

telt worden (Kurve a in Abb. 5). Die Übereinstimmung der beiden Kurven ist recht gut. Für die χ -Werte der Familie 0, u würde man in entsprechender Weise die Kurve b der Abb. 5 erwarten. Man erhält aber, wie Kurve b in Abb. 7 zeigt, im allgemeinen wesentlich höhere Werte. Bei der Berechnung der Kurve b in Abb. 5 war man davon ausgegangen, daß die Kerne von 0, u in solche Kerne zerfallen (2, g), die vermutlich den Spin Null haben und denen deswegen auch der Wert $\chi = 0$ zugeschrieben wurde. Wenn man nun aber nach dem hier genannten Verfahren χ -Werte für 2, g ausrechnet, so erhält man die Werte der Kurve c in Abb. 7. Hiernach haben die Kerne Be^{10} , C^{14} , O^{18} und Ne^{22} χ -Energien von 2–3 MeV. Erst ab Mg^{26} ist auch $\chi = 0$ oder nur wenig von Null verschieden. Die Kurve b in Abb. 5 gibt dann recht gut die Differenzen zwischen den Kurven b und c der Abb. 7 wieder. Die Spinenergie von C^{10} liegt wohl innerhalb der Fehlergrenze mit auf der Kurve c.

Dieses Resultat ist überraschend, da man bisher annehmen mußte, daß die Kerne 2, g mit $s = 0$

auch wirklich die Spinenergie 0 besitzen. Es erhebt sich daher erneut die Frage, ob den Kernen Be^{10} , C^{14} , O^{18} und Ne^{22} wirklich sowohl die Eigendrehimpuls-Quantenzahl 0 als auch die Bahndrehimpuls-Quantenzahl 0 zuzuordnen ist. Aus der weitgehenden Ähnlichkeit der Kurven für 1, u und – 1, g in Abb. 6b kann man ohne großen Fehler eine χ -Energie für Al^{25} von $3,6 \pm 0,2$ MeV ableiten. Mit diesem Werte ergibt sich aus $\text{Mg}^{24} + p$ ein Wert für die Masse des oben schon vermuteten Al^{25} mit etwa 8 sec Halbwertszeit von 24,9991. Die maximal mögliche kinetische Energie der β -Strahlen wäre dann etwa $3,2 \pm 0,2$ MeV, durchaus in guter Übereinstimmung mit dem aus Abb. 3 interpolierten Werte von $3,5 \pm 0,3$ MeV. Für Al^{26} kann man aus Kurve b der Abb. 7 mit etwas geringerer Genauigkeit einen χ -Wert von $2,3 \pm 0,5$ MeV ablesen. Mit Hilfe von $\text{Al}^{26} + n = \text{Al}^{27}$ und unter Benutzung des Wertes von 2,0 MeV für Al^{27} erhält man für die Masse von Al^{26} den Wert $25,9933 \pm 0,5$ TME. Die maximale β^+ -Energie könnte dann $1,9 \pm 0,5$ MeV betragen.

Über die statistische Mechanik regulärer und irregulärer Lösungen

Von ARNOLD MÜNSTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. 3a, 158–172 [1948]; eingegangen am 10. Januar 1948)

Es wird eine Methode entwickelt, die unter gewissen Voraussetzungen eine näherungsweise Berechnung der Verteilungsfunktion flüssiger Gemische von beliebig vielen Komponenten beliebiger Molekülgröße und -gestalt ermöglicht. Vorausgesetzt wird, daß 1. eine Komponente, das Lösungsmittel, zu mehr als 50% der Gesamtmasse vorhanden ist, 2. die Moleküle des Lösungsmittels nicht größer als die der übrigen Komponenten und annähernd kugelförmig sind, 3. zwischen den Molekülen keine weitreichenden Kräfte auftreten. Das Ergebnis wird auf die Probleme der streng regulären binären Lösung sowie der mono- und polydispersen Lösung hochpolymerer Fadenmoleküle angewandt. Im letzteren Falle ergibt sich, daß die thermodynamischen Eigenschaften im allgemeinen von der Verteilung der Polymerisationsgrade abhängen.

Als regulär wird nach Hildebrand¹ eine Lösung bezeichnet, deren Verdünnungswärme

$$\Delta H_2 \neq 0 \quad (1)$$

ist, während für die Verdünnungsentropie

$$\Delta S_2 = -R \ln x_2, \quad (2)$$

(x_2 = Molenbruch des Lösungsmittels LM, R = Gaskonstante) gilt. Dagegen gilt bei irregulären

¹ J. S. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. 51, 66 [1929].

Lösungen die Beziehung (1); es ist aber

$$\Delta S_2 \neq -R \ln x_2. \quad (3)$$

Das Auftreten einer von Null verschiedenen Verdünnungswärme beruht auf zwischenmolekularen Wechselwirkungen, die man gewöhnlich unter dem Begriff der Solvation zusammenfaßt. In der statistischen Mechanik ist dieselbe dadurch definiert, daß für eine beliebige Konfiguration des Systems die Vertauschung zweier verschiedener Moleküle eine Änderung der potentiell-



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 digitalized 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.

len Energie bewirkt. Da die statistische Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften einer Lösung im wesentlichen auf die Ermittlung der Verteilungsfunktion der potentiellen Energie des Gesamtsystems

$$B(T) = \int \dots \int \exp(-E/kT) d\tau \quad (4)$$

(E = potentielle Energie des Gesamtsystems, k = Boltzmannsche Konstante, T = abs. Temperatur, $d\tau$ = Volumenelement des Konfigurationsraumes) hinausläuft, erkennt man leicht, daß die Berücksichtigung der Solvation das Problem außerordentlich kompliziert. Während man sich im Falle $\Delta H_2 = 0$ (ideale und athermische Lösung) mit einer bloßen Abzählung der Konfigurationen begnügen kann, muß jetzt eine Integration bzw. Summierung des Ausdrucks $\exp(-E/kT)$ über alle Konfigurationen ausgeführt werden. Es lassen sich jedoch Wege zur Lösung der Aufgabe finden, wenn weitreichende Kräfte zwischen den Molekülen ausgeschlossen werden. In diesem Falle setzt sich E additiv aus den Anteilen kleiner Molekülgruppen zusammen; es bleibt dann als wesentliche Aufgabe noch die Abzählung der Konfigurationen, die zu bestimmten Zahlen der ins Auge gefaßten Gruppen gehören.

Auf dieser Grundlage wurde das Problem von Guggenheim² für den Spezialfall der sog. streng regulären binären Lösung (strictly regular binary solution) behandelt. Charakteristisch ist für diese Theorie, daß einmal die Energie bereits als in Molekülpaares additiv angenommen wird, und ferner, daß die Abzählung der zu den verschiedenen Paarzahlen gehörigen Konfigurationen nicht wirklich durchgeführt, sondern durch eine Mittelwertbildung ersetzt wird. Für den Mittelwert stellte Guggenheim zunächst rein heuristisch eine Beziehung auf, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit dem Massenwirkungsgesetz als quasichemische Gleichung bezeichnet wird. Rushbrooke³ zeigte später, daß sich dieselbe (in korrekterer Fassung) mittels des Betheschen Näherungsverfahrens⁴ exakt begründen läßt. Guggenheim⁵ selbst gab eine etwas andere Ableitung, die aber im wesentlichen auf dem gleichen Prinzip wie die Bethesche Methode beruht. In dieser Arbeit wurde die Theorie für beliebig viele Komponenten formuliert. Für binäre irreguläre Lösungen von Fadenmolekülen wurde eine Verallgemeinerung der quasi-

chemischen Gleichung nach der Betheschen Methode von Orr⁶ entwickelt. Guggenheim⁷ verallgemeinerte die quasichemische Gleichung für Systeme von beliebig vielen Komponenten beliebiger Molekülgrößen. Die Anwendbarkeit dieser Theorie wird aber dadurch eingeschränkt, daß sie einerseits nur für glatte oder verzweigte Ketten, aber nicht für geschlossene Ringe und kompakte Moleküle gilt, andererseits die Gleichungen sich für höhere als binäre Systeme nur in nullter Näherung explizit auswerten lassen.

Die Annahme, daß E in Molekülpaares additiv ist, setzt voraus, daß das zwischenmolekulare Potential kugelsymmetrisch ist. Es ist leicht einzusehen, daß dies sehr häufig auch nicht annähernd der Fall ist, selbst wenn die Molekülgestalt nur wenig von der Kugelsymmetrie abweicht, wie etwa bei CH_3OH . Wird ein solcher Stoff in einem unpolaren LM (Kohlenwasserstoff) gelöst, so besteht eine Tendenz, daß sich möglichst viele polare Gruppen gegenseitig „absättigen“; in einem polaren LM ist das Gegenteil der Fall. Ein extremes Beispiel für dieses Verhalten liefern die Seifenmicellen. Die Energie solcher Gruppen kann nicht additiv aus der Wechselwirkungsenergie der Paare berechnet werden, weil dieser Begriff selbst nicht eindeutig definiert ist, sondern von der Orientierung der Moleküle abhängt.

Im folgenden wollen wir versuchen, eine Methode zu entwickeln, welche von den erwähnten Beschränkungen frei ist und gleichzeitig eine direkte Berechnung der Verteilungsfunktion ermöglicht, so daß der Umweg über die „große Verteilungsfunktion“ (grand partition function)⁸, welche das Dampfdruckgleichgewicht einschließt, entbehrlich wird. Wir werden die Rechnung gleich für eine beliebige Zahl von Komponenten durchführen, was hier keine wesentliche Komplikation bedingt und zu expliziten Formeln führt.

I. Die Verteilungsfunktion der potentiellen Energie des Gesamtsystems

a) Der allgemeine Ansatz

Wir betrachten eine flüssige Mischung von $i + 1$ Komponenten. Eine derselben soll in größerer Menge, sagen wir, zu mehr als 50% der Gesamtmasse, vorhanden sein. Wir nennen sie das

² E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **148**, 304 [1935].

³ G. S. Rushbrooke, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **166**, 296 [1938].

⁴ H. Bethe, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **150**, 552 [1935].

⁵ E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **169**, 134 [1939].

⁶ W. J. C. Orr, Trans. Faraday Soc. **40**, 320 [1944].

⁷ E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **183**, 213 [1944].

⁸ R. H. Fowler, Proc. Cambridge philos. Soc. **34**, 382 [1938].

LM und bezeichnen sie mit dem Index 2. Die Moleküle der übrigen i Komponenten, die wir mit den Indizes 11 bis 1*i* bezeichnen, sollen nicht wesentlich kleiner sein als die des LM, die wir als annähernd kugelförmig voraussetzen; im übrigen ist ihre Größe und Gestalt beliebig. Ferner setzen wir voraus, daß keine weitreichenden Kräfte zwischen den Molekülen auftreten, eine energetische Wechselwirkung also nur zwischen unmittelbar benachbarten Molekülen stattfindet. Noch präziser ist die Formulierung, daß in der Wechselwirkung weiter entfernter Moleküle keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Komponenten bestehen (wenn auf „Bausteine“ gleicher Größe reduziert wird)². Die große Verteilungsfunktion eines solchen Systems, das einen Spezialfall der „kooperativen Gesamtheiten“³ darstellt, können wir schreiben

$$\Xi = \sum_{N_{11}} \dots \sum_{N_{1i}} \sum_{N_2} \prod_i G_{1i}^{N_{1i}} G_2^{N_2} B(T) \prod_i \lambda_{1i}^{*N_{1i}} \lambda_2^{*N_2}. \quad (5)$$

Hier ist $B(T)$ durch Gl. (4) definiert. Die G sind die Verteilungsfunktionen der inneren und kinetischen Energie der Moleküle; sie seien für alle Konfigurationen des Systems gleich. Die λ^* sind die „absoluten Aktivitäten“⁴, die mit den chemischen Potentialen durch die Beziehung

$$\mu = k T \ln \lambda^* \quad (6)$$

zusammenhängen, während die gewöhnlichen Aktivitäten a durch die Gleichung

$$\mu = \mu_0(T) + k T \ln a \quad (6a)$$

definiert sind¹⁰, wo $\mu_0(T)$ eine für jede Temperatur willkürlich gewählte Größe ist. Die N sind die Molekülzahlen, die sich bei der betreffenden Konfiguration in der kondensierten Phase befinden. Da wir die statistische Untersuchung auf die letztere beschränken, benötigen wir die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechenden Mittelwerte der N . Sie ergeben sich aus den Gleichungen

$$\bar{N} = \xi \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \xi}, \quad (7)$$

* In der angelsächsischen Literatur wird der Buchstabe λ gebraucht, den wir in der Theorie der athermischen Lösung benötigen. Wir fügen daher zur Unterscheidung einen Stern hinzu.

⁹ R. H. Fowler, Statistical Mechanics, 2nd ed., Cambridge 1936.

wo

$$\xi = \lambda^* G \quad (8)$$

ist. Diese Mittelwerte, mit denen wir es im folgenden stets zu tun haben, werden wir von jetzt ab nicht mehr besonders kennzeichnen. Das Problem reduziert sich somit, wie schon bemerkt, auf die Berechnung von $B(T)$ für die obigen Mittelwerte. Wir können die Aufgabe weiter vereinfachen, indem wir die Energie E in passender Weise normieren. Offenbar besitzt E für gewisse Konfigurationen des Systems (wir verstehen darunter jetzt nur noch die kondensierte Phase) ausgeprägte Minima, welche Gleichgewichtslagen der Moleküle entsprechen. Wir nennen sie Standard-Konfigurationen¹¹ und ihre Energie E_{\min} . Die neueren Untersuchungen über die Struktur flüssiger Phasen rechtfertigen die Annahme, daß wir dieselben als verschiedene Besetzungen der Punkte eines quasikristallinen Gitters darstellen können. Streng genommen dürfen wir demselben allerdings nur eine Nahordnung zuschreiben und die Koordinationszahl z nur als einen Mittelwert auffassen. Für das Folgende ist diese Einschränkung zunächst ohne Bedeutung. Die Moleküle des LM werden dann je einen Gitterpunkt besetzen, die übrigen, je nach ihrer Größe, einen oder mehrere. Aus der Gesamtzahl der Standard-Konfigurationen greifen wir nun diejenigen heraus, bei welchen alle gelösten Moleküle nur Moleküle des LM als nächste Nachbarn haben. Alle diese Standard-Konfigurationen besitzen die gleiche Energie E_0 . Für die übrigen setzen wir

$$E_{\min} = E_0 + E_{so}. \quad (9)$$

Alle Konfigurationen außerhalb der Standard-Konfigurationen können wir als von den letzteren ausgehende zwischenmolekulare Schwingungen auffassen. Die dabei auftretenden Änderungen der Energie der Standard-Konfigurationen hängen, wie schon vor längerer Zeit K. F. Herzfeld¹² bemerkt hat, von der Art der letzteren ab; sie sind daher bei der Berechnung von $B(T)$ zu berücksichtigen. Dieser Gesichtspunkt ist in den bisherigen Untersuchungen vernachlässigt worden. Eine genaue Ermittlung der zugehörigen Verteilungs-

¹⁰ G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamik, Deutsch v. O. Redlich, Wien 1927.

¹¹ R. H. Fowler u. G. S. Rushbrooke, Trans. Faraday Soc. **33**, 1272 [1937].

¹² K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme. Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, Bd. III 2, Braunschweig 1925.

funktionen ist naturgemäß für eine flüssige Phase außerordentlich schwierig. Wir werden uns daher mit einem einfachen quasikristallinen Modell begnügen, welches die Art des Einflusses derselben und die Bedingungen für die bisher benutzte Näherung erkennen läßt. Setzen wir für beliebige Konfigurationen

$$E = E_{\min} + \Delta E, \quad (10)$$

so können wir schreiben

$$B(T) = \exp(-E_0/kT) \int \dots \int \exp[-(E_{s_0} + \Delta E)/kT] d\tau. \quad (11)$$

Damit ist die Energie in der gewünschten Weise normiert: wir beziehen von jetzt ab alle Energien auf das Niveau E_0 . Thermodynamisch bedeutet dies, daß wir die unendlich verdünnte Lösung als Normalzustand¹⁰ für die Änderungen der partialen Wärmeinhalt wählen. Für alle Standard-Konfigurationen der Energie E_0 hat auch ΔE den gleichen Wert, der mit ΔE_0 bezeichnet werde, während wir für die übrigen jetzt ΔE_s schreiben wollen. Dann kann Gl. (11) geschrieben werden

$$B(T) = \exp(-E_0/kT) \left\{ \int \dots \int \exp(-\Delta E_0/kT) d\tau + \int \dots \int_{(\tau_s)} [\exp[-(E_{s_0} + \Delta E_s)/kT] - \exp(-\Delta E_0/kT)] d\tau \right\}, \quad (12)$$

wo τ_s das Gebiet des Konfigurationsraumes bezeichnet, in welchem $E_{s_0} \neq 0$ ist. Das erste der beiden Integrale enthält die reine (athermische) Lagenstatistik des Systems, das zweite den Beitrag der Solvation zu $B(T)$. Zur Berechnung der Verteilungsfunktion der athermischen Lösung sind verschiedene Methoden entwickelt worden. Wir erwähnen die filling-up-Methode, die schon Fowler und Rushbrooke¹¹ einführten und die später von Flory¹³, Huggins¹⁴ und kürzlich wieder von G. V. Schulz^{15, 16, 17} benutzt wurde, das Bethesche Näherungsverfahren⁴, das zuerst von Chang¹⁸ auf zweidimensionale

Probleme, dann von Miller^{19, 20} auf dreidimensionale angewandt wurde, und schließlich die Methode der virtuellen Moleküle^{21, 22}. Da wir die letztere für die weitere Rechnung benötigen, wollen wir sie kurz rekapitulieren. Eine eingehendere Diskussion der Verhältnisse bei höheren Konzentrationen wird demnächst erfolgen.

b) Die Zahl der Standard-Konfigurationen der athermischen Lösung

Bei einer idealen Lösung kann man die Zahl der Standard-Konfigurationen bekanntlich in der Weise ermitteln, daß man alle möglichen Vertauschungen zwischen den Molekülen vornimmt. Dieses einfache Rezept versagt, wenn die verschiedenen Moleküle nicht mehr die gleiche Zahl von Gitterpunkten besetzen. Man kann sich aber helfen, indem man aus den Molekülen des LM und $i-1$ gelöster Komponenten Gebilde konstruiert, die nach Größe und Gestalt denen der i -ten Komponente gleichen und daher mit ihnen vertauscht werden können. Wir nennen sie virtuelle Moleküle; ihre Zahl sei Λ_i für die i -te Komponente. Dann wird die Zahl der Standard-Konfigurationen

$$Q = \prod_i \frac{(N_{1i} + \Lambda_i)! N_2!}{\Lambda_i!}. \quad (13)$$

Die Funktionen Λ_i hängen von der Größe, Gestalt, Beweglichkeit und Konzentration aller Komponenten ab. Nach ihrer Definition sind sie gleich der Zahl der Anordnungsmöglichkeiten für ein Molekül der i -ten Komponente im Gitter der Lösung, vermindert um diejenigen, die ganz oder teilweise auf Gitterpunkte fallen, die bereits von Molekülen der i gelösten Komponenten besetzt sind (soweit diese nicht selbst den Teil eines virtuellen Moleküls bilden). Um die virtuellen Moleküle abzählen zu können, müssen wir übereinkommen, daß sie jeweils von einem Gitterpunkt aus nach einer festgelegten Vorschrift konstruiert werden. Die Zahl der sich dabei ergebenden Möglichkeiten sei $f(z)_i$ (Guggenheim²³ bezeichnet diese Größe mit q_i). Die durch Anwesenheit reel-

¹⁹ A. R. Miller, Proc. Cambridge philos. Soc. **38**, 109 [1942].

²⁰ A. R. Miller, Proc. Cambridge philos. Soc. **39**, 54 [1943].

²¹ A. Münster, Kolloid-Z. **105**, 1 [1943].

²² A. Münster, Z. Naturforschg. **1**, 311 [1946].

²³ E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **183**, 203 [1944].

¹³ P. J. Flory, J. chem. Physics **10**, 51 [1942].

¹⁴ M. L. Huggins, J. physic. Chem. **46**, 151 [1942].

¹⁵ G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 27 [1947].

¹⁶ G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 348 [1947].

¹⁷ G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 411 [1947].

¹⁸ T. S. Chang, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **169**, 512 [1939].

ler Moleküle ausfallenden virtuellen Moleküle können wir einteilen in solche, bei denen der Ausgangs-Gitterpunkt, und in solche, bei denen einer der darauf folgenden Gitterpunkte besetzt ist. Der letztere Anteil bedeutet, daß in der Umgebung eines reellen gelösten Moleküls (sofern dieses mehrere Gitterpunkte besetzt) ein Gebiet existiert, in welchem sich andere gelöste Moleküle überhaupt nicht oder nur mit bestimmten Orientierungen aufhalten können. Wir bezeichnen diese Tatsache als Störungseffekt^{16, 22}. Für verdünnte Lösungen von Fadenmolekülen überwiegt er den ersten Anteil bei weitem. Nach dem Vorstehenden können wir für A_i ansetzen

$$A_i = (N_2 + \sum_{i'} n_{i'} N_{1i'}) f(z)_i - \left[\sum_{i'} n_{i'} q_{i'} N_{1i'} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{i'} \alpha_{ii'} (N_{11}, \dots, N_{1i}, N_2) n_{i'} N_{1i'} \right] f(z)_i. \quad (14)$$

Hier ist n_i die Zahl der Gitterpunkte, die ein Molekül der i -ten Komponente besetzt, $q_{i'}$ ein Reduktionsfaktor, der die Tatsache berücksichtigt, daß auch Moleküle der $i-1$ übrigen gelösten Komponenten Teile virtueller Moleküle sein können. Für streng reguläre Lösungen (s. II b) ist $q_{i'} = 0$ ²⁴; bei verdünnten Lösungen hochpolymerer Fadenmoleküle kann man mit $q_{i'} = 1$ rechnen²². $\alpha_{ii'}(N_{11}, \dots, N_{1i}, N_2)$ ist eine Funktion der Molekülzahlen sämtlicher Komponenten, die durch die Größe, Gestalt und Beweglichkeit der gelösten Moleküle bestimmt wird. Für sehr verdünnte Lösungen nimmt sie einen Grenzwert an, den wir früher²² als Störungsparameter bezeichnet haben. Derselbe werde im folgenden einfach mit $\alpha_{ii'}$ bezeichnet. Für die weitere Rechnung ist es zweckmäßig, noch zwei Größen zu definieren, den virtuellen Molenbruch der Komponente i

$$\gamma_i = \frac{N_{1i}}{N_{1i} + A_i} \quad (15)$$

und eine Größe

$$x_{1i} = \frac{N_{1i}}{N_2 + \sum_i n_i N_{1i}}. \quad (16)$$

Für die streng reguläre Lösung gehen beide in den gewöhnlichen Molenbruch über.

²⁴ Nur für die Komponente i , auf die sich A_i bezieht, ist stets $q_i = 1$.

c) Allgemeine Formulierung der Verteilungsfunktion

Die Integrale der Gl. (12) lassen sich allgemein in der Weise berechnen, daß für jede Standard-Konfiguration über die zwischenmolekularen Schwingungen integriert und dann über alle Standard-Konfigurationen summiert wird. Das zweite Integral kann dann geschrieben werden

$$\int_{(\tau_s)} \dots \int \{ \exp [-(E_{s_0} + \Delta E_s)/kT] \\ - \exp (-\Delta E_0/kT) \} d\tau \\ = \sum_{(\tau_s)} [\exp (-E_{s_0}/kT) f \dots f \exp (-\Delta E_s/kT) d\sigma \\ - f \dots f \exp (-\Delta E_0/kT) d\sigma], \quad (17)$$

wo $d\sigma$ das Volumenelement des „Schwingungsraumes“ einer Standard-Konfiguration bezeichnet. Wir nehmen an, daß sich die Verteilungsfunktion der zwischenmolekularen Schwingungen für jede Standard-Konfiguration in $N_2 + \sum_i n_i N_{1i}$ Faktoren Γ separieren läßt. Für jede Standard-Konfiguration der Energie E_0 können wir alle Γ als gleich ansehen; diese Größen mögen mit Γ_1 bezeichnet werden. Im Gebiet τ_s ist ein Teil der Faktoren $\Gamma \neq \Gamma_1$. Die Zahl derselben (die für die einzelnen Standard-Konfigurationen des Gebietes τ_s verschieden ist) sei jeweils ω . Dann wird aus Gl. (12)

$$B(T) = \exp (-E_0/kT) \Gamma_1^{N_2 + \sum_i n_i N_{1i}} (Q + Z), \quad (18)$$

wo

$$Z = \sum_{(\tau_s)} [\exp (-E_{s_0}/kT) (I/\Gamma_1)^\omega - 1] \quad (19)$$

ist.

Das Gebiet τ_s umfaßt alle Standard-Konfigurationen, bei welchen „Gruppen“ gelöster Moleküle auftreten, d. h. gelöste Moleküle direkt benachbarte Gitterpunkte besetzen. Wir ordnen diese Gruppen nach Art und Zahl der darin vorkommenden Moleküle in Typen r ; es seien l_r Gruppen vom Typus r bei gegebener Standard-Konfiguration vorhanden. In einer solchen Gruppe mögen t_{ir} Moleküle der Komponente i vertreten sein. Damit geben wir der Gl. (19) die Form

$$Z = \sum g_{l_r} \sum_{v_{1r}} \dots \sum_{v_{l_r}} \dots \sum \dots \sum \\ \cdot \left\{ \exp [- \sum (\sum E_{l_r}^*)/kT] \prod_r (\Gamma_r/\Gamma_1)^{\sum m_r} - 1 \right\}. \quad (20)$$

Hier ist g_{l_r} die Zahl der Möglichkeiten, eine Konfiguration herzustellen, welche l_r Gruppen vom Typus r enthält. Es ist r -fach über alle l_r zu summieren. Die folgende Summierung geht \sum_r r -fach über alle je v Konfigurationen der einzelnen Gruppen. Das Summenzeichen in der runden Klammer erstreckt sich über die l_r -Gruppen vom Typus r , das vor der runden Klammer über alle r . $E_{l_r}^*$ ist die Energie der l_r -ten Gruppe vom Typus r , m_r die Zahl der Faktoren $\Gamma_r \neq \Gamma_1$ für eine Gruppe vom Typus r . Die Größen g_{l_r} sind in Wirklichkeit Mittelwerte über die je v Konfigurationen der Gruppen. Ihre Einführung stellt das erste Näherungsprinzip der Theorie dar.

g_r läßt sich in zwei Faktoren zerlegen: die Zahl der Herstellungsmöglichkeiten für l_r Gruppen vom Typus r aus $\sum_i N_{1i}$ Molekülen und den „Lösungsfaktor“, welcher die zugehörigen Konfigurationen der Gesamtlösung angibt. Der erste Faktor ist

$$\frac{\prod_i N_{1i}!}{\prod_i (N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r)! \prod_r l_r! \prod_r \sigma_r^{l_r}},$$

wenn Φ_r die „lokale Verteilungsfunktion“ einer Gruppe vom Typus r bezeichnet. Der allgemeine Ausdruck für die Funktion Z lautet somit

$$Z = \sum \left\{ \prod_i \frac{(N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r + \Lambda'_i)!}{\Lambda'_i!} \prod_r \frac{(l_r + \Lambda'_r)!}{\Lambda'_r!} N_2! \frac{\prod_i N_{1i}!}{\prod_i (N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r)! \prod_r l_r! \prod_r \sigma_r^{l_r}} \prod_r \Phi_r^{l_r} \right\}. \quad (22)$$

Wir betrachten zunächst den Lösungsfaktor. Auf Grund der Voraussetzung sind die Fakultätenausdrücke stets große Zahlen. Wir können daher die Stirlingsche Formel anwenden und erhalten für den Faktor:

$$\prod_i \exp \left\{ (N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r) \ln (N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r + \Lambda'_i) + \Lambda'_i \ln [(N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r + \Lambda'_i) / \Lambda'_i] - (N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r) \right\} \\ \cdot \prod_r \exp \left\{ l_r \ln (l_r + \Lambda'_r) + \Lambda'_r \ln [(l_r + \Lambda'_r) / \Lambda'_r] - l_r \right\} \exp \{ N_2 \ln N_2 - N_2 \}.$$

Dieser Ausdruck ist nicht ohne weiteres verwendbar. Mit seiner Umformung führen wir das zweite Näherungsprinzip ein. Es besteht im wesentlichen darin, daß wir bei der Abzählung der Konfigurationen für gegebene l_r die Bedingung konstanter l_r nur für die Zahl der statistischen Individuen, aber nicht für den Störungseffekt berücksichtigen. Die analytischen Bedingungen dafür lauten

$$\ln \frac{N_{1i} + \Lambda_i}{N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r + \Lambda'_i} \ll \ln (N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r + \Lambda'_i), \quad (23)$$

wo σ_r die Symmetriezahl einer Gruppe vom Typus r ist. Der Lösungsfaktor lautet, wenn wir die Gruppen als eigene Moleküllarten einführen und berücksichtigen, daß ihre Zahl bei allen Vertauschungen konstant gehalten werden muß,

$$\prod_i \frac{(N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r + \Lambda'_i)!}{\Lambda'_i!} \prod_r \frac{(l_r + \Lambda'_r)!}{\Lambda'_r!} N_2!$$

Der Strich an den Λ' bedeutet, daß diese für konstante l_r zu bestimmen sind, d. h. die den reellen Molekülen benachbarten Gitterpunkte dürfen bei den Vertauschungen nicht besetzt werden. Bei der Summierung über den Klammerausdruck der Gl. (20) ist zu beachten, daß bei gegebenen l_r nur solche Konfigurationen berücksichtigt werden, für welche sämtliche $E_{l_r}^* \neq 0$ sind, damit keine mehrfachen Zählungen auftreten. Man erhält dann für den ganzen Faktor

$$\prod_r \left\{ \sum_{v_r} [\exp (-E_r^*/kT) (I_r / I_1)^{m_r} - 1] \right\}^{l_r} \equiv \prod_r \Phi_r^{l_r}, \quad (21)$$

$$\frac{(N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r)^2}{\Lambda'_i} - \frac{N_{1i}^2}{\Lambda_i} \ll N_2 (\ln N_2 - 1), \quad (24)$$

$$\frac{l_r}{\Lambda'_r} \ll 1. \quad (25)$$

Für verdünnte Lösungen ist die Gültigkeit dieser Beziehungen ohne weiteres ersichtlich. Um die Verhältnisse bei höheren Konzentrationen zu überblicken, schreiben wir zunächst den expliziten Ausdruck für Λ'_i an. Er lautet, wenn q_i die mittlere Zahl der freien (d. h. von LM-Molekülen besetzten) Gitternachbarn eines Moleküls der Komponente i für ge-

gebene l_r ist und über die Konfigurationen der Gruppen gemittelt wird,

$$\Lambda'_i = (N_2 + \sum_i n_i N_{1i}) f(z)_i - \left[\sum_i (n_i + q_i) q'_i N_{1i} + \frac{1}{2} \sum_i \alpha'_{ir} (N_{11} - \sum_r t_{1r} l_r, \dots, N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r, N_2, l_r) \cdot n_i (N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r) + \frac{1}{2} \sum_r \alpha'_{ir} (N_{11} - \sum_r t_{1r} l_r, \dots, N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r, N_2, l_r) n_r l_r \right] f(z)_i, \quad (26)$$

wo die q' und $\alpha'(\dots)$ für konstante l_r bestimmt sind. Man sieht sofort, daß für große kompakte Moleküle $n_i \gg q_i$ und $\alpha'_{ir}(\dots) \approx \alpha_{ir}(\dots)$ ist. Schließlich ist bei höheren Konzentrationen $\alpha'_{ir}(\dots) \approx \sum_r \alpha'_{ir} t_{ir}$, so daß man unbedenklich (23) als erfüllt ansehen kann. Bei Fadenmolekülen liegen die Verhältnisse insofern ungünstiger, als hier in verdünnter Lösung $q_i > n_i$ ist. Da jedoch mit wachsender Konzentration im Mittel l_r und t_{ir} wachsen, nimmt q_i im Mittel ab. Hier gilt ferner

$$\alpha_{ir}(\dots) < \alpha'_{ir}(\dots) < (z-2) \alpha_{ir}(\dots),$$

andererseits aber

$$\alpha'_{ir}(\dots) < \sum_r \alpha'_{ir}(\dots) t_{ir},$$

so daß eine wenigstens teilweise Kompensation stattfindet. Schließlich ist zu beachten, daß, wie demnächst gezeigt wird, die $\alpha(\dots)$ mit wachsender Konzentration stark abnehmen. Die Verwendung von (23) erscheint daher auch für diesen Fall gerechtfertigt. Bei

einem Gemisch von Monomeren verschwinden alle $\alpha_{ir}(\dots)$, die $\alpha'_{ir}(\dots)$ und $\alpha'_{ir}(\dots)$ sind relativ klein, ferner ist $n_i = 1$ und in verdünnten Lösungen $q_i = z$. In konzentrierteren Lösungen nimmt dieser Wert wieder stark ab, so daß man mit (23) rechnen kann. (24) beruht auf einer mit dem quadratischen Glied abbrechenden Reihenentwicklung des zweiten Logarithmus (das lineare Glied verschwindet wegen des folgenden Summanden). Bei Hochpolymeren unterliegt dieses Verfahren und die Gültigkeit von (24) keinen Bedenken, da hier in dem betrachteten Konzentrationsbereich stets $N_{1i} \ll N_2$ ist. Bei Monomeren gilt dies, wenn man $N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r \ll N_{1i}$ voraussetzen

kann, was bei höheren Konzentrationen für die Mehrzahl der Konfigurationen zutrifft. Die Gültigkeit von (25) beruht darauf, daß notwendig $l_r \ll N_{1i}$ ist.

Es kann somit gesagt werden, daß die Gültigkeit der obigen Voraussetzungen über den Bereich der verdünnten Lösung hinausgeht. Eine allgemeine Grenze dafür kann jedoch naturgemäß nicht angegeben werden. Diese Frage kann nur für den konkreten Einzelfall entschieden werden.

Auf Grund der Voraussetzungen (23), (24), (25) können wir für den Lösungsfaktor schreiben

$$\exp \left\{ \sum_i N_{1i} \ln (N_{1i} + \Lambda_i) + \sum_i \Lambda_i \ln [(N_{1i} + \Lambda_i) / \Lambda_i] + N_2 \ln N_2 - \sum_i N_{1i} - N_2 \right\} \prod_i (N_{1i} + \Lambda_i)^{-\sum_r t_{ir} l_r} \prod_r \Lambda_r^{l_r}.$$

Damit wird

$$Z = \exp \left\{ \sum_i N_{1i} \ln (N_{1i} + \Lambda_i) + \sum_i \Lambda_i \ln [(N_{1i} + \Lambda_i) / \Lambda_i] + N_2 \ln N_2 - \sum_i N_{1i} - N_2 \right\} \sum \frac{\prod_i N_{1i}! \prod_r z_r^{l_r}}{\prod_i (N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r)! \prod_r l_r! N_0^{\sum_r (\sum_i t_{ir} - 1) l_r}}. \quad (27)$$

Hier ist in jedem Summanden unter dem Summenzeichen wenigstens ein $l_r \neq 0$ und

$$z_r = \frac{N_0^{\sum_i t_{ir} - 1} \Lambda_r'}{\sigma_r \prod_i (N_{1i} + \Lambda_i)^{t_{ir}}} \Phi_r. \quad (28)$$

N_0 ist eine willkürliche Konstante der Größenordnung N_2 , für welche wir die Loschmidtsche Zahl setzen können. Führen wir Gl. (28) und die mit Benutzung der Stirlingschen Formel umgeformte Gl. (13) in Gl. (18) ein, so folgt

$$B(T) = \exp(-E_0/kT) \Gamma_1^{N_2 + \sum_i n_i N_{1i}} \exp \left\{ \sum_i N_{1i} \ln(N_{1i} + \Lambda_i) + \sum_i \Lambda_i \ln[(N_{1i} + \Lambda_i)/\Lambda_i] \right. \\ \left. + N_2 \ln N_2 - \sum_i N_{1i} - N_2 \right\} \sum \frac{\prod_i N_{1i}! \prod_r \kappa_r^{l_r}}{\prod_i (N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r)! \prod_r l_r! N_0^{\sum_r (\sum_i t_{ir} - 1) l_r}}. \quad (29)$$

Dabei sind jetzt im ersten Summanden alle $l_r = 0$. Wir setzen nun

$$\sum \frac{\prod_i N_{1i}! \prod_r \kappa_r^{l_r}}{\prod_i (N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r)! \prod_r l_r! N_0^{\sum_r (\sum_i t_{ir} - 1) l_r}} = \exp(N_0 g) \quad (30)$$

und erhalten als allgemeinen Ausdruck für die Verteilungsfunktion der potentiellen Energie des Gesamtsystems

$$B(T) = \exp(-E_0/kT) \Gamma_1^{N_2 + \sum_i n_i N_{1i}} \exp \left\{ \sum_i N_{1i} \ln(N_{1i} + \Lambda_i) + \sum_i \Lambda_i \ln[(N_{1i} + \Lambda_i)/\Lambda_i] \right. \\ \left. + N_2 \ln N_2 - \sum_i N_{1i} - N_2 \right\} \exp(N_0 g). \quad (31)$$

d) Die Ermittlung der Funktion g

Um einen analytischen Ausdruck für die Funktion g zu finden, bedienen wir uns einer Methode, die von Ursell²⁵ in die Gastheorie eingeführt wurde und die wir für beliebig viele Komponenten verallgemeinern²⁶. Die Benutzung dieser Methode stellt das dritte Näherungsprinzip unserer Rechnung dar.

Wir führen zunächst für jedes N_{1i} eine Hilfsvariable y_i ein und schreiben die Summe der Gl. (30)

$$F(\kappa_r, y_i) \quad (32) \\ = \sum \frac{\prod_i (y_i N_0)^{N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r} \prod_r (\kappa_r N_0)^{l_r} \prod_i (N_{1i}!) N_0^{-\sum_i N_{1i}}}{\prod_i (N_{1i} - \sum_r t_{ir} l_r)! \prod_r l_r!}.$$

Aus Gl. (33) und (34) erhält man

$$\frac{1}{N_0} \frac{\partial F}{\partial \kappa_r} = \exp(-\sum_i t_{ir} z_i) \prod_i \left(\frac{1}{N_0} \frac{\partial}{\partial z_i} - \frac{t_{ir} - 1}{N_0} \right) \dots \left(\frac{1}{N_0} \frac{\partial}{\partial z_i} - \frac{1}{N_0} \right) \frac{1}{N_0} \frac{\partial}{\partial z_i} F. \quad (37)$$

Aus Gl. (36) und (37) folgt

$$\frac{1}{N_0} \frac{\partial F}{\partial \kappa_r} = \exp(-\sum_i t_{ir} z_i) \prod_i \left(\frac{N_{1i}}{N_0} - \frac{t_{ir} - 1}{N_0} - \frac{\delta_i}{N_0} \right) \dots \left(\frac{N_{1i}}{N_0} - \frac{1}{N_0} - \frac{\delta_i}{N_0} \right) \left(\frac{N_{1i}}{N_0} - \frac{\delta_i}{N_0} \right) F. \quad (38)$$

Setzen wir jetzt alle $y_i = 1$ bzw. alle $z_i = 0$ und benützen Gl. (30), so wird

$$\frac{\partial g}{\partial \kappa_r} = \prod_i \left(\frac{N_{1i}}{N_0} - \frac{t_{ir} - 1}{N_0} - \delta_i g - \frac{\delta_i}{N_0} \right) \dots \left(\frac{N_{1i}}{N_0} - \frac{1}{N_0} - \delta_i g - \frac{\delta_i}{N_0} \right) \left(\frac{N_{1i}}{N_0} - \delta_i g \right), \quad (39)$$

²⁵ H. D. Ursell, Proc. Cambridge philos. Soc. **23**, 685 [1927].

²⁶ Für zwei Komponenten findet sich die Rechnung bei Ursell²⁵.

Wir suchen die Werte dieser Funktion für alle $y_i = 1$. Es ist zunächst

$$\frac{1}{N_0} \frac{\partial F}{\partial \kappa_r} = \prod_i \left(\frac{1}{N_0} \frac{\partial}{\partial y_i} \right)^{t_{ir}} F. \quad (33)$$

Wir setzen

$$y_i = \exp z_i \quad (34)$$

und führen den Operator

$$\delta_i = \sum_r t_{ir} \kappa_r \frac{\partial}{\partial \kappa_r} \quad (35)$$

ein. Dann ist

$$\left(\frac{\partial}{\partial z_i} + \delta_i \right)^k F = N_{1i}^k F. \quad (36)$$

wo die δ_i auf alle rechts von ihnen stehenden Funktionen wirken. Wir vernachlässigen jetzt die Summanden $(t_{ir}-1)/N_0$ usw. und δ_i/N_0 . Dann folgt

$$\frac{\partial g}{\partial x_r} = \prod_i \left(\frac{N_{1i}}{N_0} - \delta_i g \right)^{t_{ir}}. \quad (40)$$

Wir definieren jetzt eine neue Größe

$$h_i = \frac{N_{1i}}{N_0} - \delta_i g. \quad (41)$$

Dann ist nach Gl. (35) und (40)

$$h_i = \frac{N_{1i}}{N_0} - \sum_r t_{ir} x_r \prod_i h_i^{t_{ir}}, \quad (42)$$

und wir erhalten

$$\frac{\partial g}{\partial x_r} = \prod_i h_i^{t_{ir}}. \quad (43)$$

Diese partiellen Differentialgleichungen sind unter der Voraussetzung (42) für die Randbedingung $g=0$, $x_r=0$ zu lösen. Die Randbedingung formuliert die bereits früher²⁷ in der thermodynamischen Theorie der Solvation benutzte Tatsache, daß für $T \rightarrow \infty$ die Solvation verschwindet. Die Lösung wird in der Weise durchgeführt, daß man zunächst aus Gl. (42) die h_i in sukzessiver Näherung als Reihe berechnet und jeweils diese Werte in die Gl. (44) einsetzt. Damit ist gezeigt, daß die Darstellung Gl. (30) mit beliebiger Näherung möglich ist.

e) Der Gültigkeitsbereich der Theorie

Da nach den Ergebnissen des vorhergehenden Abschnittes die hier entwickelte Methode das betrachtete Problem nicht in geschlossener Form, sondern als eine nach Potenzen der Konzentration fortschreitende Reihenentwicklung löst, ist es zweckmäßig, hier kurz die Frage nach dem Gültigkeitsbereich der Theorie zu erörtern. Soweit es sich dabei um die Benutzung des Gittermodells handelt, ist dieses Problem kürzlich von Orr⁸ diskutiert worden; wir wollen daher an dieser Stelle nicht darauf eingehen, sondern uns auf die Frage beschränken, für welchen Konzentrationsbereich die Theorie anwendbar ist und wieweit

man das beschriebene Näherungsverfahren fortzusetzen hat.

Am Anfang wurde festgesetzt, daß die als LM bezeichnete Komponente zu mehr als 50 % der Gesamtmasse vorhanden sein soll. In Ic haben wir diese Voraussetzung zur Rechtfertigung einiger wesentlicher Vereinfachungen benutzt. Trotzdem sind die Gründe dieser Beschränkung primär nicht mathematischer, sondern physikalischer Natur. Die Grundlagen der hier benutzten Betrachtungsweise, die Wahl der unendlich verdünnten Lösung als Normalzustand und die Abzählung der Gruppen gelöster Moleküle, haben nur dann einen Sinn, wenn das LM eindeutig definiert ist, was durch die obige Festsetzung erreicht wird. Allerdings kann man bei streng regulären Lösungen leicht die Funktionen für den gesamten Konzentrationsbereich ermitteln, indem man die Rolle des LM und der gelösten Substanz vertauscht und einmal etwa die Lösung von A in B, dann die von B in A betrachtet und evtl. im mittleren Gebiet interpoliert, wie dies in anderem Zusammenhang schon Fowler und Rushbrooke¹¹ getan haben.

In der erwähnten Beschränkung liegt zweifellos ein Nachteil der hier entwickelten Methode gegenüber dem quasichemischen und dem Betheschen Verfahren. Andererseits können nach dieser Methode Systeme behandelt werden, bei denen die beiden anderen völlig versagen. Dies gilt nicht nur hinsichtlich der zwischenmolekularen Kräfte, sondern auch im Hinblick auf die Molekülgestalt und die Zahl der Komponenten.

Wie weit man das Näherungsverfahren von II d fortsetzen muß, um einen vorgegebenen Konzentrationsbereich zu erfassen, kann (ebenso wie die Frage, ob die beiden ersten Näherungsprinzipien hier noch gültig sind) nur für den einzelnen Fall entschieden werden; es hängt im wesentlichen von dem Charakter der lokalen Verteilungsfunktionen Φ_r ab. Wir wollen im folgenden die Formeln bis zur II. Näherung entwickeln, um die Methode und ihre Anwendung auf konkrete Fälle zu veranschaulichen.

f) Entwicklung bis zur II. Näherung

Wir haben Zweier- und Dreiergruppen zu betrachten. Die zugehörigen x_r unterscheiden wir durch die Indizes i , i' , i'' , je nachdem, ob gleiche oder verschiedene Moleküle die Gruppe bilden. Für die Auswertung der Größen x_r benötigen wir

²⁷ A. Münster, Z. Naturforschg. 2a, 284 [1947].

noch die Symmetriezahlen σ_r jeder Gruppe, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Aus Gl. (42) ergibt sich zunächst für h_i als erste Näherung

$$h_i = N_{1i}/N_0, \quad (44)$$

als zweite

$$h_i = N_{1i}/N_0 (1 - 2 \kappa_{ii} N_{1i}/N_0 - \sum_{i'} \kappa_{ii'} N_{1i'}/N_0), \quad (44a)$$

wo die Summe über alle i mit Ausnahme desjenigen, auf das sich h_i bezieht, zu erstrecken ist. Für

Gruppe	σ_r
ii	2
ii'	1
iii	6
iii'	2
iii''	1

Tab. 1. Symmetriezahlen.

die I. Näherung lautet die Gl. (43)

$$\frac{\partial g}{\partial \kappa_{ii}} = (N_{1i}/N_0)^2, \quad \frac{\partial g}{\partial \kappa_{ii'}} = N_{1i} N_{1i'}/N_0^2. \quad (45)$$

In II. Näherung haben wir das System

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial \kappa_{ii}} &= (N_{1i}/N_0)^2 (1 - 2 \kappa_{ii} N_{1i}/N_0 - \sum_{i'} \kappa_{ii'} N_{1i'}/N_0)^2, \\ \frac{\partial g}{\partial \kappa_{ii'}} &= (N_{1i} N_{1i'}/N_0^2) (1 - 2 \kappa_{ii} N_{1i}/N_0 - \sum_{i'} \kappa_{ii'} N_{1i'}/N_0) (1 - 2 \kappa_{i'i'} N_{1i'}/N_0 - \sum_i \kappa_{i'i} N_{1i}/N_0), \\ \frac{\partial g}{\partial \kappa_{iii}} &= (N_{1i}/N_0)^3 (1 - 2 \kappa_{ii} N_{1i}/N_0 - \sum_{i'} \kappa_{ii'} N_{1i'}/N_0)^3, \\ \frac{\partial g}{\partial \kappa_{iii'}} &= (N_{1i}/N_0)^2 (N_{1i'}/N_0) (1 - 2 \kappa_{ii} N_{1i}/N_0 - \sum_{i'} \kappa_{ii'} N_{1i'}/N_0)^2 (1 - 2 \kappa_{i'i'} N_{1i'}/N_0 - \sum_i \kappa_{i'i} N_{1i}/N_0), \\ \frac{\partial g}{\partial \kappa_{iii''}} &= (N_{1i} N_{1i'} N_{1i''}/N_0^3) (1 - 2 \kappa_{ii} N_{1i}/N_0 - \sum_{i'} \kappa_{ii'} N_{1i'}/N_0) (1 - 2 \kappa_{i'i'} N_{1i'}/N_0 - \sum_i \kappa_{i'i} N_{1i}/N_0) \\ &\quad (1 - 2 \kappa_{i''i''} N_{1i''}/N_0 - \sum_i \kappa_{i''i} N_{1i}/N_0). \end{aligned} \quad (45a)$$

Bei der Integration ist zu beachten, daß jeweils das Glied mit $x_i \dots$ die höchste Potenz von N_{1i}/N_0 festlegt, die berücksichtigt werden darf. Alle höheren sind für die betreffende Näherung physikalisch sinnlos und entfallen. Die Lösung des Systems (45a) lautet dann

$$\begin{aligned} g &= \sum_i \kappa_{ii} (N_{1i}/N_0)^2 + \sum_i \sum_{i'} \kappa_{ii'} N_{1i} N_{1i'}/N_0^2 + \sum_i (N_{1i}/N_0)^3 (\kappa_{iii} - 2 \kappa_{ii}^2) \\ &\quad + \sum_i \sum_{i'} (N_{1i}^2 N_{1i'}/N_0^3) \left(\kappa_{iii'} - 2 \kappa_{ii} \kappa_{ii'} - \frac{1}{2} \kappa_{ii'}^2 \right) + \sum_i \sum_{i'} \sum_{i''} (N_{1i} N_{1i'} N_{1i''}/N_0^3) (\kappa_{iii''} - \kappa_{ii'} \kappa_{i'i''}). \end{aligned} \quad (46)$$

Aus Gl. (30) und (46) folgt mit Benutzung von Gl. (15) und (28), wenn wir in dieser Näherung $\Lambda_{i'}/(N_{1i} + \Lambda_i) \approx 1$ setzen

$$\begin{aligned} \ln B(T) &= -E_0/kT + (N_2 + \sum_i n_i N_{1i}) \ln I_1 + \sum_i N_{1i} \ln (N_{1i} + \Lambda_i) + \sum_i \Lambda_i \ln [(N_{1i} + \Lambda_i)/\Lambda_i] \\ &\quad + N_2 \ln N_2 - \sum_i N_{1i} - N_2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} N_{1i} \gamma_{i'} \Phi_{ii'} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_{i'} \sum_{i''} N_{1i} \gamma_{i'} \gamma_{i''} \Phi_{ii'i''} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} \sum_{i''} N_{1i} \gamma_{i'} \gamma_{i''} \Phi_{ii'} \Phi_{i'i''}, \end{aligned} \quad (47)$$

wo jetzt die Summierung über alle Werte von i, i', i'' (einschließlich $i = i'$ usw.) geht und $\Phi_{ii'}$ auch den Fall Φ_{ii} einschließt usw. Diese Form gibt noch nicht die reine Potenzreihendarstellung der Solva-

tation²⁸. Um sie zu erhalten, ist es notwendig, auch die γ_i noch zu entwickeln. Dabei haben wir konsequenterweise nur die Störung 1. Ordnung zu berücksichtigen. Aus Gl. (14) und (15) folgt dann (wenn $\sum_{i'} n_{i'} q_{i'} N_{1i'}$ gegen $\frac{1}{2} \sum_{i'} \alpha_{ii'} n_{i'} N_{1i'}$ vernachlässigt wird²⁹)

$$\gamma_{i'} = \frac{1}{f(z)_{i'}} \frac{N_{1i'}}{N_2 + \sum_i n_i N_{1i}} \left(1 + \frac{1}{2} \sum_{i''} \alpha_{i'i''} n_{i''} \frac{N_{1i''}}{N_2 + \sum_i n_i N_{1i}} \right), \quad (48)$$

und wir erhalten, wenn wir den athermischen Anteil von $\ln B(T)$ zur Abkürzung mit $\ln B(T)_{\text{ath}}$ bezeichnen,

$$\begin{aligned} \ln B(T) = \ln B(T)_{\text{ath}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} \frac{N_{1i} N_{1i'}}{f(z)_{i'} (N_2 + \sum_i n_i N_{1i})} \Phi_{ii'} + \frac{1}{4} \sum_i \sum_{i'} \sum_{i''} \frac{\alpha_{i'i''} n_{i''} N_{1i} N_{1i'} N_{1i''}}{f(z)_{i'} (N_2 + \sum_i n_i N_{1i})^2} \Phi_{ii'} \\ + \frac{1}{6} \sum_i \sum_{i'} \sum_{i''} \frac{N_{1i} N_{1i'} N_{1i''}}{f(z)_{i'} f(z)_{i''} (N_2 + \sum_i n_i N_{1i})^2} \Phi_{ii'} \Phi_{i'i''} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} \sum_{i''} \frac{N_{1i} N_{1i'} N_{1i''}}{f(z)_{i'} f(z)_{i''} (N_2 + \sum_i n_i N_{1i})^2} \Phi_{ii'} \Phi_{i'i''}. \end{aligned} \quad (49)$$

II. Übergang zur Thermodynamik. Einige Spezialfälle

a) Ableitung der thermodynamischen Formeln

Aus Gl. (49) erhält man die Helmholtzsche freie Energie mittels der Gleichung

$$A_L^0 = -kT \left[\sum_i N_{1i} \left(\ln \frac{G_{1i}}{N_{1i}} + 1 \right) + N_2 \left(\ln \frac{G_2}{N_2} + 1 \right) + \ln B(T) \right] \quad (50)$$

und das thermodynamische Potential der Lösung aus

$$F_L = A_L^0 + V_0 p \left(1 - \frac{1}{2} z p \right) \quad (51)$$

(V_0 = Volumen des Systems, wie A_L^0 auf den Druck $p \approx 0$ bezogen, z = Kompressibilität). Alles weitere ergibt sich durch rein thermodynamische Rechnung.

b) Streng reguläre binäre Lösung

Wir betrachten eine Mischung zweier Substanzen, deren Moleküle kugelförmig und von gleicher Größe seien. Das Potential der zwischenmolekularen Kräfte sei für beide kugelsymmetrisch, so daß die Energie in Paaren additiv ist.

Hier hat $B(T)_{\text{ath}}$ den Wert der idealen Lösung, es ist $\alpha_i = 0$, $n_i = 1$ und $f(z)_i = 1$. Bezeichnet ϵ_2 die Wechselwirkungsenergie eines Paares (bezogen auf E_0), so ist die lokale Verteilungsfunktion der Zweiergruppen

$$\Phi_2 = z [\exp(-\epsilon_2/kT) I_2/I_1 - 1]. \quad (52)$$

Setzen wir noch voraus, daß die nächsten Nachbarn eines Gitterpunktes nicht selbst nächste Nachbarn sind, so gilt ferner für die Dreiergruppen

$$\Phi_3 = 2z(z-1) [\exp(-2\epsilon_2/kT) (I_2/I_1)^2 - 1]. \quad (52a)$$

Damit wird, wenn wir $E_0 = \frac{z}{2} (N_1 \epsilon_{11} + N_2 \epsilon_{22})$ und $\Gamma_1^{N_1+N_2} = v_1^{N_1} v_2^{N_2}$ setzen,

²⁸ Die athermischen Glieder werden zweckmäßig erst in den thermodynamischen Formeln entwickelt.
²⁹ Bei hochpolymeren Kugelmolekülen ist dies nicht zulässig.

$$\begin{aligned}
F_L = k T \left\{ N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} - N_1 \ln G_1 v_1 - N_2 \ln G_2 v_2 \right. \\
+ \frac{z}{2} \frac{N_1 \varepsilon_{11} + N_2 \varepsilon_{22}}{k T} - \frac{z}{2} \frac{N_1^2}{N_1 + N_2} [\exp(-\varepsilon_2/k T) \Gamma_2/\Gamma_1 - 1] \\
- \frac{z}{3} (z-1) \frac{N_1^3}{(N_1 + N_2)^2} [\exp(-2 \varepsilon_2/k T) (\Gamma_2/\Gamma_1)^2 - 1] \\
\left. + \frac{z^2}{2} \frac{N_1^3}{(N_1 + N_2)^2} [\exp(-2 \varepsilon_2/k T) (\Gamma_2/\Gamma_1)^2 - 2 \exp(-\varepsilon_2/k T) \Gamma_2/\Gamma_1 + 1] \right\}. \quad (53)
\end{aligned}$$

Dabei haben wir der Einfachheit halber $A_L^0 = F_L$ gesetzt, da das Druckglied hier ohne Interesse und auch praktisch meistens ohne Bedeutung ist. Aus (53) folgt für die freie Energie der Verdünnung mit Gl. (16) und $\varepsilon_2/k = E_2/R$

$$\begin{aligned}
\Delta \mu_2 = R T \left\{ \ln(1 - x_1) + x_1^2 \frac{z}{2} [\exp(-E_2/RT) \Gamma_2/\Gamma_1 - 1] + x_1^3 \frac{z}{3} (z-1) \right. \\
\left. \cdot [\exp(-2 E_2/RT) (\Gamma_2/\Gamma_1)^2 - 1] - x_1^3 \frac{z^2}{2} [\exp(-2 E_2/RT) (\Gamma_2/\Gamma_1)^2 - 2 \exp(-E_2/RT) \Gamma_2/\Gamma_1 + 1] \right\} \quad (54)
\end{aligned}$$

und hieraus für die Verdünnungswärme

$$\begin{aligned}
\Delta H_2 = - \frac{z}{2} E_2 \exp(-E_2/RT) (\Gamma_2/\Gamma_1) x_1^2 \\
- \left\{ \left[\frac{2}{3} z(z-1) - z^2 \right] E_2 \exp(-2 E_2/RT) (\Gamma_2/\Gamma_1)^2 + z^2 E_2 \exp(-E_2/RT) \Gamma_2/\Gamma_1 \right\} x_1^3. \quad (55)
\end{aligned}$$

Wenn $E_2 \ll k T$ ist, können wir die Exponentialfunktionen bis zum kubischen Glied entwickeln und erhalten dann, wenn wir noch $\Gamma_2 \approx \Gamma_1$ setzen,

$$\begin{aligned}
\Delta H_2 = - \frac{z}{2} E_2 \left[1 - E_2/RT + \frac{1}{2} (E_2/RT)^2 - \frac{1}{6} (E_2/RT)^3 \right] x_1^2 - \left\{ \frac{2}{3} z(z-1) E_2 \left[1 - 2 E_2/RT \right. \right. \\
\left. \left. + 2 (E_2/RT)^2 - \frac{4}{3} (E_2/RT)^3 \right] + z^2 E_2 \left[E_2/RT - \frac{3}{2} (E_2/RT)^2 + \frac{7}{6} (E_2/RT)^3 \right] \right\} x_1^3. \quad (55 a)
\end{aligned}$$

Die Reihenentwicklung nach der Betheschen und quasichemischen Methode wurde von Orr⁶ angegeben. Sie lautet in unserer Schreibweise

$$\Delta H_2 = - \frac{z}{2} E_2 \left[1 - E_2/RT - \frac{1}{2} (E_2/RT)^3 \right] x_1^2 - \frac{z}{2} E_2 [4 E_2/RT + 6 (E_2/RT)^3] x_1^3. \quad (55 b)$$

Man sieht, daß für kleine E_2 und x_1 (I. Näherung) beide Theorien zu dem gleichen Ergebnis führen, das bereits über die Ansätze von Heitler³⁰, Hildebrand¹ und Scatchard³¹ hinausgeht, welche gewissermaßen die nullte Näherung darstellen. Bei den höheren Gliedern zeigen sich starke Unterschiede, deren physikalisch wichtigster darin besteht, daß nach Orr das Vorzeichen derselben unabhängig von dem Vorzeichen der Wechselwirkungsenergie E_2 ist. Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß in Gl. (55 a) auch die höheren Potenzen von x_1 Glieder mit E_2 enthalten, während in Gl. (55 b) das niedrigste Glied des kubischen Terms proportional E_2^2/RT ist. Dies hat zur Folge, daß für $E_2 \ll RT$ das in x_1 quadratische Glied hier bei weitem überwiegt.

Wir wollen nun an dem einfachen Beispiel der streng regulären Lösung noch kurz die Bedeutung der Funktionen Γ erläutern. Dazu wählen wir für die zwischenmolekularen Schwingungen das Ein-

³⁰ W. Heitler, Ann. Physik 80, 630 [1926].

³¹ G. Scatchard, Chem. Reviews 8, 321 [1931].

steinsche Modell der Planckschen Oszillatoren. Dann wird (h = Plancksches Wirkungsquantum, ν = Frequenz)

$$\Gamma_1 = \left[1 - \exp \left(- \frac{h \nu_1}{k T} \right) \right]^{-3} \approx \left(\frac{h \nu_1}{k T} \right)^{-3}, \quad \Gamma_2 \approx \left(\frac{h \nu_2}{k T} \right)^{-3}. \quad (56)$$

Setzen wir $\nu_2 = \nu_1 + \Delta\nu$, so haben wir in den lokalen Verteilungsfunktionen Exponenten der Form

$$\frac{E_2 + 3 k T \ln \frac{\nu_1 + \Delta\nu}{\nu_1}}{k T} \approx \frac{E_2 + 3 k T \frac{\Delta\nu}{\nu_1}}{k T}.$$

Der Ausdruck Γ_2/Γ_1 ist somit temperaturunabhängig, was wir oben schon benutzt haben. Die Bedingung für die bisher benutzte Näherung lautet

$$E_2 \gg k T \frac{\Delta\nu}{\nu_1}. \quad (57)$$

Dieses Ergebnis läßt sich auch aus der Betrachtung eines einzelnen Oszillators ableiten, wenn man E_2 als Änderung der potentiellen Energie der Ruhelage auffaßt und beachtet, daß $k T$ die mittlere statistische Energie eines Oszillators ist²⁷.

c) Monodisperse Lösung hochpolymerer Fadenmoleküle

Dieses Problem ist an anderer Stelle³² ausführlich behandelt worden. Wir können uns daher hier auf die Wiedergabe der wichtigsten Formeln beschränken. Man erhält für die freie Energie der Verdünnung

$$\begin{aligned} \Delta\mu_2 = - R T x_1 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[a_n n - \frac{1}{f(z)} \Phi_2 \right] x_1 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[2 \beta n^2 + \frac{1}{2} a_n^2 n^2 - \frac{1}{2 f(z)} a_n n \Phi_2 + \frac{2}{f(z)^2} \Phi_2^2 - \frac{2}{3 f(z)^2} \Phi_3 \right] x_1^2 \right\}, \end{aligned} \quad (58)$$

für die Verdünnungsentropie

$$\begin{aligned} \Delta s_2 = R x_1 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[a_n n - \frac{1}{f(z)} \left(\Phi_2 + T \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right) \right] x_1 + \frac{1}{2} \left[2 \beta n^2 + \frac{1}{2} a_n^2 n^2 \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2 f(z)} a_n n \left(\Phi_2 + T \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right) + \frac{2}{f(z)^2} \left(\Phi_2^2 + 2 T \Phi_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right) - \frac{2}{3 f(z)^2} \left(\Phi_3 + T \frac{\partial \Phi_3}{\partial T} \right) \right] x_1^2 \right\}, \end{aligned} \quad (59)$$

für die Verdünnungswärme

$$\Delta H_2 = - \frac{R T^2}{2 f(z)} x_1^2 \left\{ \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} + \left[\frac{1}{2} a_n n \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} - \frac{4}{f(z)} \Phi_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} + \frac{2}{3 f(z)} \frac{\partial \Phi_3}{\partial T} \right] x_1 \right\}, \quad (60)$$

wo α_n der Störungsparameter und β der Koeffizient des linearen Gliedes in der Entwicklung der „Störungsfunktion“ $\alpha(\dots)$ ist.

d) Polydisperse Lösung hochpolymerer Fadenmoleküle

In diesem Falle unterscheiden sich die gelösten Komponenten nur durch den Polymerisationsgrad n , den wir daher als Index an Stelle von i einführen. Wir definieren ferner die Verteilungsfunktion der Polymerisationsgrade durch die Gleichung

$$N_{1n} = N_1 f(n), \quad (61)$$

³² A. Münster, Kolloid-Z. (im Druck).

wo N_1 die gesamte Molekülzahl der Fadenmoleküle ist. Wir können dann die einzelnen Summanden der Gl. (49) als Funktionen der stetig veränderlichen Größen n, n', n'' auffassen und die Summen durch Integrale ersetzen. Definieren wir den mittleren Polymerisationsgrad \bar{n} durch die Gleichung

$$\bar{n} = \int_0^\infty n f(n) dn, \quad (62)$$

so nimmt Gl. (49) die Gestalt an:

$$\begin{aligned} \ln B(T) = \ln B(T)_{\text{ath}} + \frac{1}{2} \frac{N_1^2}{N_2 + \bar{n} N_1} \int_0^\infty \int_0^\infty f(n) \frac{f(n')}{f(z)_{n'}} \Phi_{nn'} dn dn' \\ + \frac{1}{4} \frac{N_1^3}{(N_2 + \bar{n} N_1)^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f(n) \alpha_{n'} \frac{f(n')}{f(z)_{n'}} n'' f(n'') \Phi_{nn'} dn dn' dn'' \\ + \frac{1}{6} \frac{N_1^3}{(N_2 + \bar{n} N_1)^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f(n) \frac{f(n')}{f(z)_{n'}} \frac{f(n'')}{f(z)_{n''}} \Phi_{nn'n''} dn dn' dn'' \\ - \frac{1}{2} \frac{N_1^3}{(N_2 + \bar{n} N_1)^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f(n) \frac{f(n')}{f(z)_{n'}} \frac{f(n'')}{f(z)_{n''}} \Phi_{nn'} \Phi_{n'n''} dn dn' dn''. \end{aligned} \quad (63)$$

Daraus folgt mit Gl. (51) für die freie Energie der Verdünnung $\left(x_1 = \frac{N_1}{N_2 + \bar{n} N_1} \right)$

$$\begin{aligned} \Delta \mu_2 = -RT \left\{ x_1 + \frac{1}{2} \left[\int_0^\infty \int_0^\infty \alpha_n n' f(n) f(n') dn dn' - \int_0^\infty \int_0^\infty f(n) \frac{f(n')}{f(z)_{n'}} \Phi_{nn'} dn dn' \right] x_1^2 \right. \\ + \frac{1}{2} \left[\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \left(2\beta + \frac{1}{2} \alpha_n \right) n' n'' f(n) f(n') f(n'') dn dn' dn'' \right. \\ - \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f(n) \alpha_{n'} \frac{f(n')}{f(z)_{n'}} n'' f(n'') \Phi_{nn'} dn dn' dn'' \\ + \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f(n) \frac{f(n')}{f(z)_{n'}} \frac{f(n'')}{f(z)_{n''}} \Phi_{nn'} \Phi_{n'n''} dn dn' dn'' \\ \left. - \frac{1}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f(n) \frac{f(n')}{f(z)_{n'}} \frac{f(n'')}{f(z)_{n''}} \Phi_{nn'n''} dn dn' dn'' \right] x_1^3 \left. \right\}. \end{aligned} \quad (64)$$

Es ergibt sich somit, daß die thermodynamischen Eigenschaften der Lösungen hochpolymerer Fadenmoleküle im allgemeinen von der Polydispersität abhängen. Die Verteilungsfunktion $f(n)$ kann in gewissen Fällen theoretisch berechnet und allgemein experimentell (aus Fraktionierungs- oder Sedimentationsversuchen) ermittelt werden. Im letzteren Falle dürfte zu ihrer analytischen Formulierung die von Jullander³³

eingeführte dreiparametrische Funktion gute Dienste leisten.

In einem Spezialfall läßt sich allerdings zeigen, daß zum mindesten die I. Näherung (der in x_1 quadratische Term von $\Delta \mu_2$) nur von dem durch Gl. (62) definierten mittleren Polymerisationsgrad, aber nicht von den Einzelheiten der Verteilung abhängt (für die athermische Lösung wurde dies schon früher nachgewiesen³⁴). Nimmt man

³³ I. Jullander, Ark. Kemi Mineral. Geol., Ser. A, **21**, Nr. 8 [1945].

³⁴ A. Münster, Z. Naturforschg. **2a**, 272 [1947].

nämlich an, daß die Fadenmoleküle starr sind und $\epsilon_2 + kT \Delta \nu / \nu_1 = \tau_2 > 0$ ist, so gilt

$$\Phi_{nn'} = (z - 2) n n' [\exp(-\eta_2/kT) - 1]. \quad (65)$$

Es ist dann $f(z) = z$, und man erhält als I.Näherung

$$\ln B(T) = \ln B(T)_{\text{ath}} + \frac{1}{2} \frac{(\bar{n} N_1)^2}{N_2 + \bar{n} N_1} \frac{z - 2}{z} [\exp(-\eta_2/kT) - 1]. \quad (66)$$

³⁵ G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A, **176**, 317 [1936].

Die obigen Voraussetzungen treffen näherungsweise bei dem System Nitrocellulose-Aceton zu. Merkwürdigerweise scheint dies der einzige Fall zu sein, in welchem das Problem experimentell untersucht worden ist. G. V. Schulz³⁵ fand in der Tat, daß zwei Produkte von verschiedener Polydispersität, aber gleichem mittlerem Molekulargewicht, den gleichen Verlauf des osmotischen Druckes zeigen.

Der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Isotopenverschiebung beim Cadmium durch Ionenwanderung in geschmolzenem Cadmiumchlorid

Von ALFRED KLEMM, HEINRICH HINTENBERGER und WALTER SEELMANN-EGGEBERT

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **3a**, 172–176 [1948]; eingegangen am 27. Februar 1948)

An der Grenze zwischen LiCl und CdCl₂ wurde durch elektrolytische Ionenwanderung (Dauer 50 h, Stromdichte 5,5 A/cm², Trennstrecke 13 cm, Temperatur 630 °C) die Isotopenverteilung beim Cd zugunsten der leichten Isotope verschoben. Der Trennfaktor der besten Fraktion (47 mg CdCl₂) in bezug auf natürliches Cd betrug 1,046 für 1% Massenunterschied, also 1,5 für die Isotope ¹⁰⁶Cd und ¹¹⁶Cd. Als Masseneffekt ergab sich $\mu = \ln(iw/kw) / \ln(im/km) = -0,067$ und als Vervielfachung (Trennstufenzahl) 67.

In einer Apparatur aus Supremaxglas (Abb. 1), die sich von einer früher beschriebenen¹ nur dadurch unterschied, daß sie etwas länger war (Trennröhr 25,5 cm statt 22,5 cm), wurde die Kette Anodenkohlen—CdCl₂—LiCl—PbCl₂—Kathodenkohle bei 630 °C zwei Tage lang mit 95 V und 550 mA elektrolysiert. Als Diaphragma im Trennröhr (4 mm Innendurchmesser) diente wieder Quarzpulver B₂ (Korndurchmesser 0,1 mm) in loser Packung. Der stromdurchflossene Querschnitt im Trennröhr betrug demnach etwa 0,1 cm², die Stromdichte 5,5 A/cm² und die Verschiebung des Cadmiums relativ zum Chlor etwa 3 m. An der Kathode wurde wieder PbCl₂ verwendet, weil kathodisch abgeschiedenes Li das Glas zerstören würde und zudem die Pb-Abscheidung sehr bequem ist. Da eine Anreicherung der leichten Cd-Isotope beabsichtigt war, wurde die Grenze zwischen LiCl und CdCl₂ im Trennröhr so gelegt, daß

der größere Teil des Trennröhrs mit CdCl₂ gefüllt war.

Der 42 cm lange elektrische Ofen hatte 42 mm Innendurchmesser und bestand diesmal aus nur zwei ineinandergesteckten Supremaxröhren, von denen das innere mit Chromnickelband bewickelt war. Im Dauerbetrieb hielt der Ofen bei einer Leistungsaufnahme von 1,6 KW das LiCl (Schmp. 614 °C) geschmolzen.

Etwas schwierig war bei diesen Trennversuchen immer das Füllen der Apparatur. Nach manchen Versuchen hatte sich folgendes Füllverfahren bewährt, das bei dem mitgeteilten Versuch auch im wesentlichen eingehalten werden konnte: Die verschiedenen Niveaus, bis zu denen die Apparatur zu füllen war, wurden vorher mit Wasser festgestellt und angemerkt. Dann wurde die Apparatur mit Chrom-Schwefelsäure gereinigt und samt der Kathodenkohle bei 650 °C und 2 mm Hg-Druck getrocknet.

Wenn man Stücke von wasserfreiem LiCl, CdCl₂ oder PbCl₂ aus einer Pulverflasche in ein Reagensglas brachte, dann schmolz und evakuierte, so stiegen in der Regel bei 100 bis 10 mm Hg aus den Schmelzen Gasblasen auf. Die Blasenbildung hörte aber wieder auf und man erhielt schließlich alle drei Schmelzen auch

¹ A. Klemm, H. Hintenberger u. Ph. Hoernes, Z. Naturforschg. **2a**, 245 [1947].