Strom an der Kathode eines Hochdruckbogens von Ionen gedeckt wird, durchgerechnet und nehmen dicht vor der Kathode ein thermisch ionisiertes Gebiet hoher Temperatur an. Die von Haynes³ beobachtete Richtwirkung im Dampfstrahl ist jedoch durch diese Theorie nicht zu verstehen. Interessant ist die Tatsache, daß van Voorhis und Compton⁸⁻¹⁰ für He, Ne und A und Larché¹¹ für einen Edelgashochdruckbogen einen von den nicht verdampfenden Kathoden ausgehenden Gasstrahl finden. Demnach spricht vieles dafür, daß das Gebiet

der Strahlerzeugung im Kathodenfall selbst zu suchen ist und daß es sich bei diesen schnellen Dampfteilchen im Sinne von Compton¹⁰, Loeb¹² und Haynes³ um ursprünglich auf die Kathode zufliegende Ionen handelt, die bei ihrer Neutralisation an der Kathode teilweise reflektiert werden. Zumindest größenordnungsmäßig läßt sich die von uns gemessene Geschwindigkeit auf diese Weise erklären; denn bei einem Kathodenfall von rund 6 V liegt die Auftreffgeschwindigkeit von Hg-Ionen bei etwa $2,5 \cdot 10^5$ cm/sec¹³.

⁸ Van Voorhis u. K. J. Compton, *Physic. Rev.* **37**, 1596 [1931].

⁹ E. S. Lamar, *Physic. Rev.* **37**, 842 [1931]; *Physic. Rev.* **43**, 169 [1933].

¹⁰ K. J. Compton u. E. S. Lamar, *Physic. Rev.* **44**, 338 [1933].

¹¹ K. Larché, *Lichttechn.* **2**, 41 [1950].

¹² L. B. Loeb, *Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases*, J. Wiley & Sons, Inc., London, New York [1939].

¹³ Herr J. v. Issendorff weist uns freundlicherweise darauf hin, daß der von uns untersuchte Dampfstrahl möglicherweise nicht im Brennfleck selbst, sondern ähnlich wie bei seinen Messungen der verdampften Hg-Menge (*Physik. Z.* **19**, 857 [1928]) von der durch den Erregerbogen aufgeheizten Hg-Oberfläche ausgeht. Dagegen sprechen jedoch die thermisch unverständlich hohen Geschwindigkeiten und besonders die von Haynes³ nachgewiesene ausgesprochene Richtwirkung.

Über die Entmischung von Lösungen des Polymethacrylesters II¹

Von E. JENCKEL und J. DELAHAYE

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7a**, 682–692 [1952]; eingegangen am 19. April 1952)

Es wurden die Löslichkeitskurven einer Anzahl von Fraktionen des Polymethacrylsäuremethylesters mit Polymerisationsgraden von 500 bis 30 000 in *p*-Cymol, *n*-Propanol und *n*-Butanol bestimmt.

Es wurden die Koordinaten des kritischen Lösungspunktes thermodynamisch berechnet. Hierbei bewährt sich vorzüglich ein Ansatz für die Mischungsentropie athermischer Lösungen von Miller in Verbindung mit einem quadratischen Ausdruck μx_2^2 für die Lösungswärme und die zusätzliche Entropie der irregulären Lösung, in dem $\mu = \alpha + \beta/T$ zu setzen ist.

Für binäre Lösungen aus hochmolekularen und niedrigmolekularen Stoffen, die sich beim Abkühlen in zwei flüssige Phasen entmischen, ist es kennzeichnend, daß die kritische Zusammensetzung sehr weit zur Seite des reinen Lösungsmittels verschoben ist. Die vorliegende Arbeit untersucht im Anschluß an eine frühere¹ Mitteilung solche Löslichkeitskurven an Polymethacrylester. In der früheren Arbeit wurde versucht, die Koordinaten des kritischen Lösungspunktes thermodynamisch zu berechnen. Diese thermodynamische Berechnung ist ein vorzügliches Kriterium dafür, ob die verwendeten Entropie- und Enthalpieformeln richtig sind

oder nicht. Die damals verwendeten Formeln nämlich, eine statistisch abgeleitete Entropieformel von Miller, Huggins und Flory in Verbindung mit einem quadratischen Ausdruck für die Lösungswärme, gab zwar viele Beobachtungen vorzüglich wieder, nicht aber die Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Polymerisationsgrad. Es wurde vermutet, daß die früher verwandten Fraktionen noch nicht genügend einheitlich seien und hierauf die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zurückzuführen sei. In der vorliegenden Arbeit wurde besonders großer Wert auf sorgfältige und mehrfache Fraktionierung gelegt. Die beobachteten Löslichkeitskurven mit diesen Präparaten zeigen jedoch, daß der Einfluß einer geringeren oder größere-

¹ Vgl. I: E. Jenckel u. K. Gorke, *Z. Naturforschg.* **5a**, 556 [1950].

ren Einheitlichkeit die bisherige Diskrepanz nicht wesentlich beseitigt. Dagegen erzielt man eine vorzügliche Übereinstimmung, wenn man den beiden oben erwähnten Ansätzen ein bereits früher von Huggins und Flory verwendetes Zusatzglied anfügt. Aus den so entstehenden komplizierten Ausdrücken lassen sich gute Näherungsformeln entwickeln, die es erlauben, die kritischen Daten rasch anzugeben.

A. Darstellung, Fraktionierung und Molekulargewicht des Polymethacrylsäuremethylesters

1. Herstellung des Polymerisates

Monomerer Ester* wurde bei 100 mm Hg und 49°C destilliert. Seine Dichte betrug bei 18°C $0,940 \pm 0,02$ in hinreichender Übereinstimmung mit Literaturangaben. Der Ester wurde in Abschmelzrohren von etwa 60 cm Länge im Block polymerisiert und zwar auf zwei verschiedene Weisen. Ansatz I entstand bei 65° bis 70° innerhalb von 6 Tagen ohne Zusatz eines Katalysators. Das Polymerisat lag nach dem Zerschlagen der Abschmelzrohre als klar durchsichtige, aber sehr harte Stangen vor, die nur mit großer Mühe zerkleinert werden konnten. Im Ansatz II wurde bei 50°C und unter Zusatz von $\frac{1}{2}\%$ Benzoylperoxyd als Katalysator über 22 Stdn. polymerisiert. Das Polymerisat fiel in Form von nicht sehr harten biegsamen Stangen an.

2. Fraktionierung

Es wurde versucht, den Ansatz I in Methylacetat zu lösen. Das Polymerisat quoll stark auf, löste sich aber nur sehr langsam. Schließlich gelang es nach 8 Tagen, die Konzentration auf etwa 8 g pro l zu steigern. Daraufhin wurde der Lösungsversuch abgebrochen und diese Lösung zur Fraktionierung verwandt. Ansatz II wurde ohne Schwierigkeiten in Aceton gelöst.

Fraktioniert wurde durchweg durch Zusatz einer Mischung von Methanol mit 25% Wasser. Dabei haben wir in jedem Falle den zuerst erhaltenen Niederschlag durch Erwärmen der Lösung wieder vollständig gelöst und ihn beim Abkühlen unter Rühren wieder ausfallen lassen. Es hat das den Vorteil einer viel gleichmäßigeren Ausfällung, während bei unmittelbarem Zusatz des Fällungsmittels stets örtlich Überkonzentrationen auftreten müssen. Im übrigen haben wir uns an die Arbeiten von G. V. Schulz² gehalten und besonders darauf Wert gelegt, daß die Konzentration des Polymerisates in den Lösungen möglichst klein bleibt. Im einzelnen gingen wir folgendermaßen vor: Die Lösung in Methylacetat (Ansatz I) bzw. in Aceton (Ansatz II) wurde vollständig mit wässrigem Methanol ausgefällt, wobei nur das Monomere und die ganz kurzen Ketten in der Lösung zurückbleiben. Der Niederschlag wurde in Me-

thylacetat gelöst und mit wässrigem Methanol in die Fraktionen I A und II B bzw. II A, II B und II C zerlegt. Die weitere Fraktionierung von I A und II B machte Schwierigkeiten, indem bei einer gewissen Fällungsmittelkonzentration das gesamte Polymerisat wieder ausfiel, also eine weitere Fraktionierung nicht mehr erreicht wurde. Es gelang schließlich, aus einem Teil von I A durch stärkere Verdünnung der Lösung eine Unterfraktion [1] abzutrennen. Der Rest der Fraktion I A wurde völlig ausgefällt, durch Erhitzen auf 40°C wieder gelöst und durch Abkühlen auf etwa 22°C eine weitere Unterfraktion [2] gewonnen. Aus deren Dekantat wurde schließlich durch Abkühlen bei Zimmertemperatur noch eine dritte Unterfraktion [2a] erhalten. Wir halten die zweite Fraktion für am einheitlichsten, indem wir annehmen, daß alle langen Ketten sich in der Fraktion [1] und alle kürzeren Ketten in der Fraktion [2a] gesammelt haben. Die Fraktion II B wurde nicht unterfraktioniert. Die Fraktionen II A, II B und II C wurden durch Ausfällen mit Fällungsmittel, Lösen durch Erwärmen und Entmischung infolge Abkühlung in je 2 Fraktionen zerlegt. Alle diese Unterfraktionen wurden noch einmal gelöst, gefällt und durch Erwärmen gelöst, aber nur bis auf etwa 22°C abgekühlt und auf diese Weise von den kurzen Anteilen befreit. Die allerletzte Fraktion dieses Ansatzes war durch Abdampfen der Lösungsmittel gewonnen worden. Sie wird vermutlich nicht besonders einheitlich sein.

Die so erhaltenen Fraktionen stellen nach dem Trocknen zähe, dichte und harte Massen dar, die nicht pulverisierbar sind und vermutlich auch noch Lösungsmittel und Fällungsmittel enthalten. Sie mußten durch Umfällen in eine lockere, für die Trocknung geeignete Form überführt werden. Hierzu wurden sie zu etwa 1% in Methylacetat gelöst; die Lösung ließ man unter Rühren in die etwa 3-fache Menge eines Methanol-Wassergemisches eintropfen. Um während des Eintropfens die Konzentrationsverhältnisse im wässrigen Methanol nicht zu ändern, läßt man zweckmäßigerweise gleichzeitig mit der Polymerisatlösung die 3-fache Menge Methanol zutropfen. Nach dem Abdekantieren wird der Niederschlag mit Methanol ausgekocht, anschließend in Äther gewaschen und abgenutscht. Das Produkt ist im Mörser leicht zu feinem Pulver zu verreiben, das im Vakuum von 20 mm Hg bei 60°C über Chlorcalcium getrocknet und im Exsikkator über Calciumchlorid aufbewahrt wurde.

So hergestellte Proben zeigten beim Erhitzen auf 190°C während 30 Min., wobei sie sich nach Grassie³ nicht zersetzen, einen Trocknungsverlust von stets weniger als 0,5%.

3. Bestimmung des Polymerisationsgrades

Die Polymerisationsgrade wurden viskosimetrisch in einem Ostwald-Viskosimeter bestimmt. Die Kapillare war so gewählt, daß die Ausflußzeit des reinen Lösungsmittels Chloroform zwischen 60 und 120 Sek.

* Der Badischen Anilin- und Sodafabrik danken wir für die Überlassung.

² G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 137 [1940].

³ N. Grassie, J. Polymer Sci. **6**, 643 [1951].

lag. Die Konzentration wurde so genommen, daß die spezifische Viskosität etwa zwischen 0,2 und 1,6 betrug. Die Temperatur war mit einem Thermostaten auf 0,1° konstant gehalten. Vor der Messung wurde die Lösung noch einmal filtriert, um sie staubfrei zu machen.

Aus der spezifischen Viskosität der Lösung

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_L - \eta_0}{\eta_0} \quad (1)$$

(η_L und η_0 = Viskosität der Lösung bzw. des Lösungsmittels, t_L und t_0 = Durchlaufzeit der Lösung bzw. des Lösungsmittels) muß man den Grenzwert für unendliche Verdünnung bestimmen. Das geschah nach Schulz und Blaschke⁴ nach der Formel

$$Z_\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{sp}}{1 + K_\eta \eta_{sp}} \frac{1}{c}, \quad (2)$$

worin für K_η der Wert 0,29 nach Schulz⁵ eingesetzt ist. Aus (2) läßt sich der Polymerisationsgrad angeben, und zwar nach Staudinger

$$Z_\eta = K_m P \quad (3a)$$

und nach Kuhn

$$Z_\eta = K P^n. \quad (3b)$$

Wir bevorzugen die Darstellung nach Kuhn und setzen mit Schulz⁶

$$Z_\eta = 5,1 \cdot 10^{-6} \cdot M^{0,81}. \quad (4)$$

Da das Molekulargewicht des Grundmoleküls 100 ausmacht, ist der Polymerisationsgrad P 1/100 des Molekulargewichtes. Schulz hat die Gl. (4) in den Grenzen $M = 10^4 - 10^6$ geprüft. Wir wollen annehmen, daß sie mit den gleichen Zahlenwerten der Konstanten auch für höhere Molekulargewichte gilt, obwohl die entsprechende Behauptung bei Polyisobutylen und Polystyrol in Zweifel gezogen wird⁷.

In Tab. 1 sind die Konzentration, die spezifische Viskosität, der Grenzwert Z_η und der Polymerisationsgrad P nach Kuhn für die hier verwandten Fraktionen eingetragen. Außerdem ist noch der in der gleichen Weise bestimmte Polymerisationsgrad eines III. Ansatzes angegeben, der ähnlich hergestellt wie der Ansatz II, aber nicht fraktioniert, sondern nur einmal umgefällt war.

Der Fehler in der Bestimmung der Durchlauf-

zeiten betrug etwa $\pm 0,1$ Sek. bei Zeiten um 100 Sek. und stieg bei längeren Durchlaufzeiten bis auf $\pm 0,2$ Sek., dementsprechend enthalten die Polymerisationsgrade von 500 und 30 000 einen Fehler von 2% bzw. 0,5%.

Fraktion	c g/l	η_{sp}	Z_η	P
I A 1	0,8167	1,202	1,091	38 000
2	1,2066	1,710	0,947	32 000
2a	0,704	0,740	0,854	28 000
B 3	1,056	1,168	0,826	27 000
II A 1	2,404	1,170	0,364	9 800
2	1,976	0,547	0,238	5 800
B 3	2,656	0,491	0,162	3 600
4	4,292	0,524	0,106	2 100
C 5	1,961	0,126	0,062	1 100
6	2,240	0,0996	0,043	700
D 7	3,024	0,0966	0,031	470
III —	2,444	0,3997	0,149	3 250

Tab. 1. Polymerisationsgrad P der Fraktionen des Polymethacrylsäuremethylesters.

B. Experimentelles

Die Trübung wurde in der gleichen Weise bestimmt wie früher angegeben. Es erwies sich als zweckmäßig, in durchfallendem Licht zu beobachten, d. h. die im Thermostatenbad befindlichen Röhrchen mit einer Handlampe von unten her zu beleuchten. Besonders zur Messung bei ganz kleinen Molenbrüchen empfiehlt es sich, gleichzeitig ein Vergleichsröhrchen mit reinem Lösungsmittel zu beobachten. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug etwa $1/10^\circ$ in 10 Sek., bei höherer Temperatur etwas mehr.

Im Einklang mit früheren Beobachtungen werden die Lösungen in Butanol und Propanol auch bei erhöhter Temperatur nicht vollständig klar, wenn sie mehr als etwa 10 Grundmolprozent Polymerisat enthalten. Das gilt sogar bei 135°C, etwa 50°C über der Entmischungstemperatur. Dennoch läßt sich die Entmischung an einer plötzlichen Verstärkung der Trübung beim Abkühlen deutlich erkennen. Es dürfte sich um Lichtstreuung an den gelösten Kettenmolekülen handeln. Merkwürdig ist jedoch, daß in Cymol- und auch in Isopropanol⁸ eine solche Lichtstreuung nicht beobachtet wurde. In diesen Lösungsmitteln erhält man bei hinreichender Temperatur klare Lösungen.

Falsche Trübungstemperaturen werden beobachtet, wenn sich noch nicht eine homogene Lösung gebildet hat, sondern ein Teil des Polymerisats als zähe gequollene Masse am Glas klebt und so der übrigen Lösung entzogen ist.

⁴ G. V. Schulz u. F. Blaschke, J. prakt. Chem. N. F. **158**, 130 [1941].

⁵ G. V. Schulz u. G. Sing, J. prakt. Chem. N. F. **161**, 161 [1943].

⁶ G. V. Schulz, Kolloid-Z. **115**, 90 [1949].

⁷ H. Mark, Mh. Chem. **81**, 140 [1950].

⁸ E. Jenckel u. G. Coßmann, unveröffentlicht.

C. Die gemessenen Löslichkeitskurven und kritischen Daten

Es wurde die Löslichkeit von Fraktionen des Polymethacrylesters in *p*-Cymol, *n*-Propanol und *n*-Butanol bestimmt, außerdem die Löslichkeit einer Fraktion in C_6 - und C_8 -Alkohol. Die Lösungsmittel waren vorher sorgfältig entwässert worden und zwar die Alkohole mit frischem Kalk, *p*-Cymol mit

Chlorcalcium und Natriummetall. Der C_8 -Alkohol ist nicht getrocknet worden. Außer den Fraktionen wurde auch die Löslichkeit des unfractionierten Ansatzes III bestimmt. Die Meßergebnisse sind in den Abb. 1–4 wiedergegeben. Die Konzentrationen sind als Grundmolenbrüche angegeben

$$x'_1 = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M'_2} \quad \text{und} \quad x'_2 = \frac{m_2/M'_2}{m_1/M_1 + m_2/M'_2}$$

Abb. 1. Löslichkeitskurven von *p*-Cymol.

Abb. 2. Löslichkeitskurven von *n*-Propanol.

Abb. 3. Löslichkeitskurven von *n*-Butanol.

Abb. 4. Löslichkeitskurven der C_3 -, C_4 -, C_6 -, C_8 - Alkohole mit der Fraktion $P = 5800$.

(m_1 und m_2 = Menge des Lösungsmittels bzw. des Polymerisates; M_1 und M_2 = Molekulargewicht des Lösungsmittels bzw. des Grundmoleküls.)

Aus diesen Löslichkeitskurven kann man die kritische Temperatur sehr genau, die kritische Zusammensetzung aber sehr viel weniger genau entnehmen, weil die Kurven ein sehr flaches Maximum haben, besonders bei den Alkoholen, weniger beim

in dem hier untersuchten Bereich der Kettenlängen die Zunahme etwa 4-mal größer. T_{krit} nähert sich mit steigendem P offenbar einem Grenzwert T_0 für unendlich lange Ketten.

Die kritische Zusammensetzung ist wie immer in den hochmolekularen Lösungen weit zur Seite des reinen Lösungsmittels hin verschoben und bewegt sich mit steigendem Polymerisationsgrad noch ein

P	p -Cymol			n -Propanol			n -Butanol		
	$x_2'_{\text{krit}}$ experim.	berechnet		$x_2'_{\text{krit}}$ experim.	berechnet		$x_2'_{\text{krit}}$ experim.	berechnet	
		Gl. (12)	Δ Gl. (26)		Gl. (12)	Δ Gl. (26)		Gl. (12)	Δ Gl. (26)
470	—	0,129	+ 0,042	—	0,075	+ 0,010	0,061	0,059	+ 0,007
700	0,104	0,110	+ 0,030	0,061	0,062	+ 0,007	0,051	0,049	+ 0,004
1 100	0,080	0,091	+ 0,019	0,049	0,050	+ 0,006	0,039	0,040	+ 0,003
2 100	0,071	0,068	+ 0,013	—	0,037	+ 0,003	—	0,029	+ 0,002
3 600	0,054	0,054	+ 0,008	—	0,029	+ 0,002	0,022	0,022	+ 0,002
5 800	0,048	0,045	+ 0,004	0,023	0,023	+ 0,001	0,018	0,018	+ 0,001
9 800	0,038	0,035	+ 0,002	0,019	0,018	+ 0,001	0,014	0,014	± 0
27 000	(0,023)	0,022	+ 0,001	—	0,011	± 0	0,010	0,008	± 0
32 000	—	0,020	± 0	—	0,010	± 0	0,009	0,008	± 0
∞	—	0	0	—	0	0	—	0	0
III	0,049	0,055	+ 0,010	—	0,030	+ 0,002	0,024	0,024	+ 0,001

Tab. 2. Kritische Zusammensetzung als Funktion von P , experimentell und berechnet nach Gl. (12) und nach der Näherung (26). $\Delta = [x_2'_{\text{krit}} \text{ nach Gl. (12)} - x_2'_{\text{krit}} \text{ nach Gl. (26)}]$.

P	p -Cymol			n -Propanol			n -Butanol		
	exp. $T_{\text{krit}} \text{ } ^\circ\text{K}$	Gl. (16) Δ	Gl. (32) Δ	exp. $T_{\text{krit}} \text{ } ^\circ\text{K}$	Gl. (16) Δ	Gl. (32) Δ	exp. $T_{\text{krit}} \text{ } ^\circ\text{K}$	Gl. (16) Δ	Gl. (32) Δ
470	398,2	+ 0,9	+ 7,6	—	—	—	351,3	+ 1,3	—
700	399,1	+ 2,9	+ 9,7	348,3	+ 0,3	+ 1,2	353,2	+ 1,2	+ 1,7
1 100	406,2	+ 0,7	+ 6,4	350,1	— 0,4	+ 1,7	355,3	— 0,5	—
2 100	413,0	— 1,0	+ 3,2	—	—	—	—	+ 0,2	—
3 600	416,4	— 0,3	+ 1,7	—	—	—	357,4	± 0	+ 0,7
5 800	419,1	± 0	+ 0,6	353,7	— 0,4	± 0	358,1	+ 0,1	+ 0,5
9 800	420,8	+ 0,2	+ 0,3	354,3	+ 0,1	— 0,1	358,6	+ 0,6	+ 0,5
27 000	422,8	— 0,3	+ 0,3	—	—	—	359,3	+ 0,3	+ 0,4
32 000	—	—	—	355,2	± 0	— 0,2	359,6	+ 0,1	+ 0,2
∞	426,0	ber. mit Gl. (22)		356,0	ber. mit Gl. (22)		360,6	ber. mit Gl. (22)	
P III	417,0	—	+ 1,1	—	—	—	357,5	—	+ 0,3

Tab. 3. Kritische Temperatur als Funktion von P , experimentell und berechnet nach Gl. (16) und nach der Näherung (32). $\Delta = T_{\text{ber}} - T_{\text{exp}}$.

Cymol. Zur leidlich genauen Bestimmung wurde die Regel von Cailletet und Mathias über den geraden Durchmesser angewendet. Die so gefundenen Werte von T_{krit} und $x_2'_{\text{krit}}$ sind in Tab. 2–4 angegeben.

Mit steigendem Polymerisationsgrad nimmt die kritische Temperatur zu. Bei den Alkoholen ist diese Zunahme ziemlich gering, beim p -Cymol ist

	$T_{\text{krit}} \text{ } ^\circ\text{K}$	$x_2'_{\text{krit}}$
C ₃ -Alkohol	353,6	0,023
C ₄ -Alkohol	358,1	0,017
C ₆ -Alkohol	365,2	0,036
C ₈ -Alkohol	378,8	0,026

Tab. 4. Kritische Daten der C₃-, C₄-, C₆-, C₈-Alkohole mit der Fraktion $P = 5800$.

wenig weiter in der gleichen Richtung. Es sieht so aus, als ob die kritische Zusammensetzung für sehr lange Ketten gegen $x'_{2\text{krit.}} = 0$ strebt.

Außer im Propanol und Butanol wurde die Löslichkeit auch in C_6 - und C_8 -Alkohol bestimmt, jedoch nur mit der Fraktion $P = 5\ 800$. Die kritische Lösungstemperatur nimmt in dieser Reihe mit steigendem Kohlenstoffgehalt stark zu, die Löslichkeit wird also schlechter. Da andererseits das Methanol sicher ein sehr schlechtes Lösungsmittel ist, mit einer kritischen Temperatur, die viel höher liegt als die der hier untersuchten Alkohole, besteht offenbar ein Minimum der kritischen Temperatur oder ein Maximum der Löslichkeit beim Äthanol. Ein ähnliches Minimum der kritischen Temperatur wurde bei den entsprechenden Lösungen des Polystyrols beobachtet^{8a}, jedoch nicht beim Äthanol, sondern erst beim C_8 - bis C_{10} -Alkohol. Auf den polaren, sauerstoffhaltigen Polymethacrylester wirkt schon ein kürzerer Paraffinrest löslichkeitsvermindernd als auf das unpolare Polystyrol. Methanol ist jedoch gegenüber beiden Polymerisaten ein sehr schlechtes Lösungsmittel, weil es zu ausgeprägt nur eine Hydroxylverbindung und daher chemisch zu unähnlich ist.

D. Thermodynamische Berechnung

1. Die Bedingungen für den kritischen Punkt

Zur thermodynamischen Berechnung gehen wir in der schon früher¹ geübten Weise vor, indem wir die Formel

$$\ln a_1 = \frac{w_1}{RT} - \frac{s_1}{R} \quad (5)$$

benutzen (a_1 = Aktivität = Dampfdruckverhältnis, w_1 = partielle Lösungswärme, s_1 = partielle Lösungsentropie). Da die Dampfdruckkurve bei der kritischen Temperatur und der kritischen Zusammensetzung einen Wendepunkt mit waagerechter Tangente, einen sog. Terrassenpunkt besitzt, lautet die Bedingung für den kritischen Punkt

$$\frac{d \ln a_1}{dx'_1} = 0 \text{ und } \frac{d^2 \ln a_1}{dx'^2_1} = 0. \quad (6)$$

In der früheren Arbeit wurden verschiedene Formeln für die Entropie und die Lösungswärme bzw. die Aktivität hochmolekularer Lösungen nachge-

prüft. Am besten bewährte sich damals eine Entropieformel nach Miller⁹, und fast gleichlautend nach Huggins¹⁰ und Flory¹¹

$$s_1 = -R \left[\ln x'_1 - \frac{z}{2} \ln \left(1 - \frac{2}{z} \left(1 - \frac{1}{P} \right) x'_2 \right) \right] \quad (7)$$

in Verbindung mit folgendem Ausdruck für die Lösungswärme

$$w_1 = -v_1 \Omega x'^2_2; \quad \Omega = N_L \left(\omega_{12} - \frac{\omega_{11} + \omega_{22}}{2} \right) \quad (8)$$

(z = Koordinationszahl, v_1 = Anzahl der van der Waals'schen Bindungen am Molekül des Lösungsmittels, gleichgesetzt derjenigen am Grundmolekül, also $v_1 \approx z$; ω_{12} , ω_{11} , ω_{22} = Energie einer van der Waals'schen Bindung zwischen einem Lösungsmittelmolekül und einem Grundmolekül, bzw. zwischen zwei Lösungsmittelmolekülen bzw. zwei Grundmolekülen, N_L = Loschmidtsche Zahl). Daraus ergibt sich dann

$$\ln a_1 = - \frac{v_1 \Omega x'^2_2}{RT} + \ln x'_1 - \frac{z}{2} \ln \left(1 - \frac{2}{z} \left(1 - \frac{1}{P} \right) x'_2 \right). \quad (9)$$

Durch Differenzieren unter Beachtung von Gl. (2) erhalten wir, wenn wir noch die Abkürzungen $q = 1 - 1/P$, $r = 1 - 2/z$ und $x_{2\text{krit.}} = x$ einführen und ferner $v_1 = z$ setzen

$$- \frac{\Omega}{RT} \frac{1}{1-r} 4x = \frac{1}{1-x} - \frac{q}{[1 - (1-r)qx]} \quad (10)$$

und

$$- \frac{\Omega}{RT} \frac{1}{1-r} 4x = \frac{q^2(1-r) - 1 + 2qx(1-r)(1-q) + r(1-r)q^2x^2}{[1 - (1+q-rq)x + (1-r)qx^2]^2}. \quad (11)$$

2. Berechnung der kritischen Zusammensetzung

Dividiert man Gl. (10) und (11) durcheinander, so erhält man folgende Gleichung dritten Grades, in der x nur eine Funktion von q und r , also von P und z ist, aber nicht von Ω .

$$x^3 [2rq^2(1-r)] + x^2 [rq(rq + 2q - 4) - 3q(q-1)] + x [2[rq - 1 + q^2(1-r)] + (1-q)] = 0. \quad (12)$$

^{8a} E. Jenckel u. G. Keller, Z. Naturforschg **5a**, 317 [1950].

⁹ A. R. Miller, Proc. Cambridge philos. Soc. **38**, 109 [1942].

¹⁰ M. L. Huggins, Ann. New York Acad. Sci. **43**, 1 [1942].

¹¹ P. J. Flory, J. chem. Physics **10**, 51 [1942]; **9**, 160 [1941].

z	$P = 10$	50	500	5000	2500	5000	∞
nach Gl. (12)							
2	0,350	0,337	0,334	0,334	0,333	0,333	0,333
2,05	0,337	0,276	0,147	0,057	0,028	0,021	0,0
2,1	0,327	0,248	0,117	0,043	0,020	0,015	0,0
2,4	0,292	0,183	0,071	0,024	0,011	0,008	0,0
2,7	0,279	0,162	0,060	0,020	0,009	0,007	0,0
3,0	0,270	0,150	0,055	0,019	0,008	0,006	0,0
4,0	0,260	0,137	0,049	0,016	0,007	0,005	0,0
nach Gl. (26)							
2,05	—	0,329	0,20	0,064	0,029	0,020	—
2,1	—	0,237	0,146	0,046	0,021	0,015	—
2,4	—	0,131	0,080	0,025	0,011	0,008	—
3,0	—	0,097	0,060	0,019	0,008	0,006	—

Tab. 5. Berechnete Werte der kritischen Zusammensetzung $x = (P, z)$ für vorgegebene runde Werte P und z nach Gl. (12) und nach der Näherung (26).

Die nach dem Verfahren von Horner berechneten Lösungen dieser Gleichung sind für runde Zahlen z und P in Tab. 5 angeführt. Für $z = 2$ strebt x mit wachsendem P rasch gegen $1/3$. Für $P = \infty$ wird $x = 0$ für alle z außer $z = 2$. (Die Tab. 5 ist wesentlich ausführlicher und genauer als die früher mitgeteilte.) In Abb. 5 sind die berechneten Werte von $\log x$ gegen $\log P$ mit dem Parameter z aufgetragen; sie stellen leicht gekrümmte Kurven dar. Außerdem sind aber die experimentell gemessenen Werte x ein-

Abb. 5. Änderung der krit. Zusammensetzung x mit dem Polymerisationsgrad P für verschiedene Koordinationszahlen z . Ausgezogene Kurven berechnet nach Gl. (12). Gestrichelte Kurven verbinden Meßpunkte. 1 = *p*-Cymol $\circ \circ$, 2 = C_6 -Alkohol $\circ \circ$, 3 = C_8 -Alkohol $\circ \circ$, 4 = *n*-Propanol $\times \times$, 5 = *n*-Butanol $\triangle \triangle$.

getragen, die, wie man sieht, sich verhältnismäßig gut einfügen, zumal wenn man die experimentellen Fehler bei der Bestimmung von x in Rechnung setzt. Damit ist gezeigt, daß die verwendeten Ansätze (7) und (8) die kritische Zusammensetzung richtig wiedergeben.

Umgekehrt läßt sich aus Tab. 5 auch die Koordinationszahl z einer Lösung bestimmen, wenn P und x bekannt sind. Zweckmäßig zeichnet man Abb. 5 so um, daß der im Versuch vorgegebene P -Wert den Parameter bildet und $\log x$ und $\log (z - 2)$ die Koordinaten darstellen. In dieser Darstellung (Abb. 6) ergeben sich, im Gegensatz zu der Auftragung gegen $\log z$ fast geradlinige, zur Interpolation sehr geeignete Kurven. Außerdem enthält Abb. 6 die gemessenen Werte von x . Sie sollten jeweils senkrecht

Abb. 6. Änderung der krit. Zusammensetzung x mit der Koordinationszahl z für verschiedene Polymerisationsgrade P . Ausgezogene Kurven nach Gl. (12) berechnet. Gestrichelter Bereich: Einfluß eines Fehlers von 0,001 in x auf z . Meßwerte: 1 = *p*-Cymol, 2 = C_6 -Alkohol, 3 = C_8 -Alkohol, 4 = *n*-Propanol, 5 = *n*-Butanol.

übereinander stehen und damit einen bestimmten Wert von z angeben. Genau ist das nicht der Fall, weil der experimentelle Fehler in x sich stark bemerkbar macht. In Abb. 6 ist gestrichelt angedeutet, in welchem Bereich sich die Werte $\log(z-2)$ verschieben würden, wenn man einen Fehler in x von $\pm 0,001$ annimmt; diesen Fehler muß man unbedingt zulassen. Immerhin läßt sich doch ein z -Wert ableiten, wenn man von den Messungen mit den Polymerisaten $P = 27000$ und $P = 32000$ abliest, deren Werte x wegen des besonders flachen Verlaufs der Löslichkeitskurve ungenauer sind. Die so ermittelten Werte z sind mit ihrem Fehler in Tab. 6 zusammengestellt; sie erscheinen gegenüber den früher angegebenen hauptsächlich deswegen verändert, weil die Kettenlänge P nach einer anderen Gesetzmäßigkeit (Gl. 4) aus der spezifischen Viskosität errechnet wurde. Mit den so ermittelten z -Werten und den bekannten P -Werten kann man wiederum nach Gl. (12) oder zweckmäßiger durch Interpolation in Tab. 5 die zugehörigen x -Werte berechnen. Sie sind in Tab. 2 angegeben.

Lösungsmittel	z -Wert	$-\alpha$	β
<i>p</i> -Cymol	$2,077 \pm 0,015$	0,230	105,8
<i>n</i> -Propanol	$2,375 \pm 0,015$	1,003	385,3
<i>n</i> -Butanol	$2,8 \pm 0,1$	1,498	591,5
C_6 -Alkohol	(2,13)	—	—
C_6 -Alkohol	(2,29)	—	—
Chloroform	} unter 2,05* nicht ablesbar		
Toluol			

* nach den Messungen von Jenckel und Gorke¹ und Berechnung von P nach Kuhn mit Gl. (4).

Tab. 6. Koordinationszahlen z und α - und β -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln.

3. Berechnung der kritischen Temperatur mit Gl. (13)

Zur Berechnung der krit. Temperatur T_{krit} braucht man nur Gl. (10) nach T aufzulösen. Man erhält

$$T_{\text{krit}} = -\frac{\Omega}{R} \left[4x \frac{1 - (1+q(1-r)x + q(1-r)x^2)}{(1-r)(1-q+rqx)} \right] \\ = -\frac{\Omega}{R} \frac{1}{A}, \quad (13)$$

wenn wir den Klammerausdruck gleich $1/A$ setzen. Die Größe A ist also eine Funktion von $r = f(z)$ und von $q = f(P)$ und weiter von $x = f(z, P)$, insgesamt also nur eine Funktion von z und P . Die in Tab. 7 aufgeführten Werte $\log A$ sind für vorgegebene Werte z und P berechnet. Durch Interpolation kann man die A -Werte ermitteln, die zu den in

z	$P = 10$	50	500	5000	2500
2	-0,7947	-1,4761	-2,4722	-3,4718	-4,1708
2,05	-0,7785	-1,3551	-1,8904	-2,1153	-2,1757
2,1	-0,7662	-1,2802	-1,7078	-1,8682	-1,9107
2,4	-0,7316	-1,0878	-1,3342	-1,4192	-1,4438
2,7	-0,7290	-1,0244	-1,2204	-1,2871	-1,3044
3,0	-0,7384	-1,0001	-1,1703	-1,2280	-1,2431
4,0	-0,7967	-1,0055	-1,1383	-1,1828	-1,1946

Tab. 7. Berechnete Werte von $\log A = f(P, z)$ vgl. Gl. (13).

dieser Arbeit vorkommenden P - und z -Werten gehören. Zu diesem Zwecke trägt man $\log P$ gegen $\log A$ mit dem Parameter z auf. Aus dieser Darstellung läßt sich $\log A$ für die experimentellen P -Werte, aber nur für die vorgegebenen runden z -Werte entnehmen. In einer zweiten Darstellung trägt man jetzt diese $\log A$ zweckmäßig gegen $\log(z-2)$ mit dem Parameter der experimentellen P -Werte auf und kann daraus $\log A$ für die experimentellen P - und z -Werte entnehmen. Sie sind hier nicht aufgeführt, ergeben sich aber aus den μ -Werten der Tab. 8 durch Division mit z .

P	<i>p</i> -Cymol	<i>n</i> -Propanol	<i>n</i> -Butanol
470	$3,53 \cdot 10^{-2}$	$10,73 \cdot 10^{-2}$	$17,98 \cdot 10^{-2}$
700	$3,24 \cdot 10^{-2}$	$10,21 \cdot 10^{-2}$	$17,08 \cdot 10^{-2}$
1 100	$2,99 \cdot 10^{-2}$	$9,88 \cdot 10^{-2}$	$16,94 \cdot 10^{-2}$
2 100	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$9,31 \cdot 10^{-2}$	$16,18 \cdot 10^{-2}$
3 600	$2,39 \cdot 10^{-2}$	$8,83 \cdot 10^{-2}$	$15,74 \cdot 10^{-2}$
5 800	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$8,74 \cdot 10^{-2}$	$15,35 \cdot 10^{-2}$
9 800	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$8,43 \cdot 10^{-2}$	$14,90 \cdot 10^{-2}$
27 000	$2,015 \cdot 10^{-2}$	$8,19 \cdot 10^{-2}$	$14,70 \cdot 10^{-2}$

Tab. 8. μ -Werte für die hier benutzten Fraktionen und Lösungsmittel.

Man muß nun annehmen, daß Ω , welches ja nur die Differenz der Bindungsenergie ungleichartiger Partner gegenüber dem Mittelwert derjenigen gleichartiger Partner darstellt, vom Polymerisationsgrad P unabhängig ist. Dann aber läßt sich, wie schon früher gefunden und an dieser Stelle zu bestätigen ist, Gl. (13) zur Darstellung von T_{krit} als Funktion von P nicht mit der Beobachtung in Einklang bringen. Wählt man beispielsweise Ω so, daß für $P = 9 800$ die berechnete und beobachtete Temperatur übereinstimmen, so liegt für $P = 700$ die berechnete Temperatur bei *p*-Cymol um 124° , bei *n*-Butanol um 48° und bei *n*-Propanol um 56° zu tief. Im gleichen Intervall von P nimmt im Versuch T_{krit} nur um 22° bzw. 5° bzw. 6° ab.

Die Diskrepanz zwischen Beobachtung und Theorie nach Gl. (13) tritt in dieser Arbeit noch stärker

als früher zutage, weil die Kettenlängen über einen wesentlich größeren Bereich verstreut liegen. Außerdem wurde, wenigstens für Butanol, ein beträchtlich kleinerer z -Wert gefunden, der ebenfalls bewirkt, daß T_{krit} mit P nach Gl. (13) stärker ansteigt.

Früher wurde die schlechte Übereinstimmung auf einen experimentellen Fehler, nämlich die mangelhafte Einheitlichkeit der Fraktionen zurückgeführt. Sie sollte bewirken, daß in den kurzkettigen Fraktionen der Anteil an langen Ketten zu früh ausfällt und so eine zu hohe Trübungstemperatur vor-
täuscht. Das erscheint jedoch jetzt, angesichts der relativ kleinen Abnahmen von P , die man beobachtet, und der riesigen Differenzen mit der Rechnung doch als ausgeschlossen. Obendrein beweisen die Versuche mit unfractioniertem Material (Ansatz III), deren kritische Temperatur um höchstens 1° tiefer liegt als die Fraktion gleicher mittlerer Kettenlänge, daß der Einfluß der Unheitlichkeit überhaupt nur gering sein kann.

4. Berechnung der kritischen Temperatur nach Gl. (16)

In der Literatur findet man statt Gl. (9) auch den Ausdruck

$$\ln a_1 = \ln x'_1 + \left(1 - \frac{1}{P}\right)x'_2 + \mu x'_2{}^2, \quad (14)$$

$$\text{worin } \mu = \alpha + \frac{\beta}{T} \text{ ist.} \quad (15)$$

Die Formel geht auf Huggins¹² und Flory¹¹ zurück.

Sie führt, wie schon früher gezeigt¹ wurde, angewandt auf die Entmischung zu falschen Ergebnissen, denn zur Berechnung von $x'_{2\text{krit}}$ wird μ wieder herausdividiert und es sollte daher x unabhängig vom Lösungsmittel sein, was offensichtlich nicht stimmt. Die so berechneten x -Werte liegen außerdem viel zu tief.

Es lag aber nahe, die Gl. (9) und (14) zu kombinieren, also z und μ nebeneinander zu verwenden, was zu folgendem Ausdruck führt

$$\ln a_1 = \ln x'_1 - \frac{z}{2} \ln \left[1 - \frac{2}{z} \left(1 - \frac{1}{P}\right)x'_2\right] + \mu x'_2{}^2. \quad (16)$$

Die Bedingungen (6) lauten dann ($x'_{2\text{krit}} = x$)

$$2\mu x = \frac{1}{1-x} - \frac{q}{[1-(1-r)qx]}, \quad (17)$$

¹² M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1712 [1942]; J. chem. Physics **9**, 440 [1941]; J. phys. Chem. **46**, 151 [1942].

$$2\mu = \frac{q^2(1-r) - 1 + 2qx(1-r)(1-q) + r(1-r)q^2x^2}{[1-(1+q-rq)x + (1-r)qx^2]^2}. \quad (18)$$

Zur Berechnung von x dividiert man wieder (17) und (18) und erhält dieselbe Gleichung (13) dritten Grades wie oben. Es resultieren daher gleiche z und gleiche x wie in Tab. 5 und 6.

Zur Berechnung von T_{krit} löst man (17) nach μ auf; man erhält

$$\mu = \frac{1 - q + rqx}{1 - (1 + q - rq)x + (1 - r)qx^2} \frac{1}{2x}. \quad (19)$$

Dieser Ausdruck läßt sich leicht auf die oben schon verwendete Größe A zurückführen

$$\mu = A \frac{2}{1-r} = Az. \quad (20)$$

Bei Gl. (19) und (20) sei daran erinnert, daß x und A nur Funktionen von q und r , also von P und z sind. Die Werte von A für die hier vorkommenden Polymerisationsgrade und Koordinationszahlen (letztere bestimmt aus experimentellen x -Werten) lassen sich aus Tab. 7 interpolieren, wie oben angegeben. Es sind daher einfach nach Gl. (20) die entsprechenden μ -Werte auszurechnen, die in Tab. 8 verzeichnet sind. Diese μ -Werte sollten gemäß Gl. (15) sich linear mit der reziproken Temperatur ändern. Das ist in

Abb. 7. Änderung von $\mu = \alpha + \beta/T$ mit der reziproken Temperatur bei p -Cymol.

Abb. 8. Änderung von $\mu = \alpha + \beta/T$ mit der reziproken Temperatur bei n -Propanol.

Abb. 9. Änderung von $\mu = \alpha + \beta/T$ mit der reziproken Temperatur bei n -Butanol.

der Tat der Fall, wie Abb. 7–9 zeigen, aus denen man die Konstanten α und β mit den in Tab. 6 wiedergegebenen Zahlenwerten entnehmen kann.

Mit diesen α - und β -Werten berechnen sich nach Gl. (15) Werte der krit. Temperatur, die in Tab. 3 den experimentellen gegenübergestellt sind. Die Übereinstimmung der Zahlen ist ausgezeichnet. Gl. (16) gibt also im Gegensatz zu Gl. (9) die Versuchsergebnisse vollkommen richtig wieder¹³.

Schließlich mögen noch die Werte $\mu = \mu_0$ und $T_{\text{krit}} = T_0$ für unendlich lange Ketten $P = \infty$, $q = 1$ betrachtet werden. Wenn man beachtet, daß sich in diesem Falle x im Zähler und Nenner kürzt und weiterhin $x = 0$ wird, so erhält man aus Gl. (19)

$$\mu_0 = \frac{r}{2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{z} \quad (21)$$

und nach Gl. (15)

$$\frac{1}{T_0} = -\frac{\alpha}{\beta} + \frac{r}{2\beta} = -\frac{\alpha}{\beta} + \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{z} \right). \quad (22)$$

Tab. 3 enthält die so berechneten Werte T_0 . Sie stimmen überein mit den aus einer Darstellung $1/T_{\text{krit}}$ gegen $1/P$ extrapolierten experimentellen Werten T_0 .

5. Näherungsformeln

Die oben abgeleiteten Formeln sind etwas unhandlich. Es lassen sich jedoch gute Näherungen angeben.

α) Näherungen für $x = f(P, z)$

Setzt man in Gl. (12) $q \approx 1$, so erhält man

$$x^3 2r(1-r) + x^2 [r(r-2) - 3(q-1)] + (1-q) = 0. \quad (23)$$

Diese Gleichung gibt für hohe Polymerisationsgrade sehr genaue Werte; z. B. erhält man für $z = 3$ und $P = 5000$ den Wert $x = 0,0187$ gegenüber $x = 0,0185$ in Tab. 5. Wegen des kubischen Gliedes ist Gl. (23) jedoch noch recht unbequem.

Als weitere Näherung kann man das kubische Glied vernachlässigen. Man erhält

$$x^2 [r(r-2) - 3(q-1)] + (1-q) = 0, \quad (24)$$

$$x = \sqrt{\frac{1}{Pr(2-r) - 3}}. \quad (25)$$

Läßt man schließlich noch -3 im Nenner fort, da es meist klein ist gegenüber $Pr(2-r)$, so resultiert

$$x = \frac{1}{\sqrt{P}} \frac{1}{\sqrt{1-4/z^2}}. \quad (26)$$

Gl. (26) gibt eine sehr einfache Beziehung zwischen x und P an, die, wie man sehen wird, trotz der vielen Näherungen recht brauchbar ist. Die nach Gl. (26) für gegebenes P und z berechneten x -Werte sind in Tab. 5 angeführt. Zur Prüfung der Güte der Näherung vergleiche man sie mit den dort ebenfalls angeführten exakten Zahlen nach Gl. (12).

Bei Münster¹⁴ findet man die Form

$$x = \frac{1}{\sqrt{P}} \frac{1}{\sqrt{2-8/z^2}}. \quad (26a)$$

Sie geht ebenfalls auf die Millersche Formel für die athermische Mischungsentropie zurück und wurde durch Reihenentwicklungen erhalten. Sie stimmt mit der Näherung (26) bis auf einen Faktor $1/\sqrt{2}$ überein. Wenn man jedoch die Werte der Tab. 5, die sich aus Gl. (26) ergeben, mit diesem Faktor $1/\sqrt{2}$ multipliziert, so resultieren Zahlen, die nicht unbedeutend von den exakten abweichen. Jedenfalls liefert Gl. (26) bessere Werte als Gl. (26a).

β) Näherungen für $T_{\text{krit}} = f(P, z, \alpha, \beta)$

Man kann in Gl. (19) $q \approx 1$; $x \ll 1$ einführen und erhält dann

$$\mu = \frac{1-q}{2x[1-(2-r)x]} + \frac{r}{2[1-(2-r)x]} \quad (27)$$

$$\approx \frac{1-q}{2x} [1 + (2-r)x] + \frac{r}{2} [1 + (2-r)x] \quad (28)$$

$$\approx \frac{1-q}{2x} + \frac{r}{2} + \frac{r}{2} (2-r)x. \quad (29)$$

Gl. (29) liefert μ -Werte, die mit den nach Gl. (20) exakt berechneten gut übereinstimmen, was hier aber nicht weiter gezeigt werden soll.

Aus Gl. (29) erhält man sogleich in Verbindung mit Gl. (26)

$$\mu = \sqrt{\frac{r(2-r)}{P}} + \frac{r}{2} \quad (30)$$

oder mit Gl. (15)

$$\frac{1}{T_{\text{krit}}} = -\frac{\alpha}{\beta} + \frac{1}{\beta} \left[\frac{r}{2} + \sqrt{\frac{r(2-r)}{P}} \right] \quad (31)$$

und mit Gl. (22)

$$\frac{1}{T_{\text{krit}}} = \frac{1}{T_0} + \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{r(2-r)}{P}} = \frac{1}{T_0} + \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{1-4/z^2}{P}}. \quad (32)$$

¹³ Es gelang jedoch bisher nicht, die ganze Löslichkeitskurve befriedigend zu berechnen.

¹⁴ A. Münster, Kolloid-Z. **120**, 141 [1951].

Gl. (32) ist gegenüber den ursprünglichen Gleichungen an Einfachheit kaum zu überbieten. Trotz der sehr vielen Näherungen liefert sie Werte, die recht gut mit den experimentellen und den exakt berechneten der Gl. (16) zusammenpassen, wie die Zusammenstellung in Tab. 3 zeigt.

Die Näherungen (26) und (32) erlauben es, rasch und ziemlich sicher die kritischen Koordinaten zu berechnen. Danach ändert sich x_{krit} proportional und $1/T_{\text{krit}}$ linear mit $1/\sqrt{P}$.

6. Einige Bemerkungen über μ und z

Der Wert μ setzt sich nach Gl. (15)

$$\mu = \alpha + \frac{\beta}{T}$$

¹⁵ Das Verhältnis α/β läßt sich vielleicht zufällig bei den Stoffen der Tab. 6 recht gut durch die Beziehung $\alpha/\beta = \text{const} \cdot \ln M_1$ wiedergeben (M_1 = Molekulargewicht des Lösungsmittels). Der Wert der Konstanten ergibt sich bei Cymol, Propanol und Butanol zu 1,07 bzw. 1,07 bzw. $1,09 \cdot 10^{-2}$.

Merkwürdigerweise nimmt auch die sogenannte Koordinationszahl z mit steigendem α oder β zu, wenigstens in den drei hier genauer untersuchten Lösungen. Es gelten ungefähr folgende Beziehungen:

$$\alpha = a(z - 2)^{3/4}; \quad \beta = b(z - 2)^{3/4}.$$

aus α und β zusammen. Führt man Gl. (15) in (14) oder (16) ein und vergleicht man mit (5), so erkennt man sogleich, daß β einen Ausdruck für die Lösungswärme, α dagegen einen Entropieausdruck bedeutet. Die Zahlenwerte von α und β laufen nun, wie Tab. 6 klar erkennen läßt, einander ungefähr proportional. Da der Millersche Ausdruck (7) die Mischungsentropie einer athermischen Lösung wiedergibt, dürfte α den zusätzlichen Entropieanteil darstellen, der wegen der bevorzugten Bildung von Assoziaten in schlechten Lösungsmitteln (oder von Solvaten in guten Lösungsmitteln, was hier jedoch nicht interessiert) auftritt. Daher wird α größer in dem Maße wie auch β größer wird¹⁵.

Da im Kettenmolekül zwei Koordinationsstellen eines Grundmoleküls auf jeden Fall durch Grundmoleküle eingenommen sind, bedeutet ($z - 2$) die Zahl der Lösungsmittelmoleküle, die weiterhin benachbart sein können. Nur die letzteren tragen zur Lösungswärme bei und daher könnte β symbat mit ($z - 2$) anwachsen. Ob man allerdings überhaupt noch anschaulich von „Koordination“ sprechen darf, wenn ($z - 2$) den sehr kleinen Wert von 0,07 ausmacht, wie beim Cymol, mag dahingestellt sein.

Ein Thermostat zur Erreichung von 50° abs ohne Benutzung von flüssigem Wasserstoff

Von EDUARD JUSTI

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. 7a, 692–699 [1952]; eingegangen am 24. Juli 1952)

Herrn Prof. Dr. Walther Meissner zum 70. Geburtstag am 16. Dezember 1952 in dankbarer Verehrung gewidmet

Während die Tripelpunkttemperatur von reinem N_2 63° abs und die von reinem O_2 54° abs beträgt, bildet Luft mit ca. 22 Vol.-% N_2 ein Eutektikum, das bei 50,1° abs mit anomal hoher Wärmekapazität erstarrt. Der Umstand, daß gewöhnliche flüssige Luft zufällig etwa diese Zusammensetzung aufweist, wird hier zur Konstruktion eines Ganzmetall-Thermostaten für den Temperaturbereich 88°–50° abs ausgenutzt. Für Institute ohne H_2 -Verflüssigungsanlage kann diese Minimaltemperatur vielfach ein H_2 -Bad ersetzen. Dies liegt nicht nur daran, daß die absolute Endtemperatur ca. 50% unter dem Siedepunkt der Luft liegt, sondern ist besonders darin begründet, daß viele Eigenschaften der Materie, wie z. B. die spezifische Wärme der Festkörper oder der elektrische Widerstand von Metallen und die Leitfähigkeit von Halbleitern in diesem Bereich *beschleunigt* mit T abfallen. Als praktisches Beispiel hierfür wird gezeigt, wie die altbekannte Reinheitsprüfung von Metallen nach der Restwiderstandsmethode durch Anwendung des neuen Thermostaten zu einem der chemischen oder spektrographischen Analyse hinsichtlich Einfachheit überlegenen Meßverfahren wird.

1. Zweck und Nutzen des Kryostaten

Nachstehend wird ein vielseitig verwendbarer, zweistufiger Ganzmetall-Kryostat beschrieben, in dem flüssige Luft geeigneter Zusammensetzung un-

ter vermindertem Druck *eutektisch* erstarrt, wodurch einfach, leicht und betriebssicher Temperaturen von 88° bis hinab zu 50° abs erreicht werden können.

Für Laboratorien, die über flüssigen H_2 verfügen, bietet er die Möglichkeit, in dem sonst schwer zu-