

Den Unterschied der nach der richtigen Formel (1) berechneten Werte  $M_r$  gegenüber den nach (a) a. a. O. berechneten Werten zeigt folgende Zusammenstellung:

Mischungs- bestandteile	Mischung 25:75		Diff.	Mischung 50:50		Diff.	Mischung 75:25		Diff.
	$M_r$ nach (a)	nach (1)		nach (a)	nach (1)		nach (a)	nach (1)	
$M_1 = 78; M_2 = 106$	85	83,5	1,5	92	89,9	2,1	99	97,4	1,6
$M_1 = 78; M_2 = 400$	158,5	97,7	60,8	239	130,5	108,5	319,5	196,8	122,7

Die nach (a) berechneten Werte sind stets zu groß, im letzten Beispiel um enorme Beträge. Hierin drückt sich aus, daß die kolligativen Wirkungen von Mischungen besonders stark durch die Bestandteile niedrigen Molgewichtes bestimmt werden, sowie daß das arithmetische Mittel der Einzelgewichte keine Bedeutung für die Berechnung des osmotischen Druckes hat.

In Bestimmung II wird von G Gramm Mischung aus den Stoffen 1, 2, ..., i, l in L Gramm des Stoffes l als Lösungsmittel das scheinbare Molgewicht  $M_l$  bestimmt. Für die G. E. kommt daher zunächst als Molzahl die gegenüber Bestimmung I kleinere Molzahlsumme:

$$\Sigma n_l = g_1/M_1 + g_2/M_2 + \dots + g_i/M_i = \Sigma n - \frac{g_l}{M_l} \quad (7)$$

in Betracht. Außerdem ist aber als Menge des Lösungsmittels zu setzen die gegenüber Bestimmung I vergrößerte Menge:

$$L + g_l = L + x_l \cdot G. \quad (8)$$

Hieraus folgt für die G. E. der Bestimmung II:

$$\Delta t_{II} = \frac{\Sigma n_l}{L + x_l \cdot G} \cdot K_l. \quad (9)$$

Man hat G g Mischung auf L g Lösungsmittel eingewogen; das gleiche  $\Delta t_{II}$  würde durch G g eines einheitlichen Stoffes vom Molgewicht:

$$M_l = \frac{G \cdot K_l}{L \cdot \Delta t_{II}} = \frac{G \cdot (L + x_l \cdot G)}{\Sigma n_l \cdot L}. \quad (10)$$

verursacht. Zur einfachsten Darstellung empfiehlt sich wieder der Kehrwert:

$$1/M_l = \frac{L \cdot \Sigma n_l}{(L + x_l \cdot G) \cdot G} = \frac{L}{L + x_l \cdot G} \cdot \left( \frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \dots + \frac{x_i}{M_i} \right). \quad (11)$$

Der Vollständigkeit halber sei noch bemerkt, daß für die Größe  $M_y$  ganz ähnlich geschrieben werden kann:

$$1/M_y = \frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \dots + \frac{x_i}{M_i} = 1/M_r - \frac{x_l}{M_l}. \quad (12)$$

Durch Einsatz von (11) in (12) folgt nun für  $M_l$  die Gleichung:

$$1/M_l = \frac{L}{L + x_l \cdot G} \cdot \left( \frac{1}{M_r} - \frac{x_l}{M_l} \right). \quad (13)$$

die außer x nur meßbare Größen enthält. Für x folgt hieraus ohne jede Vernachlässigung die einfache Gleichung:

$$x_l = \frac{L \cdot M_l (M_r - M_l)}{M_r (M_l \cdot G + M_l \cdot L)}. \quad (14)$$

Schon diese Beziehung ist im Vergleich mit der a. a. O. gegebenen Lösung einer quadratischen Gleichung rasch auszuwerten. Man bemerkt aber leicht, daß in der Summe des Nenners das erste Glied meist sehr viel kleiner ist als das zweite und daher gegenüber diesem vernachlässigt werden kann (es ist ja erstens immer  $M_l < M_r$ , zweitens aber besonders  $G \ll L$ ). In den meisten Fällen genügt daher die Näherungslösung:

$$x_l = \frac{M_l (M_r - M_l)}{M_r \cdot M_l} = \frac{M_l}{M_r} - \frac{M_l}{M_l}, \quad (15)$$

die an Einfachheit nichts zu wünschen übrigläßt.

Die Nachrechnung der a. a. O. gegebenen Beispiele hat ergeben, daß die nach (15) berechneten Näherungswerte von den nach (14) ermittelten nur innerhalb der Versuchsfehler-Schwankungen abweichen. In absoluten Prozentsen handelt es sich stets nur um wenige Zehntel; relativ macht, wie leicht zu erkennen, die Vernachlässigung am meisten aus bei kleinen Werten x, bei denen  $M_l$  nicht viel größer ist als  $M_r$ . Offenbar müssen alle nach (15) berechneten Werte kleiner sein als die nach (14) ermittelten.

Die neuen Zahlen  $x_l$  weichen von den a. a. O. nach der quadratischen Gleichung berechneten Werten ebenfalls nur wenig ab. Der Grund dafür dürfte wohl in der Tatsache liegen, daß als Beispiele nur solche Mischungen gemessen wurden, deren Bestandteile nur wenig verschiedene Molgewichte besitzen. Man kann sich leicht überzeugen, daß in Mischungen mit Bestandteilen sehr verschiedenen Molgewichtes die a. a. O. gegebenen Formeln abweichende Werte liefern müssen.

Eingeg. 8. Februar 1940. [A. 19.]

## Berichtigung.

Eine neue physikalisch-chemische Methode zur Bestimmung von Einzelbestandteilen in Gemischen.<sup>1)</sup>

Von Dr. G. Ibing.

Die Gleichung nach Zeile 25 auf S. 60, linke Spalte, muß lauten:

$$K = \frac{\Delta t \cdot M \cdot L}{g},$$

die Gleichung in Zeile 41:

$$M = \frac{K \cdot g}{L \cdot \Delta t}.$$

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 53, 60 [1940].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie

Colloquium am 20. Februar 1940 in Berlin-Dahlem.

Prof. Ulich, T. H. Aachen: Gewinnung von Vanadium aus heimischen Rohstoffquellen.

Vortr. berichtet über die Verfahren, die in Anwendung bzw. Planung sind, um aus Roheisen vanadinhaltige Schlacken zu erzeugen und aus diesen weiter das Vanadin als  $V_2O_5$  oder Ferrovanadin zu gewinnen. Die Theorie der Verschlackung von V, Mn und P wird an Hand thermochemischer Daten besprochen. Schließlich wird über erfolgreiche Laboratoriumsversuche berichtet, durch Schmelzfluß-elektrolyse vanadinhaltiger Schlacken unmittelbar ein hochprozentiges, phosphor- und kohlenstoffarmes Manganovanadin zu erzeugen.

Colloquium am 27. Februar 1940 in Berlin-Dahlem.

E. Jenckel und P. Lagally: Über die Zugfestigkeit eines Polystyrolglases bei verschiedenen Temperaturen.

Niedermolekulare Gläser weisen, nach den etwas spärlichen Literaturangaben, ein Maximum der Festigkeit bei der Einfrier-temperatur auf, die zugleich den Beginn der Sprödigkeit anzeigt. Ein hochmolekulares Polystyrol zeigt nach eigenen Versuchen ebenfalls ein deutlich ausgeprägtes Festigkeitsmaximum, jedoch bei einer Temperatur, die wesentlich unter dem Einfrierbereich, aber noch

weit über der Temperatur beginnender Sprödigkeit liegt. Die Temperatur des Festigkeitsmaximums stimmt jedoch etwa mit der Temperatur eben beginnender Abnahme der Doppelbrechung in gewalztem Polystyrol überein, während die geringe Festigkeit auf dem zu tieferen Temperaturen abfallenden Kurvenast eine Vorbedingung für die Sprödigkeit erfüllt<sup>1)</sup>.

W. Holzmüller, Berlin: Dielektrische Verluste von Festkörpern in Abhängigkeit von molarer Konstitution und Temperatur.

Die Erfolge der Dipoltheorie bei der Messung der anomalen Dispersion von Flüssigkeiten im Gebiet kurzer Rundfunkwellen und die Beiträge, die diese Messungen zur Bestimmung von Molekülgröße, freier Drehbarkeit, Rotationsbehinderung usw. liefern, regen dazu an, ähnliche Untersuchungen an festen Isolierstoffen durchzuführen. Es zeigt sich, daß auch bei homogenen, amorphen Polymerisaten, soweit diese polar sind, in einem bestimmten Temperaturgebiet eine Absorption hochfrequenter elektrischer Wellen stattfindet, die mit einer Dispersion der Dielektrizitätskonstante verknüpft ist. Die gemessenen Kurven entsprechen der Wagnerschen Theorie, jedoch gibt diese keine Anhaltspunkte über molare Struktur, verlangt dagegen das Vorhandensein freier Ionen bzw. Gebiete wechselnder Leitfähigkeit. Messungen des Verlustwinkels bei  $10^8$  Hz mit einer speziellen Meßbrücke ergaben mit steigender Temperatur einen Anstieg der dielektrischen Verluste, bis nach Überschreitung eines Maximums ein deutlicher Abfall des Verlustwinkels eintrat. Bei hoch- sowie niedermolekularem Polyvinylchlorid tritt dieses Maximum bei  $125^\circ$  ein und entspricht einem Verlustwinkel  $\tan \delta = 0,25$ . Es ergibt sich demnach, daß die Kettenlänge hochpolymerer Sub-

<sup>1)</sup> Wird veröffentlicht in Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.