substanz	Lösungsmittel	*B [Atm·ml ² ·g ⁻²]			
		Osmose	DO	SE	LS
Polyäthylen- glykol H 6000	Methylacetat	187,9			
	Methanol	66,2	90		40
	Benzol	27,4	77		
	Dimethyl- formamid	45,0			
	Wasser	120,0			
	Dioxan	20,3			
	Nitrobenzol	182,6			
	Benzylalkohol	12,0			
	Tetrachlor- kohlenstoff	*)			
Polyäthylen- glykol H 2000	Methylacetat	171,2			
	Methanol	55,6	85		91
	Benzol	77,6	-49		
	Dimethyl- formamid	30,0	63		
	Wasser	129,7			
	Dioxan	70,6			
	Nitrobenzol	272,5			
	Benzylalkohol	91,0			
	Tetrachlorkoh- lenstoff	*)			
Poly- α-me- thylstyrol PMS 2	Acetonitril				44,5
	Butanon	4,2			
	Benzol	17,4	103		
	Dimethyl- formamid	8,6			
	Dioxan	16,3			
	Nitrobenzol	20,7			
Poly- α-me- thylstyrol PMS 6	Toluol			52	49
	Butanon	3,4			
	Benzol	13,7	13,4		
	Dimethyl- formamid	-11,7			-15,9
	Dioxan	0,9			
	Nitrobenzol	10,1			
	Toluol			34	

*) nicht auswertbar

Der Tabelle 57 ist zu entnehmen, dass die osmotisch bestimmten Virialkoeffizienten mit einer Ausnahme niedriger als die nach anderen Methoden ermittelten sind. Ein solcher Effekt ist an und für sich nicht verwunderlich, da auch die osmotisch bestimmten Molekulargewichte höher sind als die wahren Zahlenmittel. Auffällig ist, dass beim Polyäthylenglykol H 2000 in Benzol ein positiver 2. Virialkoeffizient von $78 \text{ Atm. ml}^2 \cdot \text{g}^{-2}$ gefunden wird, während die Messungen mit dem Dampfdruckkosmometer einen Wert von -49 (und damit Assoziation) ergaben. Genauere Aussagen über die Grösse der Abweichungen von den wahren Virialkoeffizienten lassen sich nicht machen und dürften auch schwierig sein, da von (10) gezeigt werden konnte, dass die osmotischen Virialkoeffizienten bei Messungen an nicht-semipermeablen Membranen selbst bei praktisch noch richtigen Molekulargewichten schon ausserordentlich stark vom Membrantyp abhängen können.

3.5.3 Viskositätsabhängigkeit osmotischer Drucke

Durch Extrapolation der reduzierten osmotischen Drucke Π_s/c auf die Konzentration $c = 0$ (vgl. Abbildungen 17, 18 und 19), wird ein Wert $(\Pi_s/c)_0$ erhalten, aus dem nach der van't Hoff'schen Gleichung ein scheinbares Molekulargewicht M_s berechnet werden kann. Die entsprechenden Messdaten sind in Tabelle 58 zusammengestellt.

Tab. 58 Reduzierte osmotische Drucke für die gemessenen Polymere

Name	Viskosität cp	$(\pi_s/c)_0$ Atm. ml. g ⁻¹				
		Polyaethylenglykol			Poly- α -methyl- styrol	
		H 2000	AG 4000*)	H 6000	PMS 2	PMS 6
Aceton	0,307		-0,60			
Methylacetat	0,362	-0,80		-1,85		
Butanon	0,397				4,10	1,71
Methanol	0,545	-0,90	-1,10	-0,85		
Benzol	0,603	3,75	5,50	3,75	4,58	2,10
Dimethyl- formamid	0,804	6,85	6,10	3,60	5,26	2,51
Wasser	0,894	1,00	3,65	-0,10		
Tetrachlor- kohlenstoff	0,901	**)	**)	**)		
Dioxan	1,189	5,40	6,10	3,65	6,09	3,25
Nitrobenzol	1,789	1,70		1,55	6,71	3,65
Benzylalkohol	5,483	6,15		3,10		

*) neu berechnet aus (50)

***) nicht auswertbar

Aus der Tabelle 58 wie auch schon aus den Abbildungen 17, 18 und 19 geht hervor, dass die $(\pi_s/c)_0$ -Werte und damit auch die berechneten Molekulargewichte anders als bei Messungen an semipermeablen Membranen stark vom Lösungsmittel abhängen. In einigen Fällen werden negative $(\pi_s/c)_0$ -Werte beobachtet, was bei formaler Auswertung zu physikalisch sinnlosen negativen Molekulargewichten führt.

Die Durchsicht der Werte zeigt, dass bei allen fünf untersuchten Polymeren die $(\pi_s/c)_0$ -Werte im grossen und ganzen umso höher sind, je höher die Viskosität des Lösungsmittels ist. Ein solches Verhalten wurde bereits von (34) bei Messungen am Polyaethylenglykol AG 4000 in verschiedenen Lösungsmitteln an Cellophan 600-Membran gefunden. Es wurde auch bereits gezeigt, dass man durch Extrapolation der Werte auf die Viskosität unendlich ein Molekulargewicht erhalten kann, welches mit grosser Wahrscheinlichkeit das wahre Zahlenmittel des Molekulargewichtes darstellt.

In Abbildung 20 wurden daher die reduzierten osmotischen Drucke $(\pi_s/c)_0$ gegen die reziproke Viskosität der Lösungsmittel für die Messungen an den beiden Poly- α -methylstyrolen in den verschiedenen Lösungsmitteln aufgetragen. Nach Abbildung 20 ordnen sich die Messwerte bei jeder Probe auf einer einzigen Kurve an. Diese Kurven können ohne grössere Schwierigkeiten auf unendliche Viskosität extrapoliert werden. Aus diesem Grenzwert kann nach

$$(47) \quad \lim_{\eta \rightarrow \infty} (\pi_s/c)_0 = RT/(M_s)_0$$

ein Molekulargewicht $(M_s)_0$ berechnet werden, das man bei Messungen mit einer unendlich grossen Viskosität des Lösungsmittels erhalten würde.

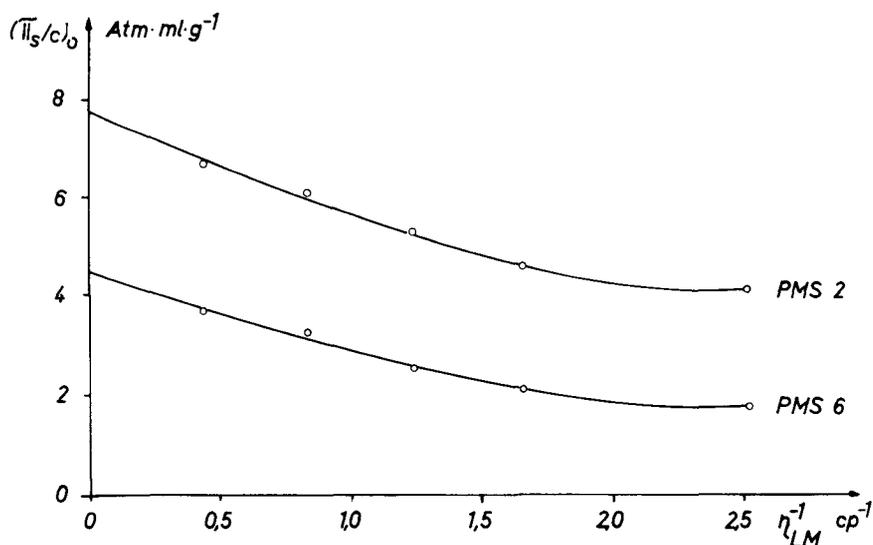


Abb. 20 Abhängigkeit reduzierter osmotischer Drucke $(\pi_s/c)_0$ bei der Konzentration $c \rightarrow 0$ von der reziproken Viskosität der Lösungsmittel (η in cP) bei Poly- α -methylstyrolen

Die so berechneten Molekulargewichte sind in Tabelle 57 den über Dampfdruckosmometrie bestimmten Zahlenmitteln des Molekulargewichtes M_n gegenüber gestellt. Für das Poly- α -methylstyrol PMS 6 erhält man mit $M_n = 6325$ gegen $(M_{s'})_0 = 5600$ schon eine deutliche Abweichung beider Daten. Aus dem Quotienten beider Werte errechnet sich nach

$$(48) \quad (s'_0)_0 = (M_n)/(M_{s'})_0$$

der Selektivitätskoeffizient $(s'_0)_0$ für unendliche Viskosität des Lösungsmittel zu 0,89.

Tab. 59 Vergleich der bei unendlicher Viskosität des Lösungsmittels ermittelbaren osmotischen Molekulargewichte $(M_{s'})_0$ mit den Zahlenmitteln des Molekulargewichtes M_n

Substanz		$\lim_{\eta \rightarrow \infty} (\pi_{s'/c})_0$	Molekulargewichte		$(s'_0)_0$
Typ	Nr.		$(M_{s'})_0$	M_n	
Poly- α -methylstyrol	PMS 6	4,35	5600	6325	0,89
	PMS 2	7,63	3200	1310	0,41
Polyaethylenglykol	H 6000	3,67	6660	6990	1,04
	AG 4000	6,10	4010	3130	0,78
	H 2000	6,85	3570	2580	0,72

Der Tabelle 59 kann man auch entnehmen, dass der $(M_{s'})_0$ -Wert für das Poly- α -methylstyrol PMS 2 mit 3200 erheblich über dem Zahlenmittel des Molekulargewichtes von $M_n = 1310$ liegt. Der Selektivitätskoeffizient $(s'_0)_0$ berechnet sich hier zu 0,41.

Die entsprechenden Messungen an den drei Polyaethylenglykolen sind in Abbildung 21 aufgetragen. Auch hier beobachtet man für eine Reihe Lösungsmittel, z. B. beim Produkt mit dem höchsten Molekulargewicht, H 6000, dass die $(\pi_{s'/c})_0$ -Werte stark mit fallender Viskosität des Lösungsmittels abnehmen. Zu dieser Gruppe gehören Benzylalkohol, Nitrobenzol, Wasser, Methanol, Methylacetat und Aceton (Gruppe I). Gleichzeitig existiert jedoch eine zweite Gruppe von Lösungsmitteln (Dioxan, Dimethylformamid, Benzol), bei denen die $(\pi_{s'/c})_0$ -Werte unabhängig von der

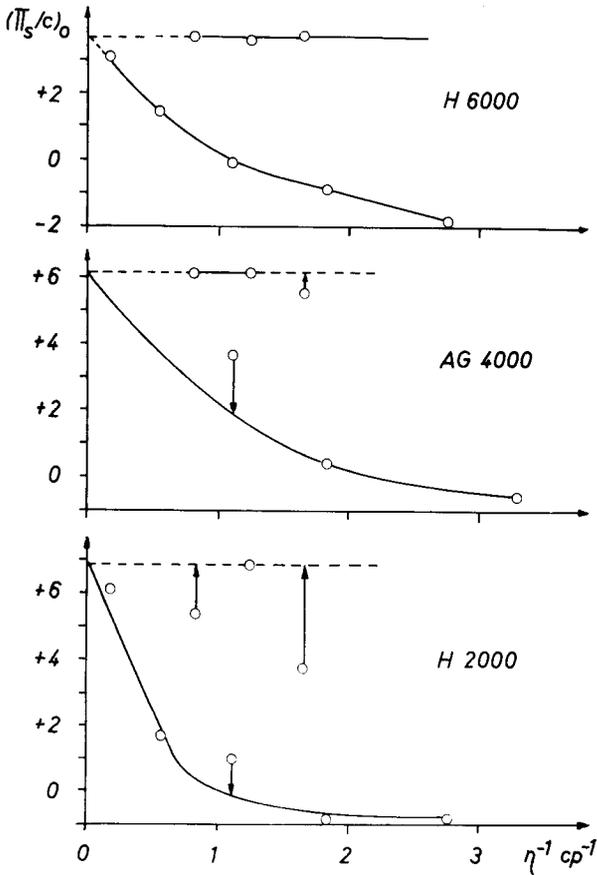


Abb. 21 Abhängigkeit reduzierter osmotischer Drucke $(\Pi_s/c)_0$ bei der Konzentration $c \rightarrow 0$ von der reziproken Viskosität der Lösungsmittel (η in cP) bei Polyäthylenglykolen. Die Pfeile bezeichnen die vermutliche Zugehörigkeit zu den eingezeichneten Kurvenzügen

Viskosität des Lösungsmittels sind (Gruppe II). Die Extrapolation der viskositätsabhängigen Werte der Gruppe I auf $\eta \rightarrow \infty$ führt jedoch zu einem gleich grossen Wert von $\lim (\pi_s/c)_0$, wie er als Mittelwert bei den drei andern Lösungsmitteln der Gruppe II gefunden wird.

Geht man zu niedermolekularen Polyäthylenglykolen über, so ändert sich das Bild graduell, aber nicht prinzipiell. Der Uebersichtlichkeit halber seien dabei die beiden Gruppen I und II getrennt diskutiert.

Bei der Gruppe II (viskositätsunabhängig beim H 6000) ergibt sich folgendes Bild: Während beim H 6000 alle drei Lösungsmittel praktisch die gleichen $(\pi_s/c)_0$ -Werte aufweisen, liegt beim Polyäthylenglykol AG 4000 der Wert für Benzol mit 5,50 $\text{Atm} \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ deutlich niedriger als die Werte für Dioxan und Dimethylformamid, für die je 6,10 $\text{Atm} \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ erhalten werden. Beim Uebergang zum Polyäthylenglykol H 2000 verstärkt sich diese Tendenz beim Benzol, das nunmehr nur noch einen Wert von 3,75 gegen einen Wert von 6,85 $\text{Atm} \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ in Dimethylformamid aufweist. Beim H 2000 liegt aber auch der beim Dioxan auftretende Wert von $(\pi_s/c)_0 = 5,40$ deutlich tiefer als der Wert beim Dimethylformamid.

Bei den Werten der Gruppe I wird mit abnehmendem Molekulargewicht die Viskositätsabhängigkeit der reduzierten osmotischen Drucke $(\pi_s/c)_0$ immer stärker. Für die entsprechenden Anfangsneigungen berechnen sich Werte von -3,45 (H 6000), -4,90 (AG 4000) und -8,45 $\text{Atm} \cdot \text{ml} \cdot \text{cP} \cdot \text{g}^{-1}$ (H 2000). Mit abnehmender Viskosität scheinen die $(\pi_s/c)_0$ -Werte einem konstanten Endwert zuzustreben, der umso eher erreicht wird, je niedriger das Molekulargewicht ist. Der in Wasser erhaltbare Wert scheint vor allem bei den niedrigeren Molekulargewichten deutlich über den Werten der übrigen Lösungsmittel zu liegen.

Auch bei den niedermolekularen Produkten AG 4000 und H 2000 lassen sich jedoch offenbar die $(\pi_s/c)_0$ -Werte zu einem Wert bei unendlicher Viskosität extrapolieren, der genau dem bei Dimethylformamid erhaltenen entspricht. Aus diesen Werten wurden über Gleichung (47) die $(M_s)_0$ -Werte berechnet. Sie sind zusammen mit den Selektivitätskoeffizienten $(s_s)_0$ für unendliche Viskosität in Tabelle 59 zusammengestellt.

Aus den Werten der Selektivitätskoeffizienten bei unendlicher Viskosität geht hervor, dass beim Polyäthylenglykol H 6000 ein Wert von 1,04 erhalten wird. Innerhalb der Mess- und Extrapolationsfehler ist dieser Wert mit dem theoretisch maximal möglichen von $(s_s)_0 = 1,00$ identisch. Mit fallenden Molekulargewichten nimmt auch der Selektivitätskoeffizient ab.

3.5.4 Molekulargewichtsabhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten

Im vorstehenden Kapitel wurde gezeigt, dass die über dynamische Kurzzeitmessungen erhältlichen osmotischen Drucke Π_s bei einer Probe gegebenen Molekulargewichtes stark von der Viskosität abhängen können.

Zur Prüfung, ob bei gegebenem Lösungsmittel die Molekulargewichtsabhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten noch vom Typ der Makromoleküle abhängt, wurden in Abbildung 22 die in Nitrobenzol gefundenen Selektivitätskoeffizienten s_0 gegen die Zahlenmittel der Molekulargewichte aufgetragen. Nach dieser Abbildung werden für die Poly- α -methylstyrole und die Polyäthylenglykole zwei völlig getrennte Kurvenzüge erhalten; die Glasmembranen wiesen dabei für die Poly- α -methylstyrole eine bessere Selektivität auf, als für die Polyäthylenglykole. Dieser Befund kann jedoch nicht für alle Lösungsmittel verallgemeinert werden. Wie man aus dem Vergleich der Daten in Tabelle 58 und den Abbildungen 17 und 18 entnehmen kann, sind nämlich die Glasmembranen für Polyäthylenglykole selektiver, wenn in den Lösungsmitteln Dioxan und Benzol gemessen wird.

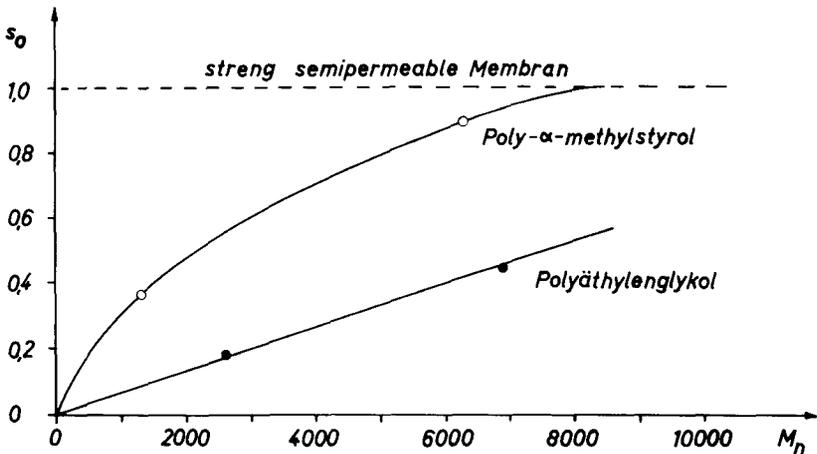


Abb. 22 Selektivitätskoeffizienten s_0 in Nitrobenzol als Funktion des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n

Die Messungen zeigen somit, dass es keine allgemeine Selektivitätsfunktion für einen gegebenen Membrantyp gibt, die nur noch vom Molekulargewicht der Proben allein abhängt. Vielmehr ist die Selektivitätsfunktion von Lösungsmittel zu Lösungsmittel und von Polymertyp zu Polymertyp verschieden. Es ist damit ausserordentlich bedenklich, für Membranen sogenannte Eichkurven aufzustellen, es sei denn, man messe immer den gleichen Polymertyp im gleichen Lösungsmittel.

Es wurde weiter geprüft, ob diese Abhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten vom Polymertyp auch für die Selektivitätskoeffizienten $(s_o)_o$ bei unendlicher Viskosität der Lösungsmittel besteht. In Abbildung 23 wurden daher die $(s_o)_o$ -Werte für die fünf untersuchten Proben gegen das Zahlenmittel der Molekulargewichte aufgetragen. Nach Abbildung 23 liegen die $(s_o)_o$ -Werte unabhängig vom Polymertyp auf einem einzigen Kurvenzug. Erst die Extrapolation der s_o -Werte auf unendliche Viskosität der Lösungsmittel gestattet also, eine nur noch vom Molekulargewicht der Proben abhängige Selektivitätsfunktion der Membran aufzustellen. Da die Proben ferner unterschiedliche Molekulargewichtsverteilungen aufweisen, scheint diese Selektivitätsfunktion auch unabhängig von der Verteilungsbreite zu sein, im Gegensatz zu Messungen an Proben verschiedener Molekulargewichtsverteilung in einem einzigen Lösungsmittel (60).

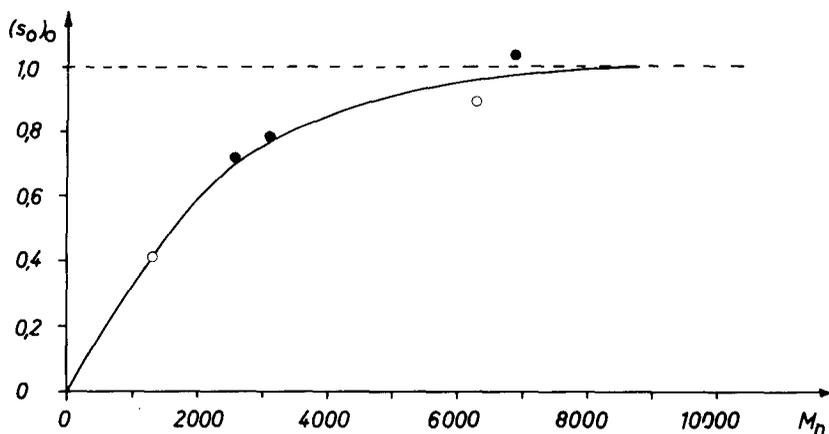


Abb. 23 Molekulargewichtsabhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten $(s_o)_o$ bei Messungen an Glasmembranen und Cellophan 600. o Poly- α -methylstyrole, ● Polyethylglykole

4. Schlussdiskussion

Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Versuche zeigen, dass die berichteten Ergebnisse osmotischer Messungen an nicht-semipermeablen Membranen tatsächlich den Staverman-Effekt erfassen und nicht etwa, wie in der Literatur (58) vermutet wurde, noch einen Einfluss Nernst-Brunner'scher Grenzschichten beinhalten.

Es konnte ferner gezeigt werden, dass bei semipermeablen Membranen das Kammervolumen keinen Einfluss auf die Einstellungsgeschwindigkeit osmotischer Drucke hat. Eine mögliche Ausnahme bilden vielleicht extrem schnelle Membranen. Bei diesen sind aber die Selektivitätskoeffizienten für die üblichen Substanzen so nahe bei Null, dass solche Membranen für die Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes unbrauchbar werden.

Bei nicht-semipermeablen Membranen wie C 600 und Glas muss man dagegen offenbar streng zwischen der benutzten Grösse Δh_t^* und dem in der Literatur üblichen Wert von Δh_o unterscheiden. Der erstere Wert berücksichtigt bei Messungen von unten her auch den Anstieg der Steighöhdifferenzen. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn der zweite Wert verschieden vom ersten gefunden wird, da er den bereits merklichen Konzentrationsverlust und den dadurch veränderten Volumfluss nicht berücksichtigt. Somit wird auch verständlich, warum zwar die Δh_o -Werte, nicht aber die Δh_o^* -Werte vom Kammervolumen und vom Röhreffekt abhängen.

Nach den ausgeführten Versuchen ist jedoch auch sichergestellt, dass bei den Versuchen von Schulz und Kuhn (58) an Ultracella-Membranen die von ihnen vermuteten Nernst-Brunner'schen Wandschichten von erheblicher Ausdehnung auftreten können. Mit ihrer Schlussfolgerung, dass die Staverman'schen Selektivitätskoeffizienten für die verwendeten Systeme nie niedriger als 0,94 sein können, kann jedoch nicht übereingestimmt werden. Diese Zahl erhielten die Autoren durch einen Vergleich experimenteller Werte mit denen aus Gleichungen berechneten, die letztlich auf die Ansätze von Laidler und Shuler (61) zurückgehen. Bei diesen Ansätzen wird aber angenommen, dass der Fluss von Lösungsmittel und Gelöstem unabhängig voneinander angesetzt werden kann. Die Ableitungen der Thermodynamik irreversibler Prozesse zeigen aber gerade, dass dies nicht zulässig ist. Auch die Messwerte von Schulz und Kuhn dürften daher nicht nur durch Nernst-Brunner'sche Wandschichten, sondern auch durch starke Staverman-Effekte beeinflusst sein.

Bei osmotischen Messungen lassen sich bekanntlich verschiedene Verfahren anwenden, die im Falle streng semipermeabler Membranen auch zu gleichen Ergebnis-

sen führen. Bei nicht-semipermeablen Membranen werden jedoch je nach Verfahren unterschiedliche Molekulargewichte erhalten, gleiche Membran vorausgesetzt.

Die niedrigsten osmotischen Drucke und damit die höchsten scheinbaren osmotischen Molekulargewichte liefert die statische Methode. Das sich hier einstellende Gleichgewicht schliesst eine Verteilung der permeierbaren Anteile auf beiden Seiten der Membran gemäss dem Donnan-Gleichgewicht ein. Dieser Effekt verschwindet bei unendlicher Verdünnung und die statische Methode erfasst daher nur die nicht-permeierfähigen Anteile (62). Der übliche Weg zu verbesserten statischen Messungen besteht nun darin, die Membranen mit Testlösungen bekannten Molekulargewichtes zu prüfen und diejenige auszuwählen, die dem theoretischen osmotischen Druck ähnlichsten Messwerte liefern. Das Testverfahren kann jedoch zu schwerwiegenden Irrtümern führen, wenn der Testwert als verbindlich für beliebige Polymere in beliebigen Lösungsmitteln angesehen wird. Eine solche kritiklose Uebertragung ist mit der Vorstellung der Membranwirkung als der eines Siebes für starre Moleküle verknüpft. Nun ist aber einmal ein grosser Teil vor allem der synthetischen Makromoleküle flexibel. Diese lockeren Molekülknäuel treten aber nicht als solche durch die Membran, sondern entknäueln sich offenbar und das Molekül kann in dieser Form durch die Membran treten. Entsprechend wird auch kein Zusammenhang zwischen den Staudinger-Indices $[\eta]$ (die direkt mit dem Knäuelvolumen verknüpft sind) und den Selektivitätskoeffizienten gefunden (vgl. die Daten der Tabellen 6 und 57). Ein Austesten der Membran zum Zwecke einer Eichung für beliebige Polymere ist vollends unbrauchbar, wenn die zu messenden Polymeren in Lösung in verschiedenen Konformationen vorliegen. Auf einen solchen Effekt weisen besonders die Messungen an den Polyäthylenglykolen hin.

Die Π_s -Werte werden direkt erhalten, wenn dynamisch sofort nach Einfüllen der Messlösung gemessen wird. Wie die Ergebnisse zeigen, sind die durch Extrapolation auf die Konzentration $c \rightarrow 0$ errechenbaren reduzierten osmotischen Drucke $(\Pi_s/c)_0$ aber nicht unabhängig vom Typ des Lösungsmittels, sondern (mit einer noch zu besprechenden Ausnahme) umso niedriger, je tiefer die Viskosität des Lösungsmittels ist. Die bei unendlich hoher Viskosität des Lösungsmittels bestimmbaren Selektivitätskoeffizienten $(s_o)_0$ erreichen bei höheren Molekulargewichten den Wert 1, fallen dann aber ziemlich rasch auf 0 ab. Die Molekulargewichtsabhängigkeit der $(s_o)_0$ -Werte ist unabhängig vom Polymertyp, muss aber naturgemäss vom Membrantyp abhängen.

Aus dem Vergleich aller vorhandenen Daten scheint hervorzugehen, dass die Glasmembranen selektiver als die Cellophan 600-Membranen sind. Diese günstigere Wirkung

der Glasmembranen wird aber nicht primär durch die unterschiedliche chemische Konstitution des Membranmaterials bedingt sein, sondern durch deren grössere Dicke (1mm gegen ca. 0,06 mm beim Cellophan 600). Die Wirkung osmotischer Membranen mit molekularen "Poren" wird somit ähnlich der von Chromatographiesäulen sein. Mit zunehmender Länge der Säulen bzw. Dicke der Membran tritt ein wachsender Wegunterschied für die zu trennenden Komponenten auf. Da der Fluss auf die gesamte Dicke der Membran bezogen wird, muss die Trennwirkung bei sonst gleicher physikalischer Struktur der Membranen mit der Dicke der Membran steigen. In gleicher Richtung wirkt auch die Abhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten von der Viskosität des Mediums. Eine gesteigerte Selektivität nichtgeladener osmotischer Membranen mit molekularen "Poren" ist daher entweder durch Erhöhung ihrer Dicke oder durch Messungen in hochviskosen Lösungsmitteln möglich. Beide Massnahmen führen aber zu langen Messzeiten.

Auffällig ist schliesslich, dass bei den Messungen an den Polyäthylenglykolen zwei unterschiedliche Gruppen von Lösungsmitteln beobachtet wurden, die sich hinsichtlich der Selektivitätskoeffizienten und deren Viskositätsabhängigkeit verschieden verhielten. Obwohl kein direkter Beweis vorliegt, könnten diese Differenzen auf unterschiedliche Konformationen der Polyäthylenglykole in den beiden Lösungsmittelgruppen zurückzuführen sein. Es ist seit vielen Jahren bekannt, dass Polyäthylenoxyde im kristallinen Zustand in Helixform vorliegen und es scheint denkbar, dass dieser Konformationstyp in gewissen Lösungsmitteln erhalten bleibt, wenn auch sicher nur als gestörte Helix. Während nun in Methylacetat, Methanol, Wasser, Nitrobenzol und Benzylalkohol starke Wechselwirkungen mit den Aethergruppen der Polyäthylenglykole auftreten können, ist dies sicher nicht bei Dioxan und Benzol und vermutlich auch nicht beim Dimethylformamid der Fall, sodass hier eine gestörte Helixstruktur in Lösung denkbar wäre.

5. Zusammenfassung

1. Es wurde der Einfluss des Kammervolumens des Fremddruckes und des Rührens bei verschiedenen Membrantypen auf den osmotischen Druck bestimmt. Der Lösungsmittel-Einfluss auf den Staverman-Effekt wurde durch Messung der Konzentrations- und Viskositätsabhängigkeit osmotischer Drucke und der Molekulargewichtsabhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten untersucht.
2. Der Porenradius der Vycor-Glasmembran wurde durch Messung der Lösungsmittelaufnahme und Lösungsmittel-Durchlässigkeit, mittels Stickstoff-Adsorption und durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestimmt.
3. Der Lösungsmitteltransport durch die Glasmembranen erfolgt überwiegend durch ein viskoses Fließen, wobei die Durchlässigkeit ausser von der Viskosität noch vom gaskinetischen Wirkradius (resp. Raumbedarf) der Lösungsmittelmoleküle abhängt.
4. Da sich die Membran-Durchlässigkeit für das reine Lösungsmittel während den osmotischen Messungen ändern kann, wurde ein neuer Ansatz zur Bestimmung des osmotischen Druckes bei dynamischen Messungen aus der Einstromgeschwindigkeit des Lösungsmittels und dem angelegten Fremddruck entwickelt.
5. Bei dynamischen osmotischen Messungen besteht kein Einfluss des Fremddruckes und der Lösungsmittel-Kompressibilität auf den osmotischen Druck.
6. Durch dynamische osmotische Messungen konnte bewiesen werden, dass die auf die Zeit Null extrapolierten Steighöhenunterschiede (Δh_t^*)₀ entgegen der Literatur unabhängig vom Kammervolumen der verwendeten Osmometer sind.
7. An Cellophan 600- und an Glasmembranen besteht kein Einfluss Nernst-Brunner'scher Wandschichten auf die messbaren osmotischen Drucke für die verwendeten Systeme. An sehr durchlässigen Membranen (Ultracella fein) ist jedoch ein deutlicher Einfluss dieser Wandschichten auf den osmotischen Druck feststellbar.
8. Während die amorphen Poly- α -methylstyrole bei den osmotischen Messungen an Glasmembranen in verschiedenen Lösungsmitteln ein normales Verhalten zeigen, treten bei den gut kristallisierbaren Polyäthylenglykolen in gewissen Lösungsmitteln grosse Anomalien bei der Konzentrationsabhängigkeit reduzierter osmotischer Drucke auf. Diese Anomalien sind wahrscheinlich auf eine durch die Membran induzierte Auskristallisation der Polyäthylenglykole zurückzuführen.

9. Der reduzierte osmotische Druck resp. die Selektivitätskoeffizienten an nicht-semipermeablen Glasmembranen sind umso höher, je höher die Viskosität des Lösungsmittels ist. Abweichungen bei den Polyäthylenglykolen könnten auf unterschiedliche Konformationen dieser Polymeren in den verschiedenen Lösungsmitteln zurückzuführen sein.
10. Die Glasmembranen sind selektiver als die Cellophan 600-Membranen, was auf die grössere Dicke der Glasmembran zurückzuführen ist. Es gibt aber keine allgemeine Selektivitätsfunktion für einen gegebenen Membrantyp, die nur noch vom Molekulargewicht allein abhängt. Erst die Extrapolation der Werte der Selektivitätskoeffizienten auf unendliche Viskosität der Lösungsmittel gestattet, eine nur noch vom Molekulargewicht der Probe abhängige Selektivitätsfunktion der Membran aufzustellen.

6. Literaturverzeichnis

- 1) A. Eucken und E. Wicke, "Lehrbuch der physikalischen Chemie" 9. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, KG, Leipzig, 1958.
- 2) A. Münster, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 525.
- 3) G. Vierordt, Ann. de phys. 73 (1848) 519.
- 4) W. Pfeffer, "Osmotische Untersuchungen", Leipzig, 1877.
- 5) M. Traube, Zentralblatt med. Wiss., 1864, Nr. 39; Arch. Anat. wiss. med. 1867, 87 und 129.
- 6) DeVries, "Eine Methode zur Bestimmung der Turgorkraft", Pringsheims Jahrbuch XIV.
- 7) J. H. van'tHoff, Z. phys. Chem. 1 (1887) 481.
- 8) W. G. McMillan und J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 13 (1945) 276.
- 9) A. J. Staverman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 70 (1951) 344.
- 10) Th. A. Ritscher und H. -G. Elias, Makromolekulare Chem. 30 (1948) 48.
- 11) H. -G. Elias und Th. A. Ritscher, J. Polymer Sci. 28 (1958) 648; Rev. gén. Caoutchouc 35 (1958) 1073.
- 12) H. -G. Elias, Z. physik. Chem. NF 28 5/6 (1961) 326.
- 13) H. -G. Elias, Z. physik. Chem. NF 28 5/6 (1961) 303.
- 14) F. Patat und B. Wojtech, Privatmitteilung.
- 15) D. E. Burge und D. B. Bruss, J. Polymer Sci. A 1 (1963) 1927.
- 16) H. W. McCormick, J. Polymer Sci. 41 (1959) 327.
- 17) D. A. Yphantis, Ann. New York Acad. Science 88 (1960) 586.
- 18) B. A. Brice, M. Halwer und R. Speiser, J. Opt. Soc. Amer. 40 (1950) 768.
- 19) B. A. Brice und M. Halwer, J. Opt. Soc. Amer. 41 (1951) 1033.
- 20) A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddicke und E. E. Toops jr., "Organic Solvents" (=Vol. VII von "Techniques in Organic Chemistry"), Interscience Publ., New York, NY, 1955.
- 21) J. L. Talen, Diss. Leiden (1963) p. 36.
- 22) H. -G. Elias, Chemie-Ing.-Technik 29 (1957) 19.
- 23) S. R. Carter und B. R. Record, J. chem. Soc. (London) 1963 660.

- 24) G. V. Schulz in H. A. Stuart "Die Physik der Hochpolymeren", Bd. II "Das Makromolekül in Lösung", Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1953, p. 392.
- 25) H. -G. Elias, Th. Ritscher und F. Patat, Makromolekulare Chem. 27 (1958) 1.
- 26) H. -G. Elias, "Osmotische Messungen an permeablen Membranen", Habilitationsschrift ETH Zürich (1960) p. 66.
- 27) F. Patat und C. Schliebener, unveröffentlichte Versuche (Privatmitteilung).
- 28) H. -G. Elias, "Osmotische Messungen an permeablen Membranen", Habilitationsschrift ETH Zürich, (1960) p. 32.
- 29) R. F. Boyer und R. Simha in "Styrene", Reinhold Publ. Corp., New York 1952, p. 362 und 418.
- 30) G. V. Schulz, Disk. Bem. zu C. Sadron und P. Rempp, J. Polymer Sci. 29 (1958) 127.
- 31) M. E. Nordberg, J. Amer. Ceram. Soc. 27 (1944) 299.
- 32) W. Skatulla, W. Vogel und H. Wessel, Silikat Technik 9 (1958) 51.
- 33) H. -G. Elias und R. Schumacher, erscheint in Makromolekulare Chem.
- 34) H. -G. Elias, Chem.-Ing.-Technik 33 (1961) 359.
- 35) F. A. Schwertz, J. Amer. Ceram. Soc. 32 (1949) 390.
- 36) D. Basmadjian und K. P. Chu, Canad. J. Chem. 42 (1964) 946.
- 37) R. M. Barrer und J. A. Barrie, Proc. Roy. Soc. A 213 (1952) 250.
- 38) C. H. Amberg und R. McIntosh, Canad. J. Chem. 30 (1952) 1012.
- 39) H. J. deBoer in "Proc. 10th Symp. of the Colston Research Soc.", Butterworth, London (1958), p. 68.
- 40) S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- 41) A. Guyer jr. und B. Böhlen, Chimia 17 (1963) 82.
- 42) A. Guérot, Compt. rend. 75 (1872) 1809.
- 43) N. Bjerrum und E. Manegold, Kolloid-Z. 43 (1927) 5.
- 44) Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", Bd. I/1, "Atom- und Molekularphysik", Springer-Verlag, Berlin, 1950 p. 372.
- 45) W. Kuhn, Z. Elektrochem. 55 (1951) 207.
- 46) H. Darcy, "Les fontaines publiques de la ville de Dijon", Dalmont, Paris, 1856.

- 47) C. E. Jacob, Amer. Geophys. Univ. Tr. 27 (1946) 245.
- 48) R. D. Wyckoff, H. G. Botset, M. Muskat und D. W. Reed, Rev. Sci. Instr. 4 (1933) 394.
- 49) J. Boussinesq, C. r. Acad. Sci. 159 (1914) 349.
- 50) H. -G. Elias, Z. physik. Chem. (Frankfurt) 28 (1961) 303.
- 51) M. L. Josien und J. Lascombe, J. chem. phys. 52 (1955) 162.
- 52) J. deGuzman, Ann. Soc. Exper. Fis. Quim. 11 (1913) 353.
- 53) H. Eyring, J. Chem. Phys. 4 (1936) 283.
- 54) R. H. Wagner "Osmotic Pressure" in A. Weissberger, ed., "Technique of Organic Chemistry", Vol. I/1, "Physical Methods of Organic Chemistry", Interscience Publ., New York, 1949 p. 487 ff.
- 55) H. Vink, Arkiv Kemi 15 (1960) 149.
- 56) H. -G. Elias, Z. physik. Chem. NF 28 5/6 (1961) 316.
- 57) H. -G. Elias, erscheint in Makromolekulare Chem.
- 58) G. V. Schulz und Wo. H. Kuhn, Makromolekulare Chem. 50 (1961) 37, 52.
- 59) R. Tolman, J. Amer. Chem. Soc. 35 (1913) 308.
- 60) H. -G. Elias und E. Männer, Makromolekulare Chem. 40 (1960) 207.
- 61) K. J. Laidler und K. E. Shuler, J. Chem. Phys. 17 (1949) 851, 856.
- 62) G. Barbulescu, Kolloid-Z. 99 (1942) 78; G. Münster, Z. Naturforschg. 2a (1947) 272.

Meiner Frau danke ich für die gewissenhafte Abschrift des Manuskriptes.

Fräulein Hanny Fröhlich und Fräulein Heidemarie Hamel danke ich für ihre Mithilfe bei den Ultrazentrifugenversuchen und den Messungen mit dem thermoelektrischen Osmometer.

Lebenslauf

Am 24. April 1937 wurde ich in Zürich geboren. Nach dem Besuch der Primar- und zwei Jahren Sekundarschule trat ich in die Kantonale Handelsschule Zürich ein, welche ich 1956 mit der Handelsmatur abschloss. Ich besuchte hierauf eine private Mittelschule (Institut Tschulok) und immatrikulierte mich am 1. Oktober 1957 auf Grund der reduzierten Aufnahmeprüfung an der chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich. Im Herbst 1961 erhielt ich das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Im September 1961 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. -G. Elias die vorliegende Promotionsarbeit, die ich im Sommer 1964 abschloss. Während dieser Zeit war ich am organisch-technischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule als Praktikums-Assistent tätig.