

Über einige Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle

II. Mitteilung: Membrangleichgewichte

(Zur Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen III)

VON ARNOLD MÜNSTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. 2 a, 272–284 [1947]; eingegangen am 21. September 1946)

Die in der vorhergehenden Mitteilung entwickelte Theorie der polydispersen athermischen Lösung wird auf das Problem des Membrangleichgewichtes angewandt.

Es wird zunächst der Fall untersucht, daß nur das Lösungsmittel die Membran passieren kann und eine Formel für den osmotischen Druck abgeleitet. Dessen Abhängigkeit von der Konzentration, der Temperatur, der Beweglichkeit der Fadenmoleküle, der Polydispersität und dem Polymerisationsgrad wird an Hand des experimentellen Materials diskutiert. Die Theorie gibt die Versuchsergebnisse qualitativ und in zahlreichen Fällen quantitativ richtig wieder. Insbesondere liefert sie zum ersten Male eine Erklärung für die Divergenz der $P/c_g(c_g)$ -Kurven polymerhomologer Reihen. Es wird gezeigt, daß die Formeln von Powell, Clark und Eyring, Huggins sowie Flory in der Abhängigkeit des osmotischen Druckes vom Polymerisationsgrad, dem experimentellen Befund widersprechen. Aus den Messungen an polymerhomologen Reihen werden Schlüsse auf die Beweglichkeit der Fadenmoleküle gezogen, die sich als verhältnismäßig geringer erweist.

Die Untersuchung des allgemeinen Membrangleichgewichtes, bei welchem auch niedriger molekulare Fadenmoleküle die Membran passieren können, ergibt, daß diese sich nicht gleichmäßig auf beide Seiten der Membran verteilen, sondern sich in der Außenflüssigkeit anreichern (Verdrängungseffekt).

Als Membrangleichgewicht werde ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen bezeichnet, welche die gleiche Temperatur besitzen und durch eine Membran getrennt sind, die für einige, aber nicht alle Moleküle des Systems permeabel ist. Die vollständige thermodynamische Theorie der Membrangleichgewichte ist auf der Grundlage der Gibbs'schen Methode von Donnan und Guggenheim^{1,2} entwickelt worden. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung lautet, wenn μ_i das chemische Potential der i -ten Komponente ist und die beiden Phasen durch Strich und Doppelstrich bezeichnet werden,

$$\mu_i' = \mu_i'', \quad (1)$$

wo für i alle Komponenten einzusetzen sind, welche die Membran passieren können.

I. Einfaches osmotisches Gleichgewicht

a) Ableitung der Formel für den osmotischen Druck

Es werde zunächst der Fall betrachtet, daß die Membran nur für das Lösungsmittel (LM) permeabel ist. Wird die Druckdifferenz zwischen den beiden Phasen (der osmotische Druck) mit P bezeichnet,

so kann man die Gleichgewichtsbedingungen schreiben³

$$\mu_2'(T, P + p, n_1', n_2' \dots n_n', n_2') = \mu_2''(T, p, O, n_2''), \quad (2)$$

wo T die absolute Temperatur, p den Druck, n_1' die Molzahl der Fadenmoleküle (FM) vom Polymerisationsgrad n , n_2' die Molzahl des LM bedeutet.

Wie früher gezeigt⁴, gilt in einer athermischen polydispersen Lösung von FM für das chemische Potential des LM

$$\mu_2 = RT \left[\sum_n \frac{\partial \lambda_n}{\partial n_2} \ln(1 - \gamma_n) + \frac{1}{2} \frac{z E_{22}}{RT} - \ln G_2 + \frac{p V_2^0}{RT} (1 - \frac{1}{2} \kappa_2 p) \right] \quad (3)$$

(R = Gaskonstante, z = Zahl der unmittelbaren Nachbarn eines Gitterpunktes, E_{22} = Wechselwirkungsenergie der LM-Moleküle pro Mol, G_2 = Verteilungsfunktion der inner- und zwischenmolekularen Schwingungen etc. der LM-Moleküle, V_2^0 = Molvolumen des LM bei $p = 0$, κ_2 = Kompressibilität des LM, λ_n = Molzahl der virtuellen FM vom

¹ Z. physik. Chem. Abt. A 162, 346 [1932].

² Z. physik. Chem. Abt. A 168, 369 [1934].

³ E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 135, 181 [1932].

⁴ A. Münster, Z. Naturforschg. 1, 311 [1946].



Polymerisationsgrad n^5 , γ_n = virtueller Molenbruch der FM vom Polymerisationsgrad n^5 . Da man annehmen kann, daß bei den hier in Betracht kommenden Drucken κ_2 von p unabhängig ist¹, folgt aus Gl. (2) und (3)

$$\sum_n \frac{\partial \lambda_n}{\partial n_2} \ln(1 - \gamma_n) + \frac{(P + p) V_2^0}{R T} [1 - \frac{1}{2} \kappa_2 (P + p)] = \frac{p V_2^0}{R T} (1 - \frac{1}{2} \kappa_2 p). \quad (4)$$

Führt man das Molvolumen des reinen LM bei dem Mittel der Drucke $P + p$ und p ein durch die Gleichung¹

$$\bar{V}_{02} = V_2^0 \left(1 - \kappa_2 \frac{P + 2p}{2} \right), \quad (5)$$

so erhält man für den osmotischen Druck

$$P = - \frac{R T}{\bar{V}_{02}} \sum_n \frac{\partial \lambda_n}{\partial n_2} \ln(1 - \gamma_n). \quad (6)$$

Durch eine analoge Rechnung, wie sie für die Verdünnungsentropie durchgeführt wurde⁴, erhält man daraus für niedrige Konzentrationen die Formel

$$P = \frac{R T}{M_B \sum_n n f(n)} c_g + \frac{1}{2} \frac{R T \bar{V}_{02} \bar{\alpha}_n}{M_B^2 \sum_n n f(n)} c_g^2, \quad (7)^*$$

wo $f(n)$ die Verteilungsfunktion der Polymerisationsgrade⁴, M_B das Molekulargewicht des Bausteinmoleküls der FM und c_g die auf das Volumen des reinen LM bezogene Gewichtskonzentration ist. Der mittlere Störungsparameter $\bar{\alpha}_n$ hängt von dem Polymerisationsgrad und der Beweglichkeit der FM ab⁴. Als ideale Beweglichkeit (complete flexibility nach Huggins⁶) wird der Fall definiert, daß der zweite Baustein z , jeder weitere $z-1$ Gitterpunkte besetzen kann. In diesem Falle gilt

$$\alpha_n = (z - 2) \left[1 - \left(\frac{z-1}{z} \right)^n \right] \approx z - 2. \quad (8)$$

Dagegen erhält man für starre FM

$$\alpha_n = \frac{z-2}{z} n. \quad (9)$$

Diese beiden schon früher⁴ berechneten Möglichkeiten stellen offenbar idealisierte Grenzfälle dar, denen sich die realen FM nur mehr oder weniger annähern.

⁵ Näheres über diese Größen siehe unter ⁴.

⁶ J. phys. Chem. **46**, 151 [1942]. Für die Überlassung dieser Arbeit bin ich Hrn. Prof. G. V. Schulz zu Dank verpflichtet.

* Anm. bei der Korrektur: Der Faktor $\frac{1}{2}$ vor dem Störungsparameter ist auch in ⁴ Gl. (19), (27), (28), (32) bis (34) zu ergänzen. Seine Begründung wird in einer späteren Mitteilung erfolgen.

Wie bereits K. H. Meyer⁷ betont hat, muß man innerhalb der Kette eine Nahordnung annehmen, derart, daß die Lage eines beliebigen Bausteins um so weniger durch die eines vorgegebenen bestimmt ist, je weiter er im FM von diesem entfernt ist. Man kann diesen Sachverhalt näherungsweise berücksichtigen, indem man das FM in eine Anzahl starrer Segmente von je x Bausteinen zerlegt, welche durch Gelenke mit idealer Beweglichkeit verbunden sind. Ähnliche Vorstellungen haben schon K. H. Meyer⁷, Powell, Clark und Eyring⁸ und Flory⁹ entwickelt. Man erhält daraus für den Störungsparameter die allgemeine Formel

$$\alpha_n = (z - 2) x \left[1 - \left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{n}{x}} \right]. \quad (10)$$

Man erkennt leicht, daß diese Beziehung für $x = 1$ (ideal bewegliche FM) in Gl. (8), für $x = n$ (starre FM) in Gl. (9) übergeht; sie stellt somit die allgemeine Formel dar, welche die beiden erwähnten Grenzfälle in sich enthält.

Aus Gl. (7) und (10) erhält man für den osmotischen Druck die Beziehung

$$P = \frac{R T}{M_B \sum_n n f(n)} c_g + \frac{R T \bar{V}_{02} (z - 2) x \sum_n \left[1 - \left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{n}{x}} \right] f(n)}{2 M_B^2 \sum_n n f(n)} c_g^2. \quad (11)$$

Um den Vergleich mit den Formeln der amerikanischen Autoren zu erleichtern, möge Gl. (11) auch unter Verwendung des Volumenbruches (volume fraction)

$$N_1^* = \frac{\sum_n n N_{1n}}{N_2 + \sum_n n N_{1n}} \approx \frac{\sum_n n N_{1n}}{N_2}$$

als Konzentrationsmaß angeschrieben werden. Es ergibt sich dann

$$P = \frac{R T}{\bar{V}_{02}} \frac{N_1^*}{\sum_n n f(n)} \left\{ 1 + \frac{1}{2} (z - 2) x \sum_n \left[1 - \left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{n}{x}} \right] f(n) \cdot N_1^* \right\}. \quad (12)$$

⁷ Helv. chim. Acta **23**, 1063 [1940].

⁸ J. chem. Physics **9**, 268 [1941].

⁹ J. chem. Physics **9**, 660 [1941]. Die Bemerkungen über die Florysche Theorie stützen sich in Ermangelung der Originalarbeit auf die Angaben bei Gee und Treloar²³ sowie K. H. Meyer und van der Wyk³⁶.

b) Die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration

Aus Gl. (11) folgt zunächst für den Grenzwert des reduzierten osmotischen Druckes bei verschwindender Konzentration

$$\lim_{c_g \rightarrow 0} \frac{P}{c_g} = \frac{RT}{M_B \sum_n n f(n)} = \frac{RT}{\bar{M}_1} \quad (13)$$

Bei unendlicher Verdünnung gilt somit auch für die athermische Lösung das van't Hoff'sche Gesetz. Versuche von A. Dobry¹⁰ haben gezeigt, daß der obige Grenzwert unabhängig von der Wahl des LM ist. Die Methode der Molekulargewichtsbestimmung hochpolymerer FM durch Extrapolation der osmotischen Messungen auf die Konzentration $c_g = 0$ ist damit exakt begründet. (Es sei ausdrücklich betont, daß das Raoult'sche Gesetz sich rein thermodynamisch auch als Grenzwert für unendliche Verdünnung nicht begründen läßt.) Das osmotisch bestimmte mittlere Molekulargewicht ist definiert durch die Gleichung

$$\bar{M}_1 = M_B \sum_n n f(n) = M_B \bar{n}, \quad (14)$$

wo \bar{n} der mittlere Polymerisationsgrad ist.

Bei niedrigen endlichen Konzentrationen läßt sich der osmotische Druck durch eine Entwicklung nach Potenzen von c_g darstellen. Wie schon vor längerer Zeit Wo. Ostwald^{11, 12} bemerkt hat, genügt es im allgemeinen, wenn man die beiden ersten Glieder derselben berücksichtigt, wie es auch in Gl. (7) und (11) geschehen ist. Neuere Messungen von Ch. Boissonnas und K. H. Meyer¹³ an Nitrocellulose in Cyclohexanon, von K. H. Meyer und E. Wolff¹⁴ an Nitrocellulose in Nitrobenzol und Cyclohexanon, von H. A. Wannow¹⁵ an Nitrocellulose in Aceton, von H. Staudinger und F. Reinecke¹⁶ an Celluloseäthern in verschiedenen LM, von H. Staudinger und G. Daumiller¹⁷ an Celluloseacetaten in Chloroform, von K. H. Meyer, E. Wolff und Ch. Boissonnas¹⁸ an Kautschuk in Toluol, von E. Wolff¹⁹ an Guttapercha in Toluol, von H. Staudinger und Kl. Fischer²⁰ an Kautschuk, Guttapercha

und Balata in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, von H. Staudinger und H. Warth²¹ an Polyvinylacetat in Aceton, Polyvinylalkohol in Wasser, Polymethacrylsäuremethylester in Chloroform und Aceton bestätigen ebenfalls durchweg Gl. (7). Starke Abweichungen wurden gefunden an den Systemen Methylcellulose-Wasser²² und Triacetylcellulose-Dioxan²³. Hier scheinen besondere Verhältnisse vorzuliegen, die einer näheren Untersuchung bedürfen. Dagegen lassen sich die Messungen von G. V. Schulz²⁴ an Nitrocellulose in Aceton, Polyäthylenoxyd in Wasser und Polystyrol in Toluol gut durch Gl. (7) darstellen, wie sich aus Abb. 1-3 ergibt.

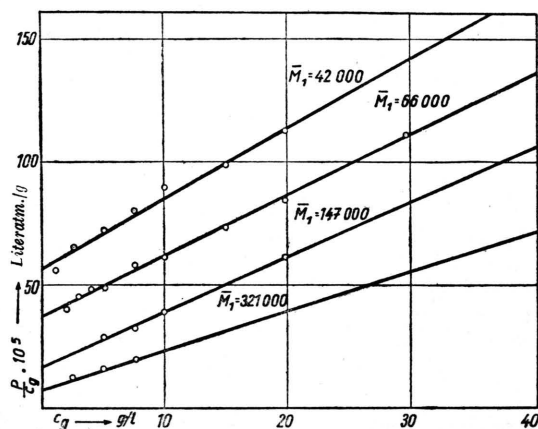


Abb. 1. Osmotischer Druck des Systems Nitrocellulose-Aceton. Kurven nach Gl. (7) berechnet. Kreise: Experimentelle Werte (G. V. Schulz²⁴).

Es ist nicht notwendig, die von G. V. Schulz l. c. berechneten komplizierten Kurven heranzuziehen. G. Gee und C. R. G. Treloar²⁵ haben den osmotischen Druck von Kautschuk in Benzol gemessen. Ihre Kurven zeigen eine konvexe Krümmung gegen die Abszisse, die aber erst bei kleinsten Konzentrationen größere Beträge annimmt. (Die Kurven von G. V. Schulz²⁴ verlaufen hier konkav gegen die Abszisse). Da nach Angabe der Autoren die Fehlergrenze hier 20% beträgt, kann darin wohl kein Argument gegen die Gültigkeit der Gl. (7) erblickt werden.

¹⁰ Kolloid-Z. 81, 190 [1937].

¹¹ Kolloid-Z. 49, 60 [1929].

¹² Z. physik. Chem. Abt. A 159, 375 [1932].

¹³ Helv. chim. Acta 20, 783 [1937].

¹⁴ Kolloid-Z. 89, 194 [1939].

¹⁵ Kolloid-Z. 102, 29 [1943].

¹⁶ Liebigs Ann. Chem. 535, 47 [1938].

¹⁷ Liebigs Ann. Chem. 529, 219 [1937].

¹⁸ Helv. chim. Acta 23, 430 [1940].

¹⁹ Helv. chim. Acta 23, 439 [1940].

²⁰ J. prakt. Chem. 157, 19 [1941].

²¹ J. prakt. Chem. 155, 261 [1940].

²² G.V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A 177, 453 [1936].

²³ F. Kunze, Z. physik. Chem. 188, 90 [1941].

²⁴ Z. physik. Chem. Abt. A 176, 317 [1936].

²⁵ Trans. Faraday Soc. 38, 147 [1942].

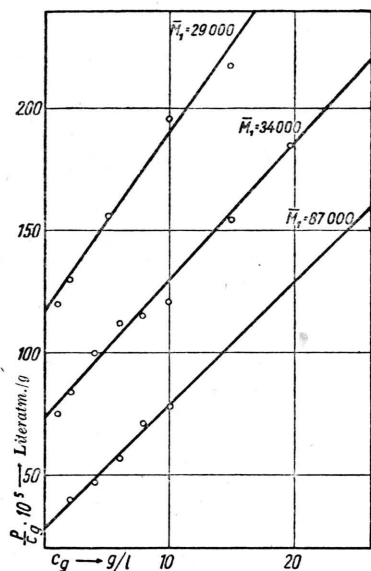


Abb. 2. Osmotischer Druck des Systems Polyäthylenoxyd-Wasser. Kurven nach Gl. (7) berechnet. Kreise: Experimentelle Werte. (G. V. Schulz²⁴.)

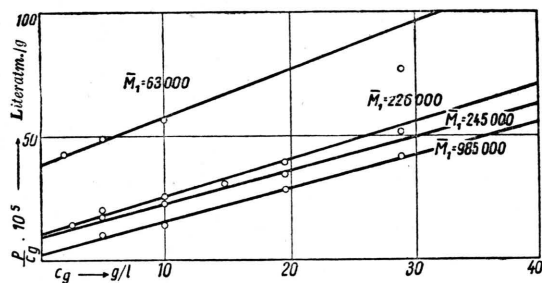


Abb. 3. Osmotischer Druck des Systems Polystyrol-Toluol. Kurven nach Gl. (7) berechnet. Kreise: Experimentelle Werte. (G. V. Schulz²⁴.)

Die Darstellung des osmotischen Druckes durch eine Entwicklung nach Potenzen von c_g folgt bereits aus der Theorie der idealen Lösung²⁶. Es ist jedoch schon verschiedentlich^{27, 28} darauf hingewiesen worden, daß die daraus folgenden Koeffizienten wesentlich kleiner sind als die empirisch an Lösungen hochpolymerer FM gefundenen und daß daher die osmotischen Eigenschaften der letz-

teren nicht durch die Theorie der idealen Lösung erklärt werden können. Demgegenüber liefert die Theorie der athermischen Lösung einen um den Faktor $\bar{n} \alpha_n$ größeren Koeffizienten für das quadratische Glied, was gut mit der Erfahrung übereinstimmt, wie unten noch ausführlich gezeigt wird. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß auch der charakteristische Unterschied im osmotischen Verhalten von FM und Kugelmolekülen durch die Theorie der athermischen Lösung größenordnungsmäßig richtig wiedergegeben wird. Tab. 1 bringt dafür ein Beispiel:

System	n	$\frac{RT \bar{V}_0}{2 \bar{M}_1} \exp$	$\frac{a}{(z)}$	$\frac{RT \bar{V}_0}{2 \bar{M}_1} \text{theor}$	$\frac{a}{(z)}$
Hämoglobin—Wasser+Salz ²⁹	523	$8,68 \cdot 10^{-7}$		$1,6 \cdot 10^{-7}$	
Polyäthylenoxyd — Wasser ²⁴	657	$7,31 \cdot 10^{-5}$		$7,3 \cdot 10^{-5}$	

Tab. 1. Osmotischer Druck bei sphärischen Molekülen und Fadenmolekülen.

Bei Hämoglobin ist das mittlere Molekulargewicht der Aminosäuren mit 130 angenommen. Die Abweichung der Dichte des LM von 1 durch den Salzzusatz ist nach den Angaben von Adair²⁹ $< 1\%$. Im System Polyäthylenoxyd-Wasser ist die Zahl der Gitternachbarn mit 5,5, die Beweglichkeit der FM mit Null angenommen. Die Formel für die Berechnung von a bei sphärischen Molekülen wird an anderer Stelle mitgeteilt werden. Über die Berechnung von a bei FM s.⁴.

Die quadratische Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Gewichtskonzentration setzt im Grunde nur voraus, daß die strenge Funktion sich nach Potenzen von c_g entwickeln läßt. Sie ist daher von den verschiedensten Ansätzen ausgehend begründet worden, u. a. von W. Haller^{27, 30, 31}, Powell, Clark und Eyring⁸, Huggins^{6, 32}, Flory⁹. Die Hugginssche Formel lautet in der hier benutzen Schreibweise

$$P = \frac{RT}{\bar{V}_0} \frac{N_1^*}{n} \left[1 + \frac{n}{2} N_1^* \right], \quad (15)^*$$

die von Powell, Clark und Eyring

$$P = \frac{RT}{\bar{V}_0} \frac{N_1^*}{n} \left[1 + \left(\frac{n}{x} - 2 \right) N_1^* \right]. \quad (16)$$

²⁶ Vgl. z. B. G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamik, deutsch von O. Redlich, Wien 1927.

²⁷ W. Haller, Kolloid-Z. 78, 341 [1937].

²⁸ A. Münster, Kolloid-Z. 105, 1 [1943]. Hier ist angegeben, daß die theoretischen Werte ca. zwei Größenordnungen über den experimentellen liegen. Diese Angabe beruht auf einem Rechenfehler, der bei der Berechnung der Tab. 2 l.c. unterlaufen ist. Da es sich um ältere Messungen handelt und die theoretischen Werte nur roh geschätzt waren, wird auf eine Neuberechnung verzichtet.

²⁹ G. S. Adair, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 120, 573 [1928].

³⁰ Kolloid-Z. 49, 74 [1929].

³¹ Kolloid-Z. 56, 257 [1931].

³² J. chem. Physics 9, 440 [1941].

* Anm. b. d. Korrektur: Eine später von Huggins [Ind. Eng. Chem. 35, 216 (1943)] angegebene Formel stimmt für starre FM mit Gl. (7) und (9) bzw. Gl. (11) und (12) für $x = n$ überein. Das Gleiche gilt für eine von Miller [Proc. Cambridge Philos. Soc. 39, 54, 131 (1943)] abgeleitete Gleichung.

Die Rechnung von Flory führt auf die Beziehung

$$P = \frac{RT}{\bar{V}_{02}} \frac{N_1^*}{n} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{n}{x} N_1^* \right]. \quad (17)$$

Bei geeigneter Wahl von x liefern Gl. (16) und (17) die richtige Größenordnung für den Koeffizienten des quadratischen Gliedes; dagegen ist der aus Gl. (15) berechnete um eine Größenordnung zu hoch.

c) *Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Temperatur*

Nach Gl. (7) und (11) ist der osmotische Druck proportional der Temperatur. Wird derselbe daher für ein und dieselbe Konzentration bei den Temperaturen T und $T + \Delta T$ gemessen, so muß für die Zunahme des osmotischen Druckes ΔP gelten

$$\frac{\Delta P}{P} \bigg/ \frac{\Delta T}{T} = 1. \quad (18)$$

In Tab. 2 sind die Werte dieses Ausdrucks für einige Systeme nach Messungen verschiedener Autoren zusammengestellt.

System	c_g	$\frac{\Delta P}{P} \bigg/ \frac{\Delta T}{T}$	Verdünnungswärme
Kautschuk-Benzol ²⁵	9,25	2,17	positiv
Kautschuk-Benzol	12,71	1,76	positiv
Kautschuk-Benzol	18,5	1,52	positiv
Kautschuk-Benzol ²⁵	15,6	1,45	positiv
Kautschuk-Toluol ¹⁸	30,81	1,01	schwach positiv
Kautschuk-Toluol	41,78	1,11	schwach positiv
Guttapercha-Toluol ¹⁹	25,07	0,68	null
Guttapercha-Toluol	36,08	0,66	null
Nitrocellulose-Aceton ^{23, 34}	10	0,80	negativ*
Nitrocellulose-Aceton	19,8	0,57	negativ
Nitrocellulose-Aceton	29,5	0,47	negativ
Polystyrol-Toluol ^{33, 34}	9,9	0,78	negativ*
Polystyrol-Toluol	19,6	0,63	negativ
Polystyrol-Toluol	29,0	0,53	negativ
Triacetylcellulose-Dioxan ²³	2,36	0,77	negativ
Triacetylcellulose-Dioxan	4,72	0,70	negativ
Triacetylcellulose-Dioxan	6,22	1,11	positiv
Triacetylcellulose-Dioxan	9,43	1,92	positiv
Triacetylcellulose-Dioxan	13,88	1,56	positiv
Triacetylcellulose-Dioxan	18,85	1,06	positiv

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes.

Aus Tab. 2 ergibt sich, daß Gl. (18) nur für das System Kautschuk-Toluol näherungsweise erfüllt ist. Die Abweichungen die teils über, teils unter

dem durch Gl. (18) gegebenen Wert liegen, sind auf zwei Ursachen zurückzuführen. Zunächst wurde schon früher darauf hingewiesen, daß bei realen Lösungen $\bar{\alpha}_n$ eine Funktion der Temperatur sein kann. Die Beweglichkeit der FM wächst mit der Temperatur; dies bedeutet, daß

$$\frac{\partial x}{\partial T} < 0 \quad (19a)$$

und somit nach Gl. (10) auch

$$\frac{\partial \bar{\alpha}_n}{\partial T} < 0. \quad (19b)$$

Dieser Einfluß liefert auf Grund der thermodynamischen Beziehung

$$\frac{\partial (\mu/T)}{\partial (1/T)} = H$$

einen Beitrag zur Verdünnungswärme und damit, wie an anderer Stelle gezeigt wird, zur Größe

$$\frac{\Delta P}{P} \bigg/ \frac{\Delta T}{T}.$$

Der in Tab. 2 auffallende Unterschied zwischen den Isomeren Kautschuk und Guttapercha im gleichen LM findet somit seine Erklärung durch die verschiedenen Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit, was gut mit den Überlegungen von Bunn⁴⁹ übereinstimmt. Der erwähnte Beitrag zur Verdünnungswärme sollte nach der hier entwickelten Theorie negativ sein, nach den Theorien von Powell, Clark und Eyring⁸ sowie Flory⁹ positiv. Das gleiche gilt für die Beiträge zu

$$\frac{\Delta P}{P} \bigg/ \frac{\Delta T}{T}.$$

Die Überlegungen von Bunn⁴⁰ scheinen mehr für die erstere Möglichkeit zu sprechen, doch ist eine sichere Entscheidung noch nicht möglich.

Es ist jedoch zu bemerken, daß hier überhaupt die Grenze für die Gültigkeit der Theorie der athermischen Lösung erreicht ist; die Temperaturabhängigkeit des Störungsparameters bzw. der Segmentgröße x kann nicht mehr mittels der einfachen Lagenstatistik, sondern nur durch die Annahme, daß die verschiedenen Konfigurationen eines FM verschiedene Energie besitzen, erklärt werden.

³³ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **180**, 1 [1937].

³⁴ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **40**, 319 [1938].

* In ⁴ Tab. 3, 6, 7 sind die Verdünnungswärmen wesentlich als positiv angegeben.

Die zweite Ursache für das Versagen der Gl. (18) liegt in der Solvation. Diese bewirkt, daß nicht mehr alle Konfigurationen des Systems gleiche Energie besitzen. Für die Berechnung der Verteilungsfunktion der potentiellen Energie gilt daher nicht mehr die früher⁴ benutzte Beziehung

$$B(T) = \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} d\tau = e^{-\frac{E}{kT}} \int \dots \int d\tau. \quad (20)$$

Im Rahmen der Theorie der athermischen Lösung kann man diesen Einfluß qualitativ so verstehen, daß bei positiver Verdünnungswärme der Wert von $\bar{\alpha}_n$ erniedrigt, bei negativer Verdünnungswärme erhöht wird. Denn die Annäherung zweier FM wird im ersten Falle begünstigt, im zweiten erschwert. Beide Einflüsse müssen sich mit steigender Temperatur vermindern. Es wird daher bei positiver Verdünnungswärme

$$\frac{\Delta P}{P} / \frac{\Delta T}{T} > 1,$$

bei negativer Verdünnungswärme

$$\frac{\Delta P}{P} / \frac{\Delta T}{T} < 1$$

sein. Tab. 2 zeigt, daß diese Voraussage der Theorie erfüllt ist.

d) *Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Beweglichkeit der FM*

Aus Gl. (11) folgt, daß die osmotische Anomalie, d. h. die Abweichung des osmotischen Druckes von dem durch das van't Hoff'sche Gesetz gegebenen Wert, am größten ist für starre FM und mit wachsender Beweglichkeit abnimmt bis zu dem durch Gln. (7) und (8) gegebenen Grenzwert für ideal bewegliche FM. Dieses Ergebnis läßt sich anschaulich verstehen. Die osmotische Anomalie ist, wie sich aus der Ableitung der Gl. (11) ergibt, eine Folge der durch den Störungseffekt bedingten zusätzlichen Konzentrationsabhängigkeit des Phasenvolumens. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist am stärksten ausgeprägt bei starren FM, weil diese „sperriger“ sind, während mit zunehmender Beweglichkeit die FM sich mehr und mehr ausweichen können. Die osmotische Anomalie als solche beruht somit nicht auf der Beweglichkeit der FM,

sondern lediglich auf der relativen Molekülgröße und der Molekülgestalt.

Dieses Ergebnis ist von Bedeutung, weil verschiedene Autoren^{30, 35, 7, 8, 36} die Ansicht vertreten, daß man gerade die Beweglichkeit der FM zur Erklärung der osmotischen Anomalie heranziehen müsse. Von K. H. Meyer³⁵ ist diese Auffassung in der Weise formuliert worden, daß man in die Gesetze von Raoult und van't Hoff an die Stelle des gewöhnlichen Molenbruches einen „scheinbaren Molenbruch“ einzusetzen habe. Das ist rein formal natürlich zulässig; aber diesem „scheinbaren Molenbruch“ wird nun eine physikalische Bedeutung gegeben: Er soll an Stelle der Molzahl der FM die Molzahl der „kinetisch wirksamen Teilchen“, d. h. der in einem gewissen Maße unabhängig voneinander beweglichen Teile des FM enthalten. Mit wachsender Konzentration soll ihre Zahl einem Grenzwert zustreben, aus dem sich ihr Molekulargewicht berechnen läßt. Powell, Clark und Eyring⁸ haben eine Konzentrationsfunktion für die Zahl der „kinetisch wirksamen Teilchen“ angegeben, welche für den osmotischen Druck auf Gl. (16) führt.

Daß die obige Deutung des „scheinbaren Molenbruches“ unhaltbar ist, hat bereits vor längerer Zeit E. Hückel³⁷ nachgewiesen. Vom Standpunkt der Statistik beruht dies darauf, daß für die thermodynamischen Eigenschaften der idealen Lösung nicht die Zahl der „kinetisch wirksamen Teilchen“, sondern die Zahl der unabhängig voneinander zu vertauschenden Teilchen maßgebend ist. K. H. Meyers „kinetisch wirksame Teilchen“ können aber nicht untereinander vertauscht werden. In neuerer Zeit hat Huggins⁶ auf das Unwahrscheinliche der Annahme hingewiesen, daß die Beweglichkeit der FM mit der Konzentration wachsen soll. Tatsächlich ergibt sich aus den statistischen Rechnungen von Fowler und Rushbrooke³⁸, Huggins⁶ und Münster⁴, daß die Beweglichkeit (wenn man darunter nicht eine Eigenschaft des FM als solchem, sondern die Zahl der bei gegebener Konzentration realisierbaren Anordnungen versteht) mit wachsender Konzentration nur abnehmen kann.

Aus den Arbeiten von Huggins^{6, 32} ist nicht zu entnehmen, wie dieser Autor bei der Berechnung des Störungseffektes die Beweglichkeit der FM berücksichtigt hat. Die Formel für den osmotischen

³⁵ K. H. Meyer u. R. Lühdemann, *Helv. chim. Acta* **18**, 307 [1935].

³⁶ K. H. Meyer u. A. J. A. van der Wyk, *Helv. chim. Acta* **27**, 845 [1944].

³⁷ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 753 [1936].

³⁸ Trans. Faraday Soc. **33**, 1272 [1937].

Druck Gl. (15) ist jedenfalls unabhängig von speziellen Annahmen darüber, da vorausgesetzt wird, daß jedes der n „Submoleküle“ eines FM einen Gitterpunkt besetzt. Dagegen folgt aus der Formel von Flory⁹ ebenfalls, daß die osmotische Anomalie mit der Beweglichkeit zunimmt. Diese Formel gibt aber die mit der Beweglichkeit zusammenhängende Abhängigkeit des osmotischen Druckes vom Polymerisationsgrad nicht richtig wieder (s. w. u. f.).

e) *Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Polydispersität*

Eine Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Polydispersität kann im Prinzip durch den Faktor

$$\sum_n \left[1 - \left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{n}{x}} \right] f(n)$$

in Gl. (11) bedingt werden, da hier eine von \bar{n} verschiedene Mittelwertbildung über n auftritt. Für den Grenzfall starrer FM ergibt sich jedoch aus Gl. (9) und (7), daß man auch hier das arithmetische Mittel \bar{n} erhält. Im Grenzfall ideal beweglicher FM ist nach Gl. (8) die Abhängigkeit der Summanden von n überhaupt zu vernachlässigen. Das gleiche gilt mit hinreichender Genauigkeit auch für weniger bewegliche FM, solange n/x etwa > 5 bleibt. Die Abhängigkeit von der Polydispersität kann sich also von vornherein nur in einem verhältnismäßig kleinen Bereich bemerkbar machen. Da bei osmotischen Messungen im allgemeinen keine Angaben über die Verteilungsfunktion der Polymerisationsgrade $f(n)$ vorliegen, ist bei den folgenden Rechnungen stets die Näherung

$$\sum_n \left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{n}{x}} f(n) \approx \left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{\bar{n}}{x}} \sum_n f(n) \quad (21)$$

benutzt worden. Um eine Vorstellung von dem dadurch bedingten Fehler zu geben, sind in Tab. 3 diese beiden Funktionen berechnet unter der Annahme, daß sich $f(n)$ durch eine Gauss'sche Fehlerfunktion darstellen läßt^{39,40,41}, daß also

$$f(n) = k^* e^{-\pi k^{*2} (n - n_{\max})^2} \quad (22)$$

gesetzt werden kann. Hier ist n_{\max} der häufigste Polymerisationsgrad und

$$f(n_{\max}) = k^* \quad (23a)$$

Durch Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ ergibt sich ferner

$$n_{\max} = \bar{n} \quad (23b)$$

n	$\left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{n}{x}} f(n) \cdot 10^6$	$\left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{\bar{n}}{x}} f(n) \cdot 10^6$
500	7,8	3,9
600	30	17
700	85	56
800	174	128
900	243	212
1000	250	250
1100	184	212
1200	97	128
1300	37	56
1400	10	17
1500	1,9	3,9

Tab. 3. Einfluß der Polydispersität.

$\bar{n} = 1000$; $k = 10^{-3}$; $x = 500$; $(z-1)/z = 0,5$.

Bildet man aus den Zahlen der Tab. 3 mit Hilfe einer linearen Interpolation die Summen der Gl. (21), so erhält man

$$\sum_n \left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{n}{x}} f(n) = 0,112;$$

$$\left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{\bar{n}}{x}} \sum_n f(n) = 0,115.$$

Die dazugehörigen osmotischen Drucke sind für $T = 30,2^\circ$, $c_g = 10$ g/l, $M_B = 100$,

$$V_{02} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ l}, z = 2,13$$

$$P_1 = 2,509 \cdot 10^{-3} \text{ atm}; \quad P_2 = 2,505 \cdot 10^{-3} \text{ atm}.$$

Der Unterschied liegt somit weit unterhalb der z. Zt. erreichbaren Fehlergrenze der Messungen, die in dem hier betrachteten Konzentrationsgebiet von G. V. Schulz²⁴ mit $< 4\%$, von Gee und Treloar²⁵ mit ca. 1% angegeben wird. Man kann also sagen, daß ein Einfluß der Polydispersität auf den osmotischen Druck unter gewissen Umständen zwar prinzipiell möglich, aber mit den heutigen experimentellen Mitteln im allgemeinen nicht nachzuweisen ist. Diese Aussage der Theorie ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von G. V. Schulz²⁴ an Nitrocellulose in Aceton.

f) *Abhängigkeit des osmotischen Druckes vom Polymerisationsgrad*

Aus Gl. (11) folgt, daß der osmotische Druck je nach der Beweglichkeit der FM in verschiedener

³⁹ R. Signer u. H. Gross, *Helv. chim. Acta* **17**, 726 [1934].

⁴⁰ G. V. Schulz, *Z. physik. Chem. Abt. B* **32**, 27 [1936].

⁴¹ G. V. Schulz, *Z. physik. Chem. Abt. B* **46**, 137 [1940].

Weise vom Polymerisationsgrad abhängt. Trägt man, wie üblich, den reduzierten osmotischen Druck P/c_g gegen c_g auf, so erhält man für eine polymerhomologe Reihe im Falle starrer FM nach Gl. (9) eine Schar von parallelen Geraden; bei idealer Beweglichkeit nimmt nach Gl. (8) die Steigung der Gerade mit $1/n$ ab. Im allgemeinen ist daher zu erwarten, daß die Steigung der Kurven einer polymerhomologen Reihe schwächer als proportional zu $1/n$ abnimmt. Diese Folgerung aus der Theorie wird durch zahlreiche experimentelle Untersuchungen bestätigt. Die Abb. 1—3 lassen den Effekt deutlich erkennen. Tab. 4 zeigt die experimentellen und die nach Gl. (10) berechneten Werte des Störungsparameters für einige kleinere Reihen

Sytem	\bar{M}_1	$\frac{RT\bar{V}_{02}\bar{\alpha}_n}{2\bar{M}_B\bar{M}_1} \cdot 10^5$	$\bar{\alpha}_n \cdot 10^{-2}$ exp	$\bar{\alpha}_n \cdot 10^{-2}$ theor	z	x
Guttapercha- CCl ₄ ²⁰	108 000	5,8	3,6	3,6	2,59	1583
	134 000	6,0	4,6	4,5		1968
Polyäthylen- oxyd-Wasser ²⁴	29 000	7,31	4,2	3,9	5,51	393
	34 000	5,66	3,8	4,4		393
	87 000	5,07	8,7	8,7		393
Polystyrol- Toluol ²⁴	63 000	1,92	0,76	0,76	2,28	607
	226 000	1,49	2,6	2,7		2165
	245 000	1,33	2,6	2,9		2353
	985 000	1,33	10,4	10,4		5403

Tab. 4. Störungsparameter, Zahl der Gitternachbarn und Größe der Segmente verschiedener Systeme.

Tab. 5 und 6 enthalten die gleichen Daten für die von Staudinger und Warth²¹ untersuchten Systeme Polyvinylchlorid-Aceton und Polymethacrylsäuremethylester-Aceton.

\bar{M}_1	$\frac{RT\bar{V}_{02}\bar{\alpha}_n}{2\bar{M}_B\bar{M}_1} \cdot 10^5$	$\bar{\alpha}_n \cdot 10^{-2}$ exp	$\bar{\alpha}_n \cdot 10^{-2}$ theor	z	x
62 000	1,6	0,92	0,92 (0,92)	2,30 ⁶ (2,30)	715 (715)
114 000	1,7	1,84	1,71 (1,71)		1323 (1323)
129 000	1,6	1,96	1,88 (1,94)		1406 (1459)
143 000	1,2	1,70	2,00 (1,70)	(2,24)	1406 (1660)
188 000	0,9	1,68	2,38 (2,23)		1406 (2183)
238 000	1,3	2,8	2,80 (2,82)		1406 (2764)
620 000	1,3	7,8	4,08 (7,34)		1406 (7199)

Tab. 5. Störungsparameter, Zahl der Gitternachbarn und Größe der Segmente für das System Polyvinylchlorid-Aceton.

Die Molekulargewichte und Störungsparameter sind nach Gl. (7) mittels Ausgleichsrechnung aus den Meßdaten ermittelt worden. Die ersteren wei-

\bar{M}_1	$\frac{RT\bar{V}_{02}\bar{\alpha}_n}{2\bar{M}_B\bar{M}_1} \cdot 10^5$	$\bar{\alpha}_n \cdot 10^{-2}$ exp	$\bar{\alpha}_n \cdot 10^{-2}$ theor	z	n
25 000	0,84	0,23	0,23	2,21	248
55 000	0,68	0,41	0,47		446
62 000	0,37	0,25	0,50		446
70 000	0,37	0,14	0,55		446
105 000	0,31	0,37	0,69		446
140 000	0,23	0,36	0,79		446
157 000	0,44	0,77	0,80		446
298 000	0,54	1,80	0,92		446

Tab. 6. Störungsparameter, Zahl der Gitternachbarn und Größe der Segmente für das System Polymethacrylsäuremethylester-Aceton.

chen zum Teil mehr oder weniger ab von denen, welche die betreffenden Autoren angeben. Der vollständige theoretische Verlauf von $\bar{\alpha}_n$ nach Gl. (10) ist für ein willkürlich gewähltes Beispiel in Abb. 4 dargestellt.

Wie sich aus der Art der Berechnung ergibt, ist $\bar{\alpha}_n$ wesentlich empfindlicher gegen Fehler der osmotischen Messungen als \bar{M}_1 . Tatsächlich zeigen auch die ausgeglichenen $\bar{\alpha}_n$ -Werte z. Tl. noch Streuungen, die unmöglich reell sein können. Besonders auffällig tritt dies an dem System Polymethacrylsäuremethylester-Aceton hervor. Dieses System ist auch von G. V. Schulz und A. Dinglinger⁴² untersucht worden. Die aus ihren Messungen berechneten $\bar{\alpha}_n$ -Werte zeigen zwar im großen den nach der Theorie zu erwartenden Gang, streuen aber im einzelnen in völlig unverständlicher Weise nicht nur untereinander, sondern auch gegen die Zahlen der Tab. 6. Die letztere Tatsache bildet eine weitere Stütze für die Auffassung, daß diese Streuungen

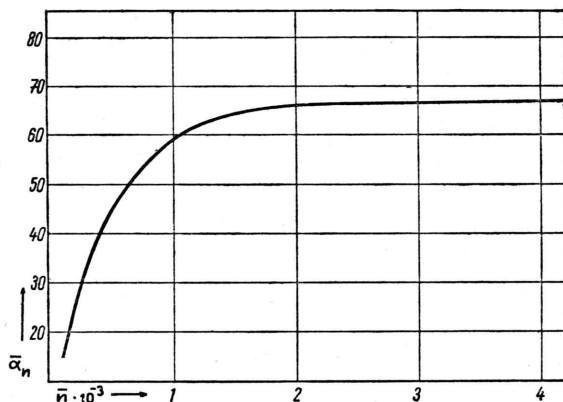


Abb. 4. Störungsparameter und Polymerisationsgrad nach Gl. (10) ($x = 267$).

⁴² J. prakt. Chem. 158, 136 [1941].

nicht reell sind. Die Unsicherheit der experimentellen Werte macht sich auch bei der Ermittlung der theoretischen Kurven störend bemerkbar, weil hier im allgemeinen die beiden Parameter x und z aus den Messungsergebnissen bestimmt werden müssen. Es ist auch wohl mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die untersuchten Produkte nicht durchweg polymerhomologe Reihen im strengen Sinne darstellen, d. h. sich nicht nur durch den Polymerisationsgrad der FM unterscheiden*. Mit Sicherheit dürfte dies auf die von Staudinger und Fischer²⁰ untersuchten Kautschukfraktionen zutreffen, die daher für diese Diskussion nicht berücksichtigt werden. Aber auch die Zahlen der Tab. 5 legen den Gedanken nahe, daß hier in Wirklichkeit zwei polymerhomologe Reihen von starren FM vorliegen. Die auf Grund dieser Annahme berechneten Zahlen sind in der Tabelle eingeklammert und stimmen ausgezeichnet mit den experimentellen Werten überein. Im allgemeinen kann die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in Anbetracht der erwähnten Schwierigkeiten wohl als ausreichend bezeichnet werden; zu einer endgültigen Entscheidung über Gl. (10) reicht das Material allerdings noch nicht aus.

In Tab. 7 und 8 sind noch die experimentellen $\bar{\alpha}_n$ -Werte für die Systeme Nitrocellulose-Aceton²⁴ und Cellulosetriacetat-Chloroform¹⁷ zusammengestellt. Beide zeigen deutlich den von der Theorie geforderten Gang mit \bar{n} . Die Absolutwerte liegen hier jedoch so hoch, daß sie nicht mehr aus der Theorie der athermischen Lösung abgeleitet werden können. Es ist anzunehmen, daß die Berücksichtigung der Solvation die Erklärung dafür geben wird.

\bar{M}_1	$\frac{RT\bar{V}_{02}\bar{\alpha}_n}{2\bar{M}_B\bar{M}_1} \cdot 10^5$	$\frac{1}{2}\bar{\alpha}_n \cdot 10^{-2}$ exp	\bar{M}_1	$\frac{RT\bar{V}_{02}\bar{\alpha}_n}{2\bar{M}_B\bar{M}_1} \cdot 10^5$	$\frac{1}{2}\bar{\alpha}_n \cdot 10^{-2}$ exp
42 000	2,85	1,88	22 000	5,88	1,87
66 000	2,48	2,44	31 000	3,50	1,60
147 000	2,23	4,85	48 000	5,19	3,63
321 000	1,60	7,49	53 000	4,09	3,18
			75 000	3,17	3,54
Tab. 7. Störungsparameter des Systems Nitro- cellulose-Aceton.			84 000	2,87	3,55
			92 000	4,08	5,57
			472 000	2,81	19,60

Tab. 8. Störungsparameter
des Systems Cellulosetri-
acetat-Chloroform.

* Anm. b. d. Korrektur: Vergl. dazu P. M. Doty u. H. Mark. Ind. Eng. Chem. 38, 682 [1946].

** Anm. b. d. Korrektur: Ähnliche Deutungen wie hier wurden kürzlich von P. J. Flory (J. Chem. Physics 13,

Das Divergieren der $(P/c_g)-(c_g)$ -Kurven polymerhomologer Reihen ist wohl zuerst von G. V. Schulz^{24, 43} bemerkt worden. Eine Erklärung scheint bisher dafür nicht gegeben worden zu sein**. Die Ansätze von Powell, Clark und Eyring⁸, Huggins^{6, 32} und Flory⁹ ergeben, wie man aus Gl. (15), (16) und (17) ersieht, parallele Grade für die P/c_g (c_g)-Kurven einer polymerhomologen Reihe. Zu dem gleichen Resultat führen ältere, mehr qualitative Überlegungen von Kratky und Musil⁴⁴. Tatsächlich handelt es sich dabei um einen Grenzfall, der nur verhältnismäßig selten mit einer gewissen Annäherung verwirklicht ist.

Der betrachtete Effekt beruht, im Gegensatz zu der osmotischen Anomalie als solcher, auf der Beweglichkeit der FM. Er bestätigt daher die unter d) entwickelte Auffassung über die Bedeutung der Beweglichkeit für den osmotischen Druck. Man kann daher die Diskussion der experimentellen Ergebnisse dazu benutzen, um zu empirisch begründeten Aussagen über die Beweglichkeit zu gelangen. Diese lassen sich mit anderen Ergebnissen vergleichen; man erhält dadurch wieder eine Prüfungsmöglichkeit für die hier entwickelte Theorie. Als bequemes Maß der Beweglichkeit kann man die Größe

$$b = \frac{n/x - 1}{n - 1} \quad (24)$$

benutzen. Für ideal bewegliche FM wird $b = 1$, für starre FM $b = 0$. Tab. 9 zeigt für einige Systeme die Werte von b bei verschiedenen Polymerisationsgraden.

System	n	b
Polyäthylenoxyd-Wasser ²⁴	657	0
	1968	2,0 · 10 ⁻³
Polyvinylacetat-Aceton ²¹	715	0
	2764	0,35 · 10 ⁻³
	7199	0,57 · 10 ⁻³
Polystyrol-Toluol ²⁴	607	0
	2353	0
	9454	0,083 · 10 ⁻³

Tab. 9. Polymerisationsgrad und Beweglichkeit.

Diese Zahlen sind naturgemäß ebenfalls mit den oben erwähnten Unsicherheiten behaftet. Immerhin lassen sie übereinstimmend erkennen, daß die

453 [1945]) und P. M. Doty u. H. Mark (Ind. Eng. Chem. 38, 682 [1946]) gegeben.

⁴³ J. prakt. Chem. 161, 147 [1942].

⁴⁴ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 326 [1937].

Beweglichkeit der FM in Lösung wesentlich kleiner sein muß, als sie von Haller³⁰, Kuhn⁴⁵, Guth und Mark⁴⁶ angenommen wurde. In diesem Zusammenhang sei an die Ergebnisse von Signer und Tavel⁴⁷ erinnert, die bei den FM der Methylcellulose auf Grund ihrer Untersuchungen mittels der Ultrazentrifuge ebenfalls starke Beweglichkeit (Verknäuelungen) ausschließen. In neuester Zeit hat G. Bier⁴⁸ wieder Argumente gegen die Annahme stark beweglicher FM zusammengestellt. Die Tabelle zeigt weiter, daß die Beweglichkeit mit der Kettenlänge wächst, was selbstverständlich ist. Von Interesse ist die geringe Beweglichkeit des Polystyrols gegenüber dem Polyäthylenoxyd. Dieses Ergebnis ist auch auf Grund der Molekularformeln zu erwarten. Man muß annehmen, daß die seitenständigen Benzolringe des Polystyrols aus sterischen Gründen und durch die zwischen ihnen wirkenden Dispersionskräfte eine starke zusätzliche Hemmung der Beweglichkeit gegenüber der einfachen Kette des Polyäthylenoxyds bewirken*. Die Bedeutung seitenständiger Gruppen für die Beweglichkeit der FM ist von Bunn⁴⁹ an den Beispielen Kautschuk und Guttapercha eingehend diskutiert worden.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei ausdrücklich betont, daß die Segmente der Größe x nicht als wirklich starre Gebilde anzusehen sind. Die physikalische Bedeutung von x ist vielmehr, daß durch das Zusammenwirken kleiner Verdrehungen (twisting) aller Kettenbindungen auf der Länge von x Bausteinen der Effekt der idealen Beweglichkeit hervorgebracht wird, wie dies schon Powell, Clark und Eyring⁸ eingehend erörtert haben. Entsprechend sind „starre FM“ nicht völlig unbeweglich, sondern ihre Beweglichkeit ist so gering, daß sie sich nicht durch zwei gegeneinander ideal bewegliche Segmente darstellen läßt.

g) Die mittlere Zahl der Gitternachbarn.

Als letzter Systemparameter bleibt noch die mittlere Zahl der nächsten Gitternachbarn z zu erörtern. Tab. 10 enthält die z -Werte verschiedener Systeme.

* Anm. b. d. Korrektur: Vergl. dazu de Boer, Trans. Faraday Soc. **32** 10 [1936] und P. M. Doty u. H. Mark, Ind. Eng. Chem. **38**, 682 [1946].

** Die Werte für Kautschuk-Toluol, Kautschuk-Benzol, Guttapercha-Toluol sind gegen * unter Berücksichtigung des in der Anm. zu Gl. (7) erwähnten Faktors $\frac{1}{2}$ korrigiert.

System	z
Polyäthylenoxyd-Wasser	5,51
Polystyrol-Toluol	2,28
Polyvinylacetat-Aceton	2,30
Polymethacrylsäuremethylester-Aceton	2,21
Kautschuk-Toluol	2,35
Guttapercha-Toluol	2,27
Kautschuk-Benzol	2,37
Guttapercha-Tetrachlorkohlenstoff	2,59

Tab. 10. Mittlere Zahl der nächsten Gitternachbarn**.

Da z die Bedeutung einer mittleren Koordinationszahl hat, liegen diese Werte in der richtigen Größenordnung. Man darf darin wohl ein Argument für die Grundlagen der Theorie erblicken. Es ist jedoch zu beachten, daß die Zahlen der Tabelle ohne Berücksichtigung der Solvation berechnet sind. Zu genaueren z -Werten, die sich zu anderen Ergebnissen in Beziehung setzen und weiter diskutieren lassen, wird man erst unter Berücksichtigung dieser Einflüsse gelangen.

Man könnte erwarten, daß die individuellen Einflüsse der Solvation, die sich nicht auf rein geometrische Betrachtungen zurückführen lassen, schließlich in den Schwankungen der Größe z sich ausdrücken würden. Die Tabelle zeigt jedoch, daß z sich nur in einem sehr kleinen Größenbereich ändert. Auch dieses Ergebnis spricht dafür, daß die thermodynamischen Eigenschaften gelöster FM in den meisten Fällen primär durch ihre Größe, Gestalt und Beweglichkeit bestimmt werden.

III. Das allgemeine Membrangleichgewicht

a) Ableitung der Formeln

Die bisherige Voraussetzung, daß die Membran nur für das LM permeabel ist, werde nun durch die allgemeinere Annahme ersetzt, daß auch FM vom Polymerisationsgrad $n \leq m$ die Membran passieren können. Dann lauten die Gleichgewichtsbedingungen

$$\begin{aligned} \mu'_2(T, P + p, n'_{11}, n'_{12} \dots, n'_2) \\ = \mu''_2(T, p, n''_{11}, n''_{12} \dots n''_{1m}, 0, \dots, n''_2) \end{aligned} \quad (25)$$

und für $n \leq m$

$$\begin{aligned} \mu'_{1n}(T, P + p, n'_{11}, n'_{12} \dots, n'_2) \\ = \mu''_{1n}(T, p, n''_{11}, n''_{12} \dots n''_{1m}, 0, \dots, n''_2) \end{aligned} \quad (26)$$

⁴⁵ Kolloid-Z. **68**, 2 [1934].

⁴⁶ Mh. Chem. **65**, 93 [1935].

⁴⁷ Helv. chim. Acta **21**, 535 [1938].

⁴⁸ Experientia **2**, 82 [1946].

⁴⁹ Trans. Faraday Soc. **38**, 372 [1942].

Aus Gl. (25) folgt zunächst in Verbindung mit Gl. 3) und (5)

$$P = -\frac{RT}{\bar{V}_{02}} \left[\sum_n \frac{\partial \lambda'_n}{\partial n'_2} \ln(1 - \gamma'_n) - \sum_n \frac{\partial \lambda''_n}{\partial n''_2} \ln(1 - \gamma''_n) \right] \quad (27)$$

oder

$$P = \frac{RT}{M_B} \left[\frac{c'_g}{\sum_n n f'(n)} - \frac{c''_g}{\sum_n n f''(n)} \right] + \frac{RT \bar{V}_{02}}{2 M_B^2} \left[\frac{\bar{\alpha}_n c_g'^2}{\sum_n n f'(n)} - \frac{\bar{\alpha}_n c_g''^2}{\sum_n n f''(n)} \right] \quad (28)$$

Das chemische Potential der FM vom Polymerisationsgrad n ist, wie früher⁴ gezeigt, gegeben durch die Gleichung

$$\mu_{1n} = RT \left[\ln \gamma_n + \frac{\partial \lambda_n}{\partial n_{1n}} \ln(1 - \gamma_n) + \sum_{n^*} \frac{\partial \lambda_{n^*}}{\partial n_{1n}} \ln(1 - \gamma_{n^*}) + \frac{1}{2} \frac{z n E_{11}}{RT} - \ln G_{1n} + \frac{p V_{1n}^0}{RT} (1 - \frac{1}{2} \kappa_{1n} p) \right], \quad (29)$$

wo die Summe \sum_{n^*} über alle $n^* \neq n$ zu erstrecken ist. Aus Gln. (26), (29) und (5) folgt

$$P = -\frac{RT}{\bar{V}_{01n}} \left[\ln \gamma'_n + \frac{\partial \lambda'_n}{\partial n'_{1n}} \ln(1 - \gamma'_n) + \sum_{n^*} \frac{\partial \lambda'_{n^*}}{\partial n'_{1n}} \ln(1 - \gamma'_{n^*}) - \ln \gamma''_n - \frac{\partial \lambda''_n}{\partial n'_{1n}} \ln(1 - \gamma''_n) - \sum_{n^*} \frac{\partial \lambda''_{n^*}}{\partial n'_{1n}} \ln(1 - \gamma''_{n^*}) \right]. \quad (30)$$

Aus Gln. (27) und (30) erhält man durch Elimination von P

$$\frac{\gamma'_n}{\gamma''_n} \cdot \frac{(1 - \gamma'_n) \frac{\partial \lambda'_n}{\partial n'_{1n}}}{(1 - \gamma''_n) \frac{\partial \lambda''_n}{\partial n'_{1n}}} \cdot \frac{n^* (1 - \gamma'_{n^*}) \frac{\partial \lambda'_{n^*}}{\partial n'_{1n}}}{n^* (1 - \gamma''_{n^*}) \frac{\partial \lambda''_{n^*}}{\partial n'_{1n}}} = \left[\frac{\frac{n}{H} (1 - \gamma'_n) \frac{\partial \lambda'_n}{\partial n^2}}{\frac{n}{H} (1 - \gamma''_n) \frac{\partial \lambda''_n}{\partial n^2}} \right]^r, \quad (31)$$

wo $r = \bar{V}_{01n} / \bar{V}_{02}$ ist. Gln. (27), (30) und (31) stellen die Grundformeln für das allgemeine Membrangeleichgewicht der polydispersen athermischen Lösung dar. Gl. (31) läßt sich auf eine übersichtlichere Form bringen, wenn man beachtet, daß nach den Voraussetzungen der Theorie⁴ $\gamma_n \ll 1$ ist. Wie früher⁴, Gl. (19), gezeigt, ist

$$\lambda_n = (n_2 + \sum_{n'} n' n_{1n'}) f(z)_n - \sum_{n'} (\frac{1}{2} \alpha_{nn'} + 1) n_{1n'}. \quad (32)$$

Es wird daher

$$\frac{\partial \lambda_n}{\partial n_{1n}} = n f(z)_n - (\frac{1}{2} \alpha_{nn} + 1) \approx n f(z)_n (1 - \frac{1}{2} \alpha_n) \quad (33)$$

und

$$\frac{\partial \lambda_{n^*}}{\partial n_{1n}} = n f(z)_n - (\frac{1}{2} \alpha_{n^*n} + 1) \approx n f(z)_n (1 - \frac{1}{2} \alpha_{n^*}), \quad (34)$$

ferner

$$\frac{\partial \lambda_n}{\partial n_2} = f(z)_n. \quad (35)$$

Entwickelt man die Potenzen in mit dem linearen Glied abbrechende Reihen und vernachlässigt alle Produkte mehrerer γ_n , so erhält man

$$\frac{\gamma'_n}{\gamma''_n} \cdot \frac{1 - n \sum_n f(z)_n (1 - \frac{1}{2} \alpha_n) \gamma'_n}{1 - n \sum_n f(z)_n (1 - \frac{1}{2} \alpha_n) \gamma''_n} = \left[\frac{1 - \sum_n f(z)_n \gamma'_n}{1 - \sum_n f(z)_n \gamma''_n} \right]^r. \quad (36)$$

Nun ist näherungsweise

$$\gamma_n = \frac{n_{1n}}{n_{1n} + \lambda_n} \approx \frac{n_{1n}}{n_2 f(z)_n - \frac{1}{2} \sum_{n'} \alpha_{nn'} n_{1n'}} \approx N_{1n} \frac{1}{f(z)_n (1 - \frac{1}{2} \alpha_n \sum_{n'} n' N_{1n'})}, \quad (37)$$

wo N_{1n} der (gewöhnliche) Molenbruch der FM vom Polymerisationsgrad n ist. Aus Gln. (36) und (37) erhält man die wichtige Beziehung

$$\frac{N'_{1n}}{N''_{1n}} = \frac{1 - \frac{1}{2} \alpha_n \sum_n N'_{1n}}{1 - \frac{1}{2} \alpha_n \sum_n N''_{1n}} \cdot \frac{1 - n \sum_n f(z)_n (1 - \frac{1}{2} \alpha_n) \gamma'_n}{1 - n \sum_n f(z)_n (1 - \frac{1}{2} \alpha_n) \gamma''_n} = \left[\frac{1 - \sum_n f(z)_n \gamma'_n}{1 - \sum_n f(z)_n \gamma''_n} \right]^r. \quad (38)$$

b) Der Verdrängungseffekt

Aus Gl. (31) bzw. (38) ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß FM, welche die Membran passieren können, sich nicht gleichmäßig auf beide Seiten derselben verteilen. Ihre Konzentration ist vielmehr in der Innenflüssigkeit geringer als in der Außenflüssigkeit; sie werden also gewissermaßen durch die nicht permeierenden FM verdrängt. Dieser Effekt erklärt sich dadurch, daß in der Innenflüssigkeit das Phasenvolumen infolge der zusätzlichen Störung durch die nicht permeierenden FM kleiner ist als in der Außenflüssigkeit. Nach einem Satze der statistischen Mechanik⁵⁰ verteilen sich Moleküle zwischen zwei Phasen im Verhältnis der Phasenvolumina. Thermodynamisch kommt die ungleichmäßige Verteilung dadurch zustande, daß die permeierenden FM verschiedene Aktivitätskoeffizienten auf beiden Seiten der Membran besitzen. Insofern ist der Effekt bereits in der von Donnan und Guggenheim¹ aufgestellten Gleichung

$$\frac{N_1 f_1}{N_1'' f_1''} = \left[\frac{N_2 f_1'}{N_2'' f_2''} \right]^r \quad (39)$$

(wo f die Aktivitätskoeffizienten sind) enthalten.

Daß auch bei Nichtelektrolyten eine dem Donnan-Gleichgewicht analoge ungleichmäßige Verteilung permeierender Stoffe auf beide Seiten der Membran zu erwarten ist, wurde wohl zuerst von Barbulescu⁵¹ ausgesprochen.

Der Effekt wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: Einmal durch die Eigenschaften und die Konzentration der nicht-permeierenden FM in der Innenflüssigkeit, dann durch das Größenverhältnis der permeierenden FM zu den Molekülen des LM. Bei einer polydispersen Lösung ist somit der Verteilungskoeffizient nicht für alle permeierenden FM gleich, vielmehr nimmt die Ungleichmäßigkeit der Verteilung mit der Molekülgröße zu. Die Verteilungsfunktion der Polymerisationsgrade ist daher für den permeierenden Anteil auf beiden Seiten der Membran verschieden.

Zur quantitativen Untersuchung des Effektes sind polydisperse Lösungen von FM nicht geeignet. Einmal liegen schon an und für sich die Verhältnisse in theoretischer wie in experimenteller Hinsicht sehr kompliziert. Vor allen aber ist es, wie

Kratky und Mark⁵² betont haben, fraglich, ob hier überhaupt eine scharfe Grenze der Permeabilität, wie sie in den obigen Rechnungen angenommen wurde, existiert. Die Frage, wie bei FM die selektive Permeabilität zustande kommt, ist noch wenig geklärt.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei monodispersen Kugel- oder Zylindermolekülen, deren Lösung ein permeierender Stoff zugesetzt wird. Auch hier ist eine ungleichmäßige Verteilung zu erwarten. Es ist anzunehmen, daß die bei der Bestimmung des „nichtlösenden Raumes“ in Eiweißlösungen durch Gleichgewichtsdialyse^{53, 54, 55} auftretenden Effekte zu einem wesentlichen Teil im Sinne des hier erörterten Verdrängungseffektes zu deuten sind. Eine Untersuchung dieser Frage ist geplant.

Auf einen Punkt soll jedoch bereits hier kurz hingewiesen werden. In den zitierten Arbeiten wird die Ansicht vertreten, daß in einer athermischen Lösung der „nichtlösende Raum“ gleich dem Eigenvolumen der gelösten, nicht permeierenden Teilchen sei. Wäre diese Meinung zutreffend, so müßte der Effekt verschwinden, wenn die Konzentration auf das Volumen des reinen LM (statt auf das der Lösung) bezogen wird. Aus Gl. (38) ergibt sich, daß dies nicht der Fall ist.

Es möge nun noch die Bedeutung des Verdrängungseffektes für die osmotische Molekulargewichtsbestimmung untersucht werden. Aus Gl. (38) erhält man zunächst, wenn alle $n'_1, n''_1 \rightarrow 0$ gehen,

$$\lim \frac{N_{1n}}{N_{1n}'} = 1. \quad (40)$$

Der Verdrängungseffekt verschwindet somit bei unendlicher Verdünnung. In Verbindung mit Gl. (28) folgt daraus, daß der Grenzwert des reduzierten osmotischen Druckes durch diffundierende Anteile nicht beeinflußt wird. Das errechnete mittlere Molekulargewicht entspricht dem nicht diffundierenden Anteil der Substanz. Dagegen wird bei endlichen Konzentrationen der osmotische Druck durch den Verdrängungseffekt modifiziert. Nach Gl. (28) und (38) ist der tatsächlich gemessene Druck kleiner als der, welcher von der in der Innenflüssigkeit gelösten Substanz an einer nur für das LM perme-

⁵⁰ K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme; Müller-Pouillet's Lehrb. d. Physik, Bd. III, 2 (Braunschweig 1925).

⁵¹ Kolloid-Z. **99**, 78 [1942].

⁵² Fortschr. Chem. org. Naturstoffe **1**, 255 [1938].

⁵³ S. P. L. Sørensen u. M. Hoyrup, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **103**, 15 [1918].

⁵⁴ M. Polanyi, Biochem. Z. **104**, 237 [1920].

⁵⁵ H. H. Weber u. D. Nachmannsohn, Biochem. Z. **204**, 215 [1930].

ablen Membran hervorgebracht würde, aber auch kleiner als der, welcher dem nicht diffundierenden Anteil für sich zukäme*. Die Ansicht von Kratky und Mark⁵², daß niedrigmolekulare Anteile sich bei osmotischen Messungen gleichmäßig auf beide Seiten der Membran verteilen und den osmotischen Druck nicht beeinflussen, trifft somit nur für den Grenzfall unendlicher Verdünnung zu. Gl. (28) läßt

⁵⁶ Fortschr. Chem. Phys. Techn. makromol. Stoffe 2, 49 [1942].

* Anm. b. d. Korrektur: Hierdurch dürfte sich die Bemerkung von G. V. Schulz (Z. physik. Chem. Abt. B 52,

schließlich erkennen, daß auch die Konzentrationsfunktion des osmotischen Druckes durch den Verdünnungseffekt in einer ziemlich unübersichtlichen Weise beeinflusst wird. Schon aus diesem Grunde erscheint die von G. V. Schulz⁵⁶ ausgesprochene Ansicht berechtigt, daß osmotische Messungen zu verwerfen sind, bei welchen Diffusion durch die Membran stattgefunden hat.

1 [1942]) erklären, daß der Fehler im osmotischen Druck um eine Größenordnung höher ist als der in der Meßperiode hindurchdiffundierende Anteil.

Über einige Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle, III. Mitteilung: Die Solvation der Fadenmoleküle (Zur Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen IV)

VON ARNOLD MÜNSTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. 2a, 284—296 [1947]; eingegangen am 17. Februar 1947)

Die experimentellen Abweichungen von der Theorie der athermischen Lösung werden besprochen und es wird gezeigt, daß sie ohne Ausnahme durch die thermodynamische Theorie der Solvation erklärt werden. Es wird thermodynamisch untersucht, unter welchen Bedingungen die Theorie der idealen Lösung in Verbindung mit der Solvation nicht zur Deutung der experimentellen Befunde ausreicht.

Die statistische Theorie der Solvation wird bis zur ersten Näherung entwickelt; es werden Formeln für die Verdünnungswärme, die Verdünnungsentropie und den osmotischen Druck aufgestellt. An Hand der experimentellen Daten für die Verdünnungswärme wird der Gültigkeitsbereich der Näherung untersucht und die zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie berechnet. Der Einfluß der Solvation auf die Verdünnungsentropie wird im Zusammenhang mit dem Vorzeichen der Verdünnungswärme und der Beweglichkeit der Fadenmoleküle diskutiert. Die auf diesem Wege berechnete athermische Verdünnungsentropie ist in Übereinstimmung mit der Theorie der athermischen Lösung.

Die gewonnenen Daten ermöglichen bei Kautschuklösungen die vollständige Vorausberechnung des osmotischen Druckes in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

I. Einleitung

Die thermodynamischen Eigenschaften gelöster Fadenmoleküle (FM) lassen sich in zahlreichen Fällen durch die in früheren Arbeiten^{1,2,3} entwickelte Theorie der athermischen Lösung erklären. Es gibt indessen verschiedene experimentelle Ergebnisse, zu deren Deutung dieselbe nicht ausreicht. Die wichtigsten, auf die z. Tl. schon früher^{2,3} hingewiesen wurde, sind die folgenden:

1. Die Verdünnungsentropie wurde bei den Systemen Nitrocellulose-Aceton^{4,5} und Polystyrol-Toluol^{4,5} innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem für die ideale Lösung geltenden Wert gefunden. Das gleiche gilt bei niedrigen Konzentrationen für das System Acetylcellulose-Tetrachloräthan⁶, während bei höheren Konzentra-

⁴ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 180, 1 [1937].

⁵ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 40, 319 [1938].

⁶ O. Hagger u. A. J. A. van der Wyk, Helv. chim. Acta 23, 484 [1940].

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

² A. Münster, Z. Naturforschg. 1, 311 [1946].

³ A. Münster, Z. Naturforschg. 2a, 272 [1947].