

Über einige Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle, I. Mitteilung.

(Zur Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen II)

Von ARNOLD MÜNSTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. 1, 311—320 [1946]; eingegangen am 23. März 1946)

1. Die empirischen thermodynamischen Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle und die bisherigen Versuche zu ihrer Deutung werden besprochen.
2. Es wird eine statistische Theorie der polydispersen athermischen Lösung entwickelt. Die Berechnung des Kombinationsfaktors beruht auf dem Ansatz, daß die Zahl der Komplexionen durch die Zahl Λ der möglichen Anordnungen für die Fadenmoleküle, die als virtuelle Fadenmoleküle bezeichnet werden, bestimmt ist.
3. Die Abhängigkeit der Größe Λ von der Gestalt, Größe und Beweglichkeit der Fadenmoleküle wird diskutiert. Der absolute Betrag der Abweichung von der idealen Lösung wird durch den Störungsparameter α bestimmt. Seine Beziehung zur Größe und Beweglichkeit der Fadenmoleküle und zur Struktur der Flüssigkeit wird untersucht.
4. Es werden Formeln für die chemischen Potentiale, die Verdünnungsentropie und die Aktivität des Lösungsmittels abgeleitet.
5. Die Formeln für die Verdünnungsentropie und die Aktivität des Lösungsmittels werden mit verschiedenen Messungsergebnissen verglichen. Das Verhalten näherungsweise athermischer Lösungen wird durch die Theorie befriedigend wiedergegeben. Daraus kann geschlossen werden, daß die charakteristischen thermodynamischen Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle in erster Linie durch ihre Größe, Gestalt und Beweglichkeit bestimmt werden und sich nicht auf die ideale Lösung zurückführen lassen. Im besonderen ergibt sich, daß die Moleküle der Polyprene nur eine verhältnismäßig geringe Beweglichkeit in der Lösung besitzen.

In einer früheren Arbeit¹ sind die Grundlagen einer statistischen Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen entwickelt worden. Es konnte gezeigt werden, daß die charakteristischen osmotischen Eigenschaften dieser Lösungen sich aus dem Größenunterschied der Moleküle des Lösungsmittels (LM) und der gelösten Substanzen ableiten lassen, ohne daß es im Prinzip weiterer Annahmen über energetische Wechselwirkung (Solvatation) bedarf. In den folgenden Untersuchungen wird die Theorie auf einige Probleme angewandt, welche bei den Lösungen der Fadenmoleküle (FM) auftreten. Dazu ist es notwendig, auch die Grundgleichungen noch einmal in verallgemeinerter Form zu entwickeln.

I. Empirische Eigenschaften gelöster FM; allgemeine Gesichtspunkte zu ihrer Deutung

Bei der theoretischen Behandlung der Lösungen ist es zweckmäßig, von einem Modell auszugehen, welches man exakt durchrechnen kann. Durch den

¹ A. Münster, Kolloid-Z. 105, 1 [1943].

Vergleich seiner Eigenschaften mit denen der empirischen Lösungen wird es ermöglicht, auch die letzteren zu deuten und in günstigen Fällen quantitativ zu formulieren. Ein derartiges Modell ist die von Lewis² in die Thermodynamik eingeführte „ideale Lösung“. Sie ist thermodynamisch definiert durch die Beziehung

$$d\mu_2 = RT d \ln x_2, \quad (1)$$

wo μ_2 das chemische Potential und x_2 der Molenbruch des LM ist. Da man nach Lewis² allgemein für Lösungen setzen kann

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2, \quad (2)$$

wo a_2 die Aktivität des LM ist, kann die ideale Lösung bei geeigneter Wahl des Bezugszustandes für a_2 auch durch die Gleichung

$$a_2/x_2 = 1 \quad (3)$$

definiert werden.

Auf Grund der thermodynamischen Beziehung

$$\mu_2 - \mu_{02} = RT \ln a_2 = H_2 - H_{02} - T(s_2 - s_{02}) \quad (4)$$

² G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamik, deutsch von O. Redlich, Wien 1927.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

(h = partiauer Wärmeinhalt, s = partiale Entropie; der Index 0 bezieht sich auf das reine LM) läßt sich nach J. S. Hildebrand³, Ch. G. Boissonnas⁴, K. H. Meyer und A. J. A. van der Wyk⁵ eine weitergehende Systematik der Lösungen durchführen. Es werden folgende Typen unterschieden:

1. $h_2 - h_{02} = 0$, $s_2 - s_{02} = -R \ln x_2$,
(ideale Lösung)
2. $h_2 - h_{02} \neq 0$, $s_2 - s_{02} = -R \ln x_2$,
(reguläre Lösung)
3. $h_2 - h_{02} = 0$, $s_2 - s_{02} \neq -R \ln x_2$,
(athermische Lösung)
4. $h_2 - h_{02} \neq 0$, $s_2 - s_{02} \neq -R \ln x_2$.
(irreguläre Lösung)

Die Lösungen der FM zeigen Abweichungen vom Verhalten der idealen Lösung, welche durchweg der Beziehung $a_2/x_2 < 1$ (5)

entsprechen⁵. Sie lassen sich bereits bei niedrigmolekularen FM nachweisen^{4,6,7}. Vor allem aber ist die Beziehung (5) charakteristisch für die Lösungen der hochpolymeren FM. Zwar zeigen auch sphärische hochpolymere Moleküle ein derartiges Verhalten (vergl. z. B.⁸), aber es ist hier viel weniger ausgeprägt als bei den FM.

Ein der Beziehung (5) entsprechendes Verhalten kann entweder durch die energetische Wechselwirkung der FM mit dem LM oder, unabhängig von dieser, durch ihre Größe, Gestalt und Beweglichkeit und schließlich durch beide Faktoren bedingt sein.

Für die Entscheidung der Frage, welche dieser Ursachen wirksam ist, kommen im wesentlichen folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. *Thermodynamische Untersuchungen auf Grund der obigen Systematik der Lösungen*^{4,9-17}.

In zahlreichen Fällen ergab sich, unabhängig

³ J. Amer. chem. Soc. **51**, 66 [1929].

⁴ Helv. chim. Acta **20**, 768 [1937].

⁵ Helv. chim. Acta **23**, 488 [1940].

⁶ J. N. Brönstedt u. P. Colmant, Z. physik. Chem. **168**, 381 [1934].

⁷ K. H. Meyer u. R. Lüdemann, Helv. chim. Acta **18**, 307 [1935].

⁸ G. S. Adair, Proc. Roy. Soc. [London] (A) **120**, 573 [1928].

⁹ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **180**, 1 [1937].

¹⁰ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **40**, 319 [1938].

¹¹ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **184**, 1 [1939].

von der positiven oder negativen Verdünnungswärme, eine gegenüber der idealen stark erhöhte Verdünnungsentropie. Zwar können Abweichungen der Entropie von dem für ideale Lösungen geltenden Wert auf Grund der thermodynamischen Beziehung

$$\left[\frac{\partial(\mu_2 - \mu_{02})}{\partial T} \right]_{p, n_1, n_2} = -(s_2 - s_{02}) \quad (6)$$

auch durch die Solvation bedingt sein. K. H. Meyer, Wolff und Boissonnas¹⁵ sowie Wolff¹⁶ zeigten aber, daß sie auch bei den näherungsweise athermischen Lösungen von Kautschuk und Guttapercha in Toluol auftreten. Hier ist man daher gezwungen, von der Solvation unabhängige Eigenschaften der FM zur Deutung der Beziehung (5) heranzuziehen. Daraus folgt, daß diese Effekte bei allen Lösungen der FM zu berücksichtigen sind. Unbeantwortet bleiben die Fragen nach ihrer molekularen Deutung und ihrer Abhängigkeit von den verschiedenen Variablen.

2. *Beurteilung des Lösungszustandes auf Grund anderweitiger theoretischer oder experimenteller Ergebnisse.*

R. Signer und H. Groß¹⁸ zogen aus ihren Messungen an Polystyrolen mittels der Ultrazentrifuge den Schluß, daß starke konzentrationsabhängige Solvation nicht vorliegen kann und der Zustand des Polystyrols in den meisten LM sehr ähnlich ist. Zu dem gleichen Ergebnis führt die Betrachtung der zwischenmolekularen Kräfte. Daraus kann man das System Polystyrol — Toluol als näherungsweise athermisch betrachten.

3. *Ableitung spezieller, experimentell prüfbarer Formeln.*

G. V. Schulz¹⁹ hat eine Formel für den osmotischen Druck der Hochpolymeren abgeleitet auf Grund der Annahme, daß die Abweichungen von der idealen Lösung nur durch die Solvation

¹² G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 652 [1939].

¹³ Ch. G. Boissonnas u. K. H. Meyer, Helv. chim. Acta **20**, 783 [1937].

¹⁴ O. Hagger u. A. J. A. van der Wyk, Helv. chim. Acta **23**, 484 [1940].

¹⁵ K. H. Meyer, E. Wolff u. Ch. G. Boissonnas, Helv. chim. Acta **23**, 430 [1940].

¹⁶ E. Wolff, Helv. chim. Acta **23**, 439 [1940].

¹⁷ G. Gee u. L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc. **38**, 147 [1942].

¹⁸ Helv. chim. Acta **17**, 59 [1934].

¹⁹ Z. physik. Chem. (A) **160**, 409 [1932].

bestimmt werden. Diese Gleichung wird in dem experimentell prüfbaren Bereich gut bestätigt. Da ihre Ableitung jedoch gewissen Bedenken unterliegt, die an anderer Stelle erörtert werden sollen, kann sie nicht als Beweis für die Ausgangshypothese angesehen werden.

Die von Wo. Ostwald²⁰ empirisch abgeleitete Formel für den osmotischen Druck der Hochpolymeren wurde von W. Haller²¹⁻²³ sowohl aus der Beweglichkeit der FM wie aus der Solvatation begründet. Daraus ergibt sich bereits, daß auf diesem Wege keine Entscheidung der obigen Frage herbeizuführen ist. Die kinetische Theorie wurde überdies von E. Hückel²⁴ eingehend kritisiert.

4. Allgemeine thermodynamische und statistische Überlegungen.

Von mehreren Autoren²⁵⁻³¹ wurde die Frage diskutiert, ob die Gesetze der idealen Lösung gelten können, wenn die Komponenten des Systems verschiedenes Molvolumen besitzen. Eine Rechnung von E. A. Guggenheim³² ergab, daß bei einer Verschiedenheit der Molvolumina von 25 % Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz auftreten, diese aber meistens unter 1 % liegen.

K. H. Meyer³³ zeigte durch qualitative statistische Überlegungen, daß in einer Lösung von FM die Zahl der Komplexionen und damit die Entropie gegenüber der idealen Lösung modifiziert ist.

5. Theorie der athermischen Lösung.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich zahlreiche Gründe für die Annahme, daß die thermodynamischen Eigenschaften gelöster FM jedenfalls nicht nur durch die Solvatation, sondern auch durch ihre Größe, Gestalt und vielleicht durch ihre Beweglichkeit bestimmt werden. Nicht beantwortet werden die Fragen, welche thermodynamischen Eigenschaften eine streng athermische Lösung be-

sitzt und wie sich diese zu denen der idealen Lösung und denen empirischer Lösungen von FM verhalten, wie sie durch die Solvatation modifiziert werden, und ob es charakteristische Effekte gibt, welche durch die Solvatation nicht erklärt werden können. Eine Antwort hierauf kann nur durch eine vollständige exakte Theorie der athermischen Lösung auf der Grundlage der statistischen Mechanik gegeben werden. Die Schwierigkeiten bei der Aufstellung einer solchen Theorie beruhen im wesentlichen darauf, daß man bei verschiedener Größe der Moleküle die Zahl der Komplexionen nicht durch einfache Vertauschung ermitteln kann. Sie wurden zum ersten Male in einer grundlegenden Arbeit von R. H. Fowler und G. S. Rushbrooke³⁴ überwunden für den speziellen Fall, daß die gelösten Moleküle doppelt so groß sind wie die des LM. Es ergaben sich merkliche, obgleich nicht sehr beträchtliche Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz.

Eine statistische Behandlung der Lösungen von FM wurde im Anschluß an die erwähnten Überlegungen K. H. Meyers³³ durch M. C. Huggins³¹ und P. J. Flory³⁵ gegeben. Sie erhielten eine gegenüber der idealen Lösung wesentlich erhöhte Verdünnungsentropie*.

Vom Verfasser¹ wurde auf der Grundlage der Arbeit von Fowler und Rushbrooke eine Theorie der athermischen Lösung für beliebige Molekülgroße und -gestalt entwickelt und gezeigt, daß die osmotischen Eigenschaften der Lösungen hochpolymerer Substanzen aus denen der athermischen Lösung erklärt werden können. Für die Diskussion der Eigenschaften gelöster FM reicht dieser Ansatz jedoch nicht aus. Die Lösungen der hochpolymeren FM sind in den weitaus meisten Fällen polydispers, d. h. sie enthalten Moleküle der verschiedensten Größen³⁶. Dies gilt auch für fraktionierte Produkte, wie sich mittels der Ultrazentrifuge unmittelbar zeigen läßt³⁷ und auch theoretisch

²⁰ Kolloid-Z. **49**, 60 [1929].
²¹ Kolloid-Z. **49**, 74 [1929].

²² Kolloid-Z. **56**, 257 [1931].

²³ Kolloid-Z. **78**, 341 [1937].

²⁴ Z. Elektrochemie **42**, 753 [1936].

²⁵ R. P. Bell u. O. Gatty, Philos. Mag. J. Sci. (7)

19, 66 [1935].

²⁶ R. P. Bell, Trans. Faraday Soc. **33**, 496 [1937].

²⁷ J. G. Kirkwood, Chem. Reviews **19**, 274 [1936].

²⁸ K. F redenhagen, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 28 [1937].

²⁹ K. F redenhagen, Liebigs Ann. Chem. **523**, 30 [1936].

³⁰ Powell, Clark u. Eyring, J. Chem. Physics **9**, 268 [1941].

³¹ M. C. Huggins, J. Chem. Physics **9**, 440 [1941].

³² Trans. Faraday Soc. **33**, 151 [1937].

³³ Helv. chim. Acta **23**, 1063 [1940].

³⁴ Trans. Faraday Soc. **33**, 1272 [1937].

³⁵ J. Chem. Physics **9**, 660 [1941].

* Eine Diskussion dieser Theorien und ihres Verhältnisses zu der hier entwickelten wird an anderer Stelle erfolgen.

³⁶ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 [1926].

³⁷ R. Signer u. O. Groß, Helv. chim. Acta **17**, 726 [1934].

einleuchtet. Die Annahme, daß die Polydispersität ohne Einfluß auf die thermodynamischen Eigenschaften ist und man einfach in die für binäre Systeme entwickelten Gleichungen entsprechende Mittelwerte einsetzen kann, bedarf jedenfalls der näheren Prüfung.

II. Statistische Theorie der polydispersen athermischen Lösung

Für das thermodynamische Potential einer Lösung F_L ergibt die Thermodynamik³³ den Ausdruck

$$F_L = A_L^o + V_0 p (1 - \frac{1}{2} \chi p). \quad (7)$$

(A_L^o = freie Energie nach Helmholtz, V_0 = Volumen, beide für den Druck $p = 0$; χ = Kompressibilität.) Für gewöhnliche Drücke werde χ von p unabhängig angenommen. Ferner gilt, wenn man die von E. A. Guggenheim³⁸ für binäre Lösungen angegebene Gleichung für eine beliebige Zahl von Komponenten verallgemeinert,

$$A_L^o = -kT \left[\sum_n N_{1n} \left(\ln \frac{G'_{1n}}{N_{1n}} + 1 \right) + N_2 \left(\ln \frac{G'_2}{N_2} + 1 \right) + \ln B(T) \right]. \quad (8)$$

(k = Boltzmannsche Konstante, N_{1n} = Zahl der FM vom Polymerisationsgrad n , N_2 = Zahl der LM-Moleküle, G' = Verteilungsfunktionen (partition functions) der kinetischen und inneren Energie der gelösten Moleküle, $B(T)$ = Verteilungsfunktion der potentiellen Energie des ganzen Systems. G' und B hängen im allgemeinen von p ab und sind hier auf $p = 0$ bezogen.) B ist gegeben durch

$$B(T) = \int \dots \int \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) d\tau. \quad (9)$$

(E = potentielle Energie einer Konfiguration, $d\tau$ = Volumenelement des $3(\sum nN_{1n} + N_2)$ -dimensionalen Phasenraumes.) Das Integral Gl. (9) läßt sich umformen auf Grund der folgenden Sätze:

1. Das von der Lösung eingenommene Volumen V wird nicht durch das Gefäß, sondern durch die zwischenmolekularen Kräfte bedingt. Erstes bestimmt nur die Zahl der Moleküle, die im Gleichgewicht als Dampf anwesend sind. Sie sei gegen die der flüssigen Phase zu vernachlässigen.

³³ E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. [London] (A) 135, 726 [1934].

2. Aus dem Wert der Verdampfungswärme (im Vergleich zu kT) und der geringen Kompressibilität folgt, daß E ein scharfes Minimum besitzt für gewisse (nicht alle) Konfigurationen, bei welchen sich alle Moleküle in dem Volumen V befinden. Für alle Konfigurationen, welche ein wesentlich größeres oder kleineres Volumen als V beanspruchen, wird E praktisch unendlich. Ihr Beitrag zum Integral kann daher vernachlässigt werden. Das gleiche gilt für alle Konfigurationen, bei welchen FM gespalten werden.

3. Das Minimum von E habe die Form

$$E_{\min} = \frac{1}{2} (z' \varepsilon_{11} \sum n N_{1n} + z \varepsilon_{22} N_2). \quad (10)$$

(ε_{11} = Wechselwirkungsenergie der FM pro Baustein, ε_{22} = Wechselwirkungsenergie der LM-Moleküle pro Molekül, z = Zahl der Nachbarn eines LM-Moleküls, z' = Zahl der einem Bausteinmolekül benachbarten LM-Moleküle.)

Damit nimmt Gl. (9) die Gestalt an

$$B(T) = \exp \left(-\frac{z' \varepsilon_{11} \sum n N_{1n} + z \varepsilon_{22} N_2}{2kT} \right) \int \dots \int d\tau, \quad (11)$$

wo das Integral über alle diejenigen Teile des $3(\sum nN_{1n} + N_2)$ -dimensionalen Phasenraumes zu erstrecken ist, welche mit Gl. (10) verträglich sind. Zur Berechnung dieses Integrals, welches das Ürvolumen im Phasenraum darstellt, mögen noch folgende Annahmen eingeführt werden:

4. Jede in Betracht kommende Anordnung der Moleküle läßt sich darstellen durch Überlagerung einer gitterartigen „Standard-Konfiguration“ mit zwischenmolekularen Schwingungen usw.³⁴ Die Gitterpunkte seien durch die Bausteine der FM und LM-Moleküle besetzt.

5. Für das Volumen gilt die Beziehung

$$V = \sum N_{1n} v_{1n} + N_2 v_2, \quad (12)$$

wo v_{1n} und v_2 die Partialvolumina pro Molekül sind, d. h. die Volumina, in welchen sich jenes Molekül unabhängig von den anderen und ohne Beeinträchtigung der Gl. (10) bewegen kann.

6. Es sei

$$\sum n N_{1n} \ll N_2.$$

Die Sätze 3., 4. und 5. stellen die statistische Definition der athermischen Lösung dar.

Auf Grund von 4. kann man das Integral der Gl. (11) in zwei Anteile zerlegen, indem man ein-

mal über die molekularen Partialvolumina und dann über sämtliche Standard-Konfigurationen integriert. Der erste Teil liefert das Produkt

$$\prod_n v_{1n}^{o^{N_{1n}}} \cdot v_2^{o^{N_2}}.$$

Die Berechnung des zweiten, des sog. „Kombinationsfaktors“³⁴ ist gleichbedeutend mit der Abzählung der Konfigurationen, in welchen ΣN_{1n} FM und N_2 LM-Moleküle $\Sigma n N_{1n} + N_2$ Gitterpunkte besetzen können. Sie stellt den Kern des Problems dar.

Da die FM und die Moleküle des LM nicht gegeneinander vertauscht werden können, muß man so vorgehen, daß man die *Bausteine* der FM gegen die LM-Moleküle vertauscht unter Einhaltung der „Kohärenzbedingung“¹, daß bei jeder Vertauschung die gleichen n Bausteine zu einem FM vom Polymerisationsgrad n verbunden bleiben. Es sei zunächst nur ein FM vom Polymerisationsgrad n in der Lösung vorhanden. Dann können infolge der Kohärenzbedingung die n Bausteinmoleküle nur gleichzeitig und nur mit solchen LM-Molekülen vertauscht werden, welche in ihrer momentanen Anordnung ebenfalls eine mögliche Konfiguration

des FM darstellen. Die Zahl derartiger Anordnungen im Gitter der Lösung sei $\Lambda_n + 1$. Λ_n werde als Zahl der „virtuellen FM“ vom Polymerisationsgrad n bezeichnet¹; sie ist gleich der Zahl der möglichen Anordnungen eines FM im Gitter der Lösung, vermindert um die durch reelle FM besetzten. Kommt noch ein zweites FM der gleichen Größe hinzu, so können die Bausteine der beiden auch untereinander vertauscht werden; wegen der Kohärenzbedingung ergibt dies jedoch nur eine neue Vertauschung. Die Zahl der Anordnungen wird daher $(\Lambda_n + 1) (\Lambda_n + 2)$ und für N_{1n} FM $(\Lambda_n + N_{1n})!/\Lambda_n!$. Entsprechendes gilt für die FM jeder anderen Größe. Man kann ferner alle kleineren FM durch LM-Moleküle zu FM der maximalen Größe ergänzen und dann die FM verschiedener Größe unter Beteiligung der Ergänzung vertauschen. Dies ergibt weitere $(\Sigma N_{1n})!/\prod N_{1n}!$ Anordnungen. Aus der Voraussetzung 6. und dem unten über die Größen Λ_n Ausgeführten ergibt sich, daß diese Anordnungen unbedenklich gegen die obigen vernachlässigt werden können. Schließlich kommen noch weitere $N_2!$ -Anordnungen durch Vertauschung der Moleküle des LM untereinander hinzu. Man erhält somit

$$B(T) = \exp \left(-\frac{z' \varepsilon_{11} \sum n N_{1n} + z \varepsilon_{22} N_2}{2 k T} \right) \prod_n \left[\frac{(N_{1n} + \Lambda_n)!}{\Lambda_n!} v_{1n}^{o^{N_{1n}}} \right] N_2! v_2^{o^{N_2}}. \quad (13)$$

Mit Benutzung der Stirlingschen Näherungsformel folgt aus Gl. (8) und (13)

$$A_L^0 = -k T \left[\sum_n N_{1n} \left(\ln \frac{G'_{1n} v_{1n}^o (N_{1n} + \Lambda_n)}{N_{1n}} - 1/2 \frac{z' \varepsilon_{11} n}{k T} \right) + \sum_n \Lambda_n \left(\ln \frac{(G'_{1n} v_{1n}^o)^{N_{1n}} (N_{1n} + \Lambda_n)}{\Lambda_n} - 1/2 \frac{z \varepsilon_{22} N_2}{k T \Lambda_n} \right) \right]. \quad (14)$$

Setzt man³²

$$\chi = \frac{\sum \chi_{1n} N_{1n} v_{1n}^o + \chi_2 N_2 v_2^o}{\sum N_{1n} v_{1n}^o + N_2 v_2^o}, \quad (15)$$

so erhält man aus Gl. (7), (12), (14) und (15) für das thermodynamische Potential

$$F_L = k T \left[\sum_n N_{1n} \ln \frac{N_{1n}}{N_{1n} + \Lambda_n} + \sum_n \Lambda_n \ln \frac{\Lambda_n}{N_{1n} + \Lambda_n} + 1/2 \frac{z' \varepsilon_{11} \sum n N_{1n} + z \varepsilon_{22} N_2}{k T} - \sum N_{1n} \ln G_{1n} - N_2 \ln G_2 + \frac{p}{k T} \sum_n N_{1n} v_{1n}^o (1 - 1/2 \chi_{1n} p) + \frac{p}{k T} N_2 v_2^o (1 - 1/2 \chi_2 p) \right], \quad (16)$$

wo $G = G' v_0$ die Verteilungsfunktionen der gesamten inner- und zwischenmolekularen Schwingungen usw. sind.

Die Zahl der virtuellen FM in einem Gitter lässt sich allgemein so ermitteln, daß man, von einem

Gitterpunkt ausgehend, nach festgelegter Vorschrift das FM aufbaut und die Zahl der sich hierbei ergebenden Möglichkeiten für jeden Gitterpunkt bestimmt¹. Für ein unbegrenztes Gitter aus LM-Molekülen ist offenbar einfach $\Lambda_{0n} \sim N_2$, weil jeder

Gitterpunkt die gleiche Zahl von Möglichkeiten für den Aufbau des virtuellen FM bietet. Es wird somit

$$\Lambda_{0n} = N_2 f(z)_n. \quad (17)$$

Die Funktion $f(z)_n$ hängt jedoch von den Eigenschaften ab, welche dem FM zugeschrieben werden. Für starre FM, wie sie insbesondere nach Staudingers³⁹ Auffassung in den Lösungen vorliegen, ist sie einfach gleich der Zahl der direkt benachbarten Gitterpunkte z . Es gilt hier also

$$\Lambda_{0n} = N_2 z. \quad (17a)$$

Für bewegliche FM, wie sie von W. Kuhn⁴⁰, Haller²¹, E. Guth u. H. Mark⁴¹, K. H. Meyer^{7,33} angenommen werden, wird Λ_{0n} eine Funktion des Polymerisationsgrades. Der Fall, daß der dritte und jeder weitere Baustein $z-1$ Gitterpunkte besetzen kann, werde als ideale Beweglichkeit be-

$$\Lambda_n = \Lambda_n(N_{11}, N_{12}, \dots, N_{1n}, N_2); \frac{\partial \Lambda_n}{\partial N_{11}} < 0, \frac{\partial \Lambda_n}{\partial N_{12}} < 0, \dots, \frac{\partial \Lambda_n}{\partial N_{1n}} < 0. \quad (18)$$

Λ_n muß offenbar gleich sein der Zahl der im Gitter der Lösung vorhandenen virtuellen FM Λ_{0n} , vermindert um die reellen FM und die durch den „Störungseffekt“ ausfallenden virtuellen FM. Die letzteren kann man in erster Näherung (d. h. wenn die Anordnungen, bei welchen einzelne FM benachbart sind, unberücksichtigt bleiben, was durch die Voraussetzung 6. gerechtfertigt wird) proportional $\sum N_{1n}$ setzen. Man erhält somit

$$\Lambda_n = (N_2 + \sum_{n'} N_{1n'}) f(z)_n - \sum_{n'} (a_{nn'} + 1) N_{1n'}. \quad (19)$$

$a_{nn'}$ ist die Zahl der virtuellen FM vom Polymerisationsgrad n , welche infolge der Anwesenheit eines reellen FM vom Polymerisationsgrad n' ausfallen. Es ist gleich der Summe der Produkte aus der Zahl der von einem Gitterpunkt aus aufzubauenden virtuellen FM und dem Bruchteil, der davon ausfällt, über alle dem reellen FM benachbarten Gitterpunkte innerhalb der „Störungssphäre“. Für starre FM hat man daher

$$a_{nn'} = n' z a_n, \quad (20a)$$

$$a_n = (z-2) \left[\frac{1}{z} + \frac{z-1}{z^2} + \frac{(z-1)^2}{z^3} + \dots + \frac{(z-1)^{n-1}}{z^n} \right]. \quad (21b)$$

Danach muß a_n für höhere Polymerisationsgrade praktisch unabhängig von n sein. Für das obige Zahlenbeispiel erhält man aus Gl. (21b) $a_n = 2$.

³⁹ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1941.

⁴⁰ Kolloid-Z. 68, 2 [1934].

⁴¹ Mh. Chem. 65, 93 [1935].

zeichnet (vergl. die Abbildgn. bei K. H. Meyer³³). Hier ist

$$\Lambda_{0n} = N_2 z (z-1)^{n-2} \approx N_2 (z-1)^n. \quad (17b)$$

In Wirklichkeit ist das Gitter der Lösung durch die Gefäßwände begrenzt, und für die an der Begrenzung liegenden Gitterpunkte ist die Zahl der Möglichkeiten zum Aufbau virtueller FM kleiner als im Inneren der Lösung. Diese Gitterpunkte können indessen gegen die Gesamtzahl vernachlässigt werden³⁴. Von entscheidender Bedeutung ist aber die Tatsache, daß auch die den reellen FM benachbarten Gitterpunkte an einer Begrenzung liegen und somit eine geringere Zahl „freier“ Nachbarn besitzen als die im Inneren des reinen LM befindlichen^{1, 34} („Störungseffekt“). Es muß daher gelten

für ideal bewegliche

$$a_{nn'} = n' (z-1)^n a_n. \quad (20b)$$

Der „Störungspараметer“ α_n ist die Summe der ausfallenden Bruchteile über die Zahl der benachbarten gestörten Gitterpunkte pro Baustein des reellen FM. Eine exakte Berechnung von α_n ist noch nicht möglich, weil darin die Struktur der flüssigen Phase und die genaue Beweglichkeit der FM eingeht. Umgekehrt sind aus der Diskussion der experimentellen α_n -Werte Aufschlüsse über diese Fragen zu erwarten. Allgemein muß α_n um so größer sein, je geringer die Beweglichkeit ist, weil der Bruchteil der ausfallenden virtuellen FM wächst. Für starre FM gilt näherungsweise

$$a_n = \frac{z-2}{z} n, \quad (21a)$$

was für $z=4$ und $n=1000$ $\alpha_n=500$ ergibt. Für ideal bewegliche FM hat man

$$a_n = (z-2) \left[\frac{1}{z} + \frac{z-1}{z^2} + \frac{(z-1)^2}{z^3} + \dots + \frac{(z-1)^{n-1}}{z^n} \right]. \quad (21b)$$

Die Beweglichkeit der realen FM dürfte zwischen den beiden Grenzfällen liegen (vergl. dazu³³ und die Modellversuche von H. A. Stuart⁴²) und von den speziellen Eigenschaften des Systems abhängen. Da die Beweglichkeit mit der Temperatur

⁴² Naturwiss. 31, 123 [1943].

wächst, ist anzunehmen, daß α_n auch eine Funktion von T ist. Dieser Einfluß möge indessen zunächst vernachlässigt werden.

Für die weitere Rechnung ist es zweckmäßig, die auf das Molekül bezogenen Größen $N, \Lambda, v, \varepsilon, k$ durch die auf das Mol bezogenen n, λ, V, E, R zu ersetzen und die Abkürzung

$$\gamma_n = \frac{n_{1n}}{n_{1n} + \lambda_n} \quad (22)$$

einzuführen. Sie werde als virtueller Molenbruch bezeichnet.

$$\begin{aligned} \mu_{1n} = R T \left[\ln \gamma_n + \frac{\partial \lambda_n}{\partial n_{1n}} \ln (1 - \gamma_n) + \sum' \frac{\partial \lambda_{n'}}{\partial n_{1n}} \ln (1 - \gamma_{n'}) \right. \\ \left. + 1/2 \frac{z' n E_{11}}{R T} - \ln G_{1n} + \frac{p V_{1n}^o}{R T} (1 - \frac{1}{2} \alpha_{1n} p) \right], \quad (24) \end{aligned}$$

wo die Summe \sum' über alle Werte von n , mit Ausnahme dessen, zu dem das Potential gehört, zu erstrecken ist. Ferner ist

$$\mu_2 = R T \left[\sum_n \frac{\partial \lambda_n}{\partial n_2} \ln (1 - \gamma_n) + 1/2 \frac{z E_{22}}{R T} - \ln G_2 + \frac{p V_2^o}{R T} (1 - \frac{1}{2} \alpha_2 p) \right]. \quad (25)$$

Für die *Verdünnungsentropie* folgt aus Gl. (6) und (25)

$$s_2 - s_{02} = -R \sum_n \frac{\partial \lambda_n}{\partial n_2} \ln (1 - \gamma_n). \quad (26)$$

Auf Grund der Voraussetzung 6. in II. kann man die Entwicklung des Logarithmus mit dem linearen Gliede abbrechen. Vernachlässigt man aus dem gleichen Grunde im Nenner von (22) n_{1n} gegen λ_n und $\sum n N_{1n}$ gegen N_2 , ferner wegen Gl. (20 a) bzw. (20 b) 1 gegen $a_{nn'}$, so erhält man mit Gl. (19)

$$s_2 - s_{02} = R \sum_n \frac{f(z)_n n_{1n}}{n_2 f(z)_n - \sum_{n'} a_{nn'} n_{1n'}}. \quad (27)$$

Führt man die auf das reine LM bezogene Molkonzentration $c_n = n_{1n} / n_2 V_{02}$ ein, so wird

$$s_2 - s_{02} = R V_{02} \sum_n \frac{c_n}{1 - \frac{V_{02}}{f(z)_n} \sum_{n'} a_{nn'} c_{n'}}. \quad (28)$$

Zur weiteren Auswertung dieser Gleichung benötigt man die Verteilungsfunktion der Polymerisationsgrade. Sie werde definiert durch die Gleichung

$$c_n = c f(n), \quad (29)$$

III. Die chemischen Potentiale; die Verdünnungsentropie; die Aktivität des LM

Die Gl. (16) enthält implicite alle thermodynamischen Eigenschaften der polydispersen athermischen Lösung. Es mögen nun einige Funktionen daraus abgeleitet werden, die teils für weitere Berechnungen, teils zum Vergleich mit dem Experiment geeignet sind.

Die *Gibbsschen chemischen Potentiale* sind definiert durch die Gleichung

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_L}{\partial n_i} \right)_{T, p}. \quad (23)$$

Man erhält demgemäß aus Gl. (16) und (22)

wo c die gesamte molare Konzentration der gelösten FM, bezogen auf das Volumen des reinen LM, bezeichnet. Sie hängt mit der von G. V. Schulz^{43, 44} eingeführten „Häufigkeitsverteilungsfunktion“ $h(n)$ zusammen durch die Beziehung

$$f(n) = \frac{h(n)}{\sum h(n)}. \quad (30)$$

Es gilt ferner

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = 1. \quad (31)$$

Führt man die Gewichtskonzentrationen $c_g = M_B n c_n$ und $c_g = M_B c \sum n f(n)$ ein (wo M_B das Molekulargewicht des Bausteinmoleküls ist), so geht Gl. (29) über in

$$s_2 - s_{02} = R V_{02} \sum_n \frac{f(n) c_g}{M_B \sum_n n f(n) \left[1 - \frac{V_{02} \sum_{n'} a_{nn'} f(n')}{M_B \sum_n n f(n) f(z)_n} c_g \right]}. \quad (32)$$

⁴³ Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 [1936].

⁴⁴ Schulz, Z. physik. Chem. (B) **47**, 155 [1940].

Entwickelt man den Nenner und bricht mit dem zweiten Gliede ab, so erhält man wegen Gl. (31)

$$s_2 - s_{02} = \frac{R V_{02}}{M_B \sum_n n f(n)} c_g + \frac{R V_{02}^2}{[M_B \sum_n n f(n)]^2} \sum_n \frac{a_{nn} f(n)}{f(z)_n} f(n) c_g^2. \quad (33)$$

Der Ausdruck $M_B \sum n f(n)$ stellt das osmotisch bestimmte mittlere Molekulargewicht \bar{M}_1 dar, wie in einer späteren Untersuchung gezeigt wird, $\sum n f(n)$ den mittleren Polymerisationsgrad \bar{n} . Daraus folgt schließlich bei Berücksichtigung der Gl. (17a), (20a) und (31)

$$s_2 - s_{02} = \frac{R V_{02}}{\bar{M}_1} c_g + \frac{R V_{02}^2 \bar{a}_n}{M_B \bar{M}_1} c_g^2, \quad (34)$$

wo \bar{a}_n der mit der Verteilungsfunktion gebildete Mittelwert von a_n ist. Diese Gleichung möge nun mit einigen thermodynamischen Messungen an Lösungen hochpolymerer FM verglichen werden.

w	$\bar{N}_1 \cdot 10^5$	c_g g/l	$(H_2 - H_{02})$ exp cal	$(s_2 - s_{02})$ id cal/grad $\cdot 10^5$	$(s_2 - s_{02})$ exp cal/grad $\cdot 10^5$	$(s_2 - s_{02})$ theor cal/grad $\cdot 10^5$
0,0348	1,23	30,81	0,02	2,441	36,28	36,28
0,0466	1,67	41,78	0,045	3,298	62,66	65,50

Tab. 1. Verdünnungsentropie des Systems Kautschuk-Toluol. Messungen von K. H. Meyer, E. Wolff und Ch. Boissonnas¹⁵.

$$\bar{M}_1 = 270000 \pm 30000; M_2 = 92,14; M_B = 68,12; T = 303,2^\circ \text{ abs.}; d_2 = 0,86 \text{ g/ccm}; \bar{a}_n = 2,96 \cdot 10^2.$$

w	$\bar{N}_1 \cdot 10^5$	c_g g/l	$(H_2 - H_{02})$ exp cal	$(s_2 - s_{02})$ id cal/grad $\cdot 10^5$	$(s_2 - s_{02})$ exp cal/grad $\cdot 10^5$	$(s_2 - s_{02})$ theor cal/grad $\cdot 10^5$
0,0285	9,1	25,07	0,00 \pm 0,01	18,14	36,28	36,28
0,0405	13,0	36,08	-0,01 \pm 0,01	25,73	62,66	63,29

Tab. 2. Verdünnungsentropie des Systems Guttapercha-Toluol. Messungen von E. Wolff¹⁶.

$$\bar{M}_1 = 30000 \pm 2000; M_2 = 92,14; M_B = 68,12; T = 303,2^\circ \text{ abs.}; d_2 = 0,86 \text{ g/ccm}; \bar{a}_n = 0,266 \cdot 10^2.$$

w	$\bar{N}_1 \cdot 10^5$	c_g g/l	$(H_2 - H_{02})$ exp cal	$(s_2 - s_{02})$ id cal/grad $\cdot 10^5$	$(s_2 - s_{02})$ exp cal/grad $\cdot 10^5$	$(s_2 - s_{02})$ theor cal/grad $\cdot 10^5$
0,01705	2,6	16,27	0,015	4,664	8,397	8,397
0,0333	5,9	32,31	0,09	10,747	13,18	25,487
0,0612	10,7	61,14	0,17	19,792	69,20	72,522

Tab. 3. Verdünnungsentropie des Systems Nitrocellulose-Cyclohexanon. Messungen von Ch. Boissonnas und K. H. Meyer¹³.

$$\bar{M}_1 = 70000; M_2 = 98,1; M_B = 280; T = 303,5^\circ \text{ abs.}; \bar{a}_n = 1,27 \cdot 10^2.$$

System	\bar{M}_1	$\bar{a}_n \text{ exp.} \cdot 10^{-2}$	z	$\bar{a}_n \text{ theor.} \cdot 10^{-2}$	Literatur
Kautschuk-Benzin	280000	3,289	2,174	3,289	(17)
Kautschuk-Benzin	150000	1,703	2,168	1,762	(17)
Kautschuk-Benzin	85000	0,949	2,165	0,998	(17)
Kautschuk-Benzin	38000	0,332	2,126	0,446	(17)
Kautschuk-Toluol	270000	2,96	2,161	2,96	(15)
Guttapercha-Toluol	30000	0,266	2,129	0,329	(16)

Tab. 4. Störungsparameter und Zahl der Gitternachbarn.

w	$\bar{N}_1 \cdot 10^5$	$(H_2 - H_{02})$ exp cal	$(s_2 - s_{02})$ id cal/grad $\cdot 10^5$	$(s_2 - s_{02})$ exp cal/grad $\cdot 10^5$
0,0043	1,73	-0,006	3,299	2,639
0,0092	3,68	-0,015	7,258	7,588
0,0225	9,03	-0,155	17,82	-0,9898
0,0438	18,29	-0,440	36,29	-12,21

Tab. 5. Verdünnungsentropie des Systems Acetylcellulose-Tetrachloräthan. Messungen von O. Hagger und A. J. A. van der Wyk¹⁴.

$$\bar{M}_1 = 41800 \pm 2000; M_2 = 167,9; M_B = 288; T = 303,1^\circ \text{ abs.}$$

c_g g/l	$(H_2 - H_{02})$ exp cal	$(s_2 - s_{02})$ id cal/grad $\cdot 10^5$	$(s_2 - s_{02})$ exp cal/grad $\cdot 10^5$
10,0	0,0045	1,798	2,098
19,8	0,0206	3,596	3,363
29,5	0,0393	5,395	5,061

Tab. 6. Verdünnungsentropie des Systems Nitrocellulose-Aceton. Messungen von G. V. Schulz¹².

$$\bar{M}_1 = 82000; M_2 = 58,1; M_B = 280; T = 300,2^\circ \text{ abs.}$$

c_g g/l	$(H_2 - H_{02}) \text{ exp}$ cal	$(s_2 - s_{02}) \text{ id}$ cal/grad $\cdot 10^5$	$(s_2 - s_{02}) \text{ exp}$ cal/grad $\cdot 10^5$
9,9	0,0047	2,650	2,396
19,6	0,0166	4,695	4,862
29,0	0,0344	6,993	7,259

Tab. 7. Verdünnungsentropie des Systems Polystyrol-Toluol. Messungen von G. V. Schulz¹².

$$\bar{M}_1 = 90000; M_2 = 92,14; M_B = 104,15; T = 300,2^\circ \text{ abs.}$$

Zu den Tabellen 1—3 ist folgendes zu bemerken: d_2 bedeutet die Dichte des LM in der Lösung. Die erste Spalte enthält die gewichtsmäßige Zusammensetzung in g pro g Lösung, die zweite den daraus nach der Formel

$$\bar{x}_1 = \frac{w/\bar{M}_1}{(1-w)/M_2 + w/\bar{M}_1}$$

berechneten mittleren Molenbruch, Spalte 3 die nach der Formel

$$c_g = \frac{w}{(1-w)/d_2}$$

berechnete Gewichtskonzentration, Spalte 4 die aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes von den Autoren berechnete Verdünnungswärme, Spalte 5 die aus dem mittleren Molenbruch von den Autoren berechnete Verdünnungsentropie der idealen Lösung*, Spalte 6 die aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes von den Autoren berechnete Verdünnungsentropie*. Der erste Wert der Spalte 7 wurde dem experimentellen Wert der Spalte 6 gleichgesetzt und zur Berechnung des Störungsparameters α_n nach Gl. (34) benutzt, die weiteren mit diesem Wert aus Gl. (34) berechnet.

Die Tabellen lassen erkennen, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Verdünnungsentropie durch Gl. (34) befriedigend wiedergegeben wird. Auch Gee und Treloar¹⁷ haben gezeigt, daß die von ihnen ermittelte Verdünnungsentropie des Systems Kautschuk-Benzin durch eine quadratische Funktion der Gewichtskonzentration sich gut darstellen läßt (l. c. Abb. 13).

Die absolute Größe der anomalen Entropieeffekte wird durch den Störungsparameter α_n bestimmt. In Tab. 4 sind die aus den Messungen von Gee und Treloar¹⁷ berechneten Werte für α_n sowie die der

* Die betr. Werte der Tab. 3 wurden vom Verf. aus den Daten der Arbeit berechnet.

Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Spalte 4 der Tab. 4 enthält die nach Gl. (21a) berechnete mittlere Zahl der nächsten Nachbarn z , Spalte 5 die mit dem jeweils ersten dieser Werte nach Gl. (21a) berechneten α_n . Allgemein ergibt sich, daß die experimentellen Werte für α_n innerhalb der nach der Theorie zu erwartenden Größenordnungen liegen. Aus Gl. (21a) erhält man einen plausiblen und praktisch konstanten Wert für die mittlere Zahl der nächsten Gitternachbarn z . Diese Gleichung stellt auch die Abhängigkeit der Größe α_n vom Polymerisationsgrad in guter Näherung dar. Dagegen führt Gl. (21b) auf unmögliche Werte für z und ergibt praktisch keine Abhängigkeit der Größe α_n von n . Man muß daher annehmen, daß die FM der „Polyprene“ nur eine verhältnismäßig geringe Beweglichkeit in der Lösung besitzen.

Nach diesen Ergebnissen erscheint der Schluß gerechtfertigt, daß in erster Linie Größe, Gestalt und Beweglichkeit gelöster FM ihre charakteristischen thermodynamischen Eigenschaften bestimmen.

Aus der Theorie folgt, daß die Verdünnungsentropie unabhängig ist nicht nur von der speziellen Verteilungsfunktion, sondern von der Polydispersität als solcher; Gl. (34) unterscheidet sich von der entsprechenden, aus der Theorie der binären athermischen Lösung folgenden nur dadurch, daß Mittelwerte auftreten. Für unendliche Verdünnung erhält man als Grenzwert

$$\lim_{c_g \rightarrow 0} \frac{(s_2 - s_{02})}{c_g} = \frac{RV_{02}}{\bar{M}_1}, \quad (35)$$

die für die ideale Lösung über den ganzen Konzentrationsbereich gültige Gleichung.

In Tab. 5—7 sind noch einige weitere Messungen zusammengestellt, bei welchen die empirische Verdünnungsentropie die aus der Theorie der idealen Lösung berechnete nicht überschreitet. Im Falle der Tab. 5 wird dies von den Autoren selbst durch die Solvation erklärt. G. V. Schulz hatte ursprünglich⁹ aus seinen Messungen wesentlich höhere Entropiewerte errechnet. Sowohl die Meßmethode wie die Auswertung wurden dann eingehend von Ch. G. Boissonnas und K. H. Meyer^{45, 46} kritisiert. Ohne auf diese Diskussion (vergl. auch⁴⁷) hier einzugehen, sei bemerkt, daß

⁴⁵ Z. physik. Chem. (B) **40**, 108 [1938].

⁴⁶ Z. physik. Chem. (B) **44**, 392 [1939].

⁴⁷ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **45**, 110 [1940].

die Schulzschen Ergebnisse an dem System Polystyrol-Toluol (Tab. 7) sich nur schwer in Einklang bringen lassen mit den Folgerungen, zu denen anderweitige Untersuchungen dieses Systems führen (s. o. II 2).

Für die Aktivität des LM gilt, wenn das reine LM bei Atmosphärendruck als Normalzustand gewählt wird, nach Gl. (4) und (25)

$$a_2 = \prod_n (1 - \gamma_n)^{\frac{\partial \lambda_n}{\partial n_2}} \quad (36)$$

Durch eine der obigen analogen Rechnung erhält man

$$\ln a_2 = - \left(\frac{V_{0.2}}{M_1} c_g + \frac{V_{0.2}^2 \bar{\alpha}_n}{M_B M_1} c_g^2 \right). \quad (37)$$

Aus dieser Gleichung folgt sofort die Beziehung (5).

Aus Gl. (36) erhält man weiter

$$\lim_{n_2 \rightarrow 1} \frac{a_2}{N_2} = 1, \quad (38)$$

wie es die thermodynamische Definition der Aktivität verlangt. Da die Aktivität als das Verhältnis der Flüchtigkeiten in dem betrachteten und dem Normalzustand, f/f_0 , definiert ist², folgt aus Gl. (38), daß bei der athermischen Lösung das Raoult'sche Gesetz

$$f/f_0 = n_2 \quad (39)$$

als Grenzgesetz für unendliche Verdünnung gilt.

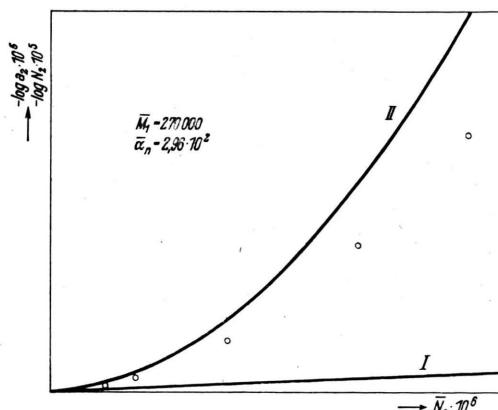


Abb. 1. Aktivität des LM im System Kautschuk-Toluol. (Messungen von K. H. Meyer, Wolff u. Boissonnas¹⁵.) Kurve I: Ideale Lösung. Kurve II: Athermische Lösung [Gl. (37)]. Kreise: Experimentelle Werte.

In Abb. 1—3 sind die Funktionen $-\log a_2$ und $-\log n_2$ für einige Systeme dargestellt. Die Abweichung von der idealen Lösung ist deutlich erkennbar. Die Meßpunkte schmiegen sich den aus der vorstehenden Theorie [Gl. (37)] berechneten Kurven an.

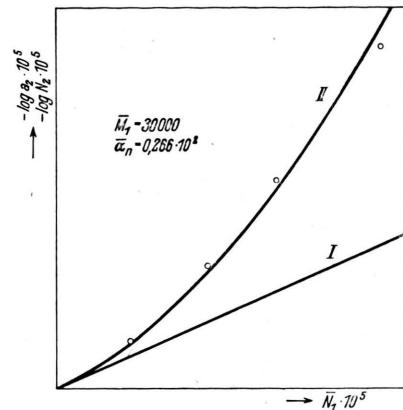


Abb. 2. Aktivität des LM im System Gutta-percha-Toluol. (Messungen von E. Wolff¹⁶.) Kurve I: Ideale Lösung. Kurve II: Athermische Lösung [Gl. (37)]. Kreise: Experimentelle Werte.

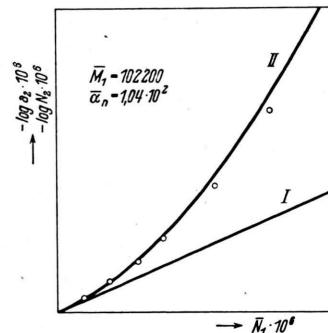


Abb. 3. Aktivität des LM im System Gutta-percha-Toluol. (Messungen von Staudinger und Fischer¹⁸.) Kurve I: Ideale Lösung. Kurve II: Athermische Lösung [Gl. (37)]. Kreise: Experimentelle Werte.

Aus den Abb. 1—3 wie auch aus Gl. (35) und (38) ergibt sich, daß die Gesetze der athermischen Lösung bei unendlicher Verdünnung in die der idealen Lösung übergehen. Man kann diese letztere jedoch nicht zugrunde legen, wenn man Lösungen der FM bei (wenn auch niedrigen) endlichen Konzentrationen betrachtet; in diesem Fall ist die athermische Lösung das Modell, von welchem man auszugehen hat.

¹⁵ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. 157, 19 [1941].