

Der Unterschied der Partialvolumina einer Komponente in zwei Phasen ist eine endliche Größe. Speziell für das Gleichgewicht Flüssigkeit (") — Dampf (') ergibt sich für nicht allzu große Nähe eines kritischen Punktes: $v'_k > v''_k$. Man erhält also: $V''_0 > 0$. Eine analoge Beziehung gilt für den Koeffizienten von dT in Gl. (22).

Diese Ergebnisse wurden bei einer früheren Rechnung⁹ bereits benutzt.

Die mitgeteilten Gleichungen wurden bei der Aufstellung allgemeingültiger Beziehungen für die Verdampfungsgleichgewichte von Mehrstoffgemischen gewonnen. Hr. Prof. Jost danke ich herzlich für das Interesse an der Arbeit.

Dampfdruck und Entmischung an hochmolekularen Lösungen

Von ERNST JENCKEL

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

(Z. Naturforsch. 3a, 290—298 [1948]; eingegangen am 19. Januar 1948)

1. An den Systemen Polystyrol— α -Picolin, Polystyrol—Toluol und Polymethacrylester— α -Picolin wurde zwischen $x'_2 = 0$ bis 90 Grundmolprozenten der Dampfdruck bestimmt. Er weicht stark vom idealen Verhalten ab und läßt sich zwischen 0 und 70 Grundmolprozenten durch die Gleichung $\ln a_1 = -Kx'_2{}^2$ mit $K = +1,111$ bzw. $+0,804$ bzw. $+1,176$ wiedergeben. 2. An der sich entmischenden Lösung Polystyrol—Octadecylalkohol wurde insbesondere der kritische Punkt bei verschiedenen Kettenlängen festgestellt. Die kritische Zusammensetzung entspricht einer sehr verdünnten Lösung, wie auch an einigen anderen hochmolekularen Lösungen bestätigt werden konnte, die kritische Temperatur steigt nur sehr wenig mit dem Polymerisationsgrad an. 3. Die Dampfdruckkurven lassen sich mit der Vorstellung der „regulären“ Lösung wiedergeben, die beobachteten kritischen Daten widersprechen ihr völlig. Letztere lassen sich aber vorzüglich aus den „irregulären“ Lösungen herleiten, nachdem für verdünnte Lösungen kürzlich von A. Münster die Lösungsentropie berechnet werden konnte. 4. Unabhängig von jeder Theorie folgt aus den beobachteten Dampfdruckkurven die Ostwaldsche Extrapolationsformel auf unendliche Verdünnung.

Im folgenden soll über Dampfdruck-Messungen an einigen hochmolekularen Lösungen berichtet werden, bei denen Wert auf einen möglichst ausgedehnten Konzentrationsbereich gelegt wurde. Ferner wurde an anderen Lösungen die Entmischung in zwei flüssige Phasen und insbesondere der kritische Punkt bestimmt. Beide Versuchsreihen lassen gewisse Besonderheiten erkennen, die offenbar für hochmolekulare Stoffe kennzeichnend sind. Wie die Thermodynamik lehrt, können diese Gleichgewichte aus den Energie- und Entropieänderungen bei der Herstellung der Lösung aus den reinen Komponenten hergeleitet werden. Es wird daher weiterhin untersucht, ob die Charakteristika der hochmolekularen Lösungen vornehmlich auf besondere Energie- oder aber auf Entropieänderungen zurückgeführt wer-

den müssen, mit dem Ergebnis, daß die letzteren ausschlaggebend sind.

A. Experimentelles

1. Dampfdruck (nach Versuchen von Leo Goerden). Es wurden die Gemische Polystyrol— α -Picolin, Polystyrol—Toluol und Polymethacrylester (Plexiglas)— α -Picolin gemessen. Die Polymerisate und die niedrigmolekularen Lösungsmittel waren so ausgesucht, daß jeweils ein Polymerisat und ein Lösungsmittel mit ausgeprägtem und mit schwachem Dipolmoment verwandt wurden. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet¹ und fraktioniert.

Der Dampfdruck wurde in der in Abb. 1 skizzierten Anordnung gemessen. Zunächst wurden in mehrere Töpfe U genaue Mengen Polymerisat eingewogen und dann eine ungefähre Menge Lösungsmittel hinzupipettiert. In einem evakuierten, Calciumchlorid enthaltenden Exsiccator wurden die Gemische einige Tage sich selbst überlassen, damit die Lösungen homogen wurden. Unmittelbar vor Ansatz eines Meßversuches wurde dann die genaue jeweilige Lösungsmittelmenge zurückgewogen. Der Oberteil O wurde

¹ Im System Polystyrol— p -Xylol wurde, wohl durch einen geringen Wassergehalt des Lösungsmittels veranlaßt, ein Maximum des Dampfdrucks bei etwa 20 Grundmolprozenten Polymerisat gefunden.



im Trockenschrank auf 170° erhitzt und der Schliff sehr dünn mit Pizein bestrichen. Der noch heiße Oberteil wurde dann schnell mit dem Töpfchen U vereinigt.

Ebenfalls ohne unnötige Verzögerung wurde die Apparatur an die Hochvakuumanlage angeschlossen. In der Leitung der Hochvakuumanlage befand sich dicht an der Anschlußstelle ein Schiffchen mit Phosphorpentoxid. Durch dieses wurde die in der Apparatur befindliche Luft 2 Stdn. getrocknet, worauf eingefroren und abgesaugt wurde. Nachdem während $\frac{1}{4}$ Stde. bei laufenden Pumpen evakuiert worden war, wurde bei H abgeschmolzen.

Vier solcher Meßapparaturen befanden sich in einem mit Wasser gefüllten gläsernen Thermostaten, der mit einem Höppler-Thermostaten auf $0,1^\circ$ konstant gehalten wurde. Die Manometer konnten mit einem Kathetometer auf 0,1 mm genau abgelesen werden. Der Dampfdruck stellte sich, namentlich in den polymerisatreichen Lösungen, nicht momentan ein; die Versuche liefen so lange, bis der Dampfdruck 2 Stdn. konstant blieb, mindestens aber 24 Stdn.

2. Entmischung (nach Versuchen von Frl. Pilgram²). Entsprechend der Regel, daß sich Hochmolekulare entweder völlig oder gar nicht lösen, haben wir erst nach längerem Suchen in den Gemischen aus Polystyrol und Oktadecylalkohol ein System ge-

funden, dessen kritischer Punkt mit 170 bis 200° bei Temperaturen lag, die gerade noch keine thermische Zersetzung bewirkten. Später fanden wir auch andere Systeme.

Zum Versuch wurden eingewogene Mengen der beiden Komponenten, zusammen 2 g, in kleinen Reagensgläschen in einem Bad von Trikresylphosphat auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, so daß völlige Lösung eintrat. Dann ließ man in dem Bad langsam abkühlen und beobachtete unter ständigem Umrühren der Lösung mit einem Thermometer die Temperatur der beginnenden Trübung im durchscheinenden Licht.

B. Ergebnisse

1. Dampfdruck. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen die Abb. 2–4. Die Aktivität $a_1 = p_1/p_{10}$ ist gegen den Grundmolenbruch x'_1 des niedrigmolekularen Lösungsmittels aufgetragen. Hierunter sei das Verhalten der Mole Lösungsmittel zu den Molen Lösungsmittel plus

² Im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, 1940.

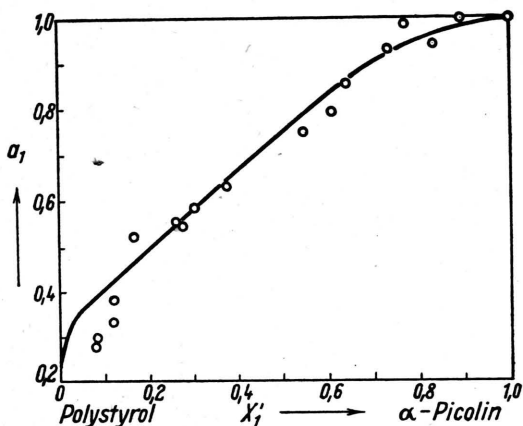


Abb. 2. Aktivität des α -Picolins in seinen Lösungen mit Polystyrol.

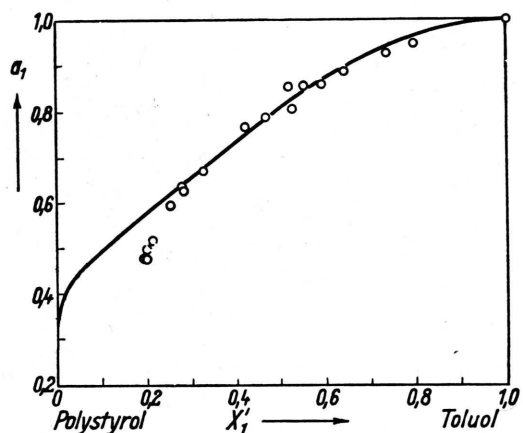


Abb. 3. Aktivität des Toluols in seinen Lösungen mit Polystyrol.

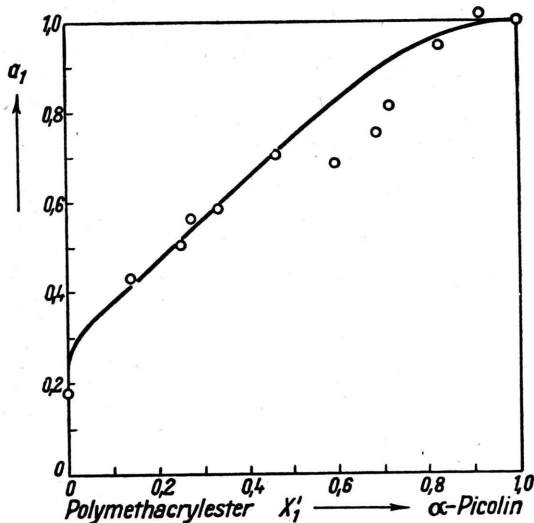


Abb. 4. Aktivität des α -Picolins in seinen Lösungen mit Polymethacrylester.

Grundmolen Polymerisat verstanden, also

$$x_1' = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2'}, \quad x_2' = 1 - x_1',$$

worin m_1 und m_2 die Gewichtsmengen von Lösungsmittel bzw. Polymerisat und M_1 und M_2' die Molekulargewichte von Lösungsmittel und Monomerem bedeuten. Wir bevorzugen diese Darstellung, weil die Kettenlänge nicht bekannt zu sein braucht.

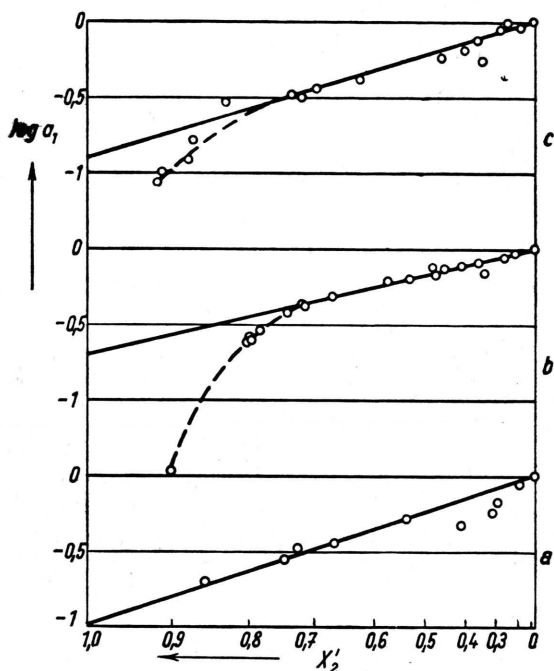


Abb. 5. Zum Gültigkeitsbereich der Beziehung $\ln a_1 = -K x_2'^2$.

a: Polymethacrylester- α -Picolin $v_1\Omega = 760$ cal, $K = 1,176$;
b: Polystyrol-Toluol $v_1\Omega = 560$ cal, $K = 0,804$;
c: Polystyrol- α -Picolin $v_1\Omega = 720$ cal, $K = 1,111$.

Wenn die hochmolekulare Lösung sich ideal verhielte, so sollte sich der Dampfdruck bei sehr langen Ketten fast gar nicht ändern. Das ist aber bei keinem der untersuchten Systeme der Fall, sie weichen vielmehr sämtlich stark vom idealen Verhalten ab. Das gleiche gilt für die sonst aus der Literatur bekannten Versuche.

Durch die zunächst empirische Beziehung

$$\ln a_1 = -K x_2'^2,$$

worin die Aktivität a_1 das Dampfdruckverhältnis bedeutet ($a_1 = p_1/p_{10}$), lassen sich jedoch die Ergebnisse in dem weiten Konzentrationsbereich

von $x_2' = 0$ bis $x_2' = 0,7$ gut darstellen, wie die Abb. 5 zeigt, in der $\log a_1$ gegen x_2' aufgetragen ist. Erst für Werte $x_2' > 0,7$ wird der Dampfdruck kleiner, als er der Formel entspricht. Der Wert von K beträgt 1,111 bzw. 0,804 bzw. 1,176.

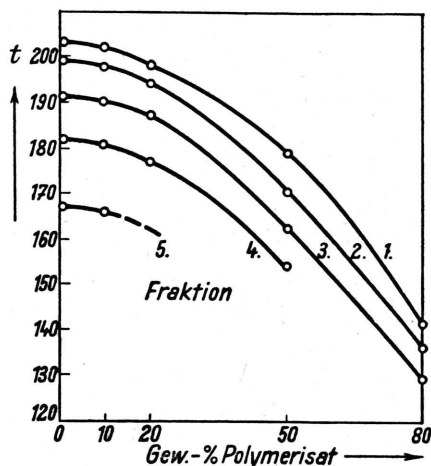


Abb. 6. Entmischung in Lösungen aus Octadecylalkohol und mehreren Polystyrolfraktionen. t = Entmischungstemperatur. Bei 170° polymerisiert.

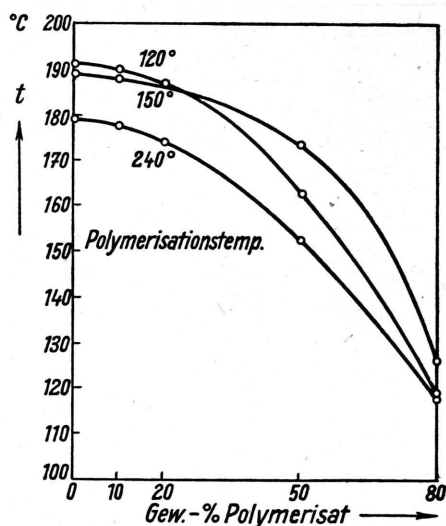


Abb. 7. Entmischung in Lösungen aus Octadecylalkohol und Polystyrol von verschiedenen Polymerisationstemperaturen. 120° $P = 2080$; 150° $P = 1600$; (240° $P = 800$).

2. Entmischung. In Abb. 6 sind Versuche an verschiedenen Fraktionen ein und desselben Polystyrols, gelöst in Octadecylalkohol, wiedergegeben. Das Polymerisat war bei 170° durch $2\frac{1}{2}$ -tägig Erhitzen im abgeschmolzenen Röhrchen ohne Katalysator im Block aus dem Monomeren

hergestellt. Es wurde in Methyläthylketon gelöst und durch Fällung mit Methanol in 5 Fraktionen zerlegt, wobei jede Fällung etwa 1 Tag Zeit hatte, sich mit der Lösung ins Gleichgewicht zu setzen. Sodann wurde bei 60° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Polymerisationsgrade dieser Fraktionen werden sich mindestens wie 1:5 verhalten. Die erste Fraktion mit den längsten Ketten löst sich auch im Octadecylalkohol am schlechtesten, ihre Löslichkeitskurve liegt also bei den höchsten Temperaturen; im übrigen verlaufen die Kurven, wie es scheint, parallel.

In Abb. 7 sind Ergebnisse an Polystyrolen aufgenommen, die bei verschiedenen Temperaturen polymerisiert, aber nur durch einmaliges Umfällen mit Methanol aus der Lösung mit Methyläthylketon von den kurzkettigsten Anteilen, insbesondere den monomeren, befreit worden waren, ohne daß eine Fraktionierung stattgefunden hätte³. Der Erwartung entsprechend entmischen sich die bei 120° hergestellten längeren Ketten bei höherer Temperatur als die bei 150° und 240° hergestellten kürzeren Ketten. Allerdings beträgt dieser Unterschied zwischen dem 120°- und dem 150°-Polymerisat nur 2°. — In Lösungen mit 50 und 80% wurden Abweichungen von dem erwarteten Kurvenverlauf beobachtet, die nicht geklärt sind, vielleicht auf einem Zerbrennen der langen Kette beruhen. Das gilt besonders für die langen Ketten des 120°-Polymerisats.

Um schließlich den erwarteten Abfall der Entmischungskurve bei niedriger Konzentration des Gelösten zu belegen, seien noch die Trübungstemperaturen eines technischen Polystyrols wiedergegeben⁴:

Gew.-% P.-Styrol	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Trübungstemperatur	200°	196°	191°	185°	179°	164°	138°	(88°)

Schließlich sei in Abb. 8 noch die Löslichkeitskurve eines technischen Polyvinylacetats in Octa-

³ Die bei 150° und 120° hergestellten Präparate sind identisch mit den bei E. Jenckel u. F. Nagel, Kolloid-Z. 97, 37 [1941], verwandten Stoffen a und b.

⁴ Auch in Paraffinöl erhält man mit Polystyrol, wie es scheint, eine ähnliche Löslichkeitskurve, jedoch bei so hohen Temperaturen (kritische Temperatur etwa 335°), daß die thermische Zersetzung merklich wird und an ein und demselben Präparat am Sinken der Trübungstemperatur mit steigender Erhitzungsdauer verfolgt werden kann. Zum Beispiel zeigte eine 0,1-proz. Lösung nach dem Erhitzen auf etwa 285° folgende Werte:

Erhitzungsdauer in Stdn.	0	1/4	1/2	3/4	1
Trübungstemperatur	285°	270°	250°	240°	235°

decylalkohol und von technischem Polyvinyl-octadecyläther in Isoamylalkohol wiedergegeben.

Die Versuche zeigen übereinstimmend, daß die kritische Zusammensetzung in den hochmolekularen Lösungen stets bei sehr kleinen Grundmolekulprozenten des Hochmolekularen $x_2' \cong 0,01$ liegt^{4a}, und daß die kritische Temperatur mit der Kettenlänge nur sehr wenig zunimmt. Unterhalb der kritischen Temperatur steht daher eine Lösung mit mehr oder weniger großem Gehalt an Hochmolekularem im Gleichgewicht mit dem fast rei-

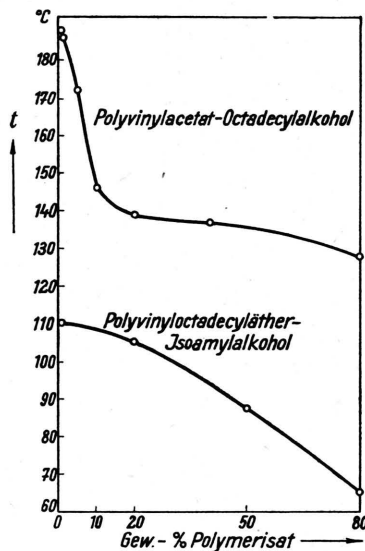


Abb. 8. Entmischung an anderen Systemen.

nen niedrigmolekularen Lösungsmittel. Das letztere entspricht völlig den Ergebnissen von J. N. Brönstedt⁵ und G. V. Schulz⁶ bei Versuchen über die Ausfällung von hochmolekularen Stoffen aus ihren Lösungen durch Zusatz eines Fällungsmittels, also im Dreistoffsystem⁷.

C. Thermodynamische Charakterisierung einer Lösung

1. Der Dampfdruck über der Lösung. Wie die Thermodynamik lehrt, besteht folgende Beziehung

^{4a} Inzwischen fanden wir auch Lösungsmittel mit einer krit. Zusammensetzung bis $x_2' = 0,15$.

⁵ J. N. Brönstedt, C. R. Trav. Lab. Carlsberg 22, 99 [1938].

⁶ G. V. Schulz u. B. Jürgensons, Z. physik. Chem., Abt. B, 46, 105 [1940].

⁷ Weitere Versuche mit dem gleichen Ergebnis wie hier fanden wir inzwischen auch bei J. N. Brönstedt u. A. K. Volquartz, Trans. Faraday Soc. 35, 576 [1939]; 36, 619 [1940].

$$\ln a_1 = -\frac{s_1}{R} + \frac{w_1}{RT}. \quad (1)$$

Hierin bedeutet s_1 die Zunahme der partiellen Entropie der Komponente 1 in der Lösung gegenüber der reinen Komponente 1, also die partielle Lösungs- oder Mischungsentropie, und w_1 die Änderung der inneren Energie beim Lösen, d. h. die partielle Lösungswärme der Komponente 1.

Wenn $w_1 = 0$, so liegen die Moleküle der beiden Komponenten völlig ungeordnet nebeneinander, ohne Bevorzugung oder Benachteiligung einzelner Anordnungen. Wenn weiterhin die Volumina der Moleküle beider Komponenten gleich groß sind, so nimmt die Lösungsentropie den gleichen Wert an, der sich für die Vermischung idealer Gase leicht errechnen läßt, nämlich $s_1 = -R \ln x_1$ (x_1 = Molenbruch der Komponente 1). Hiermit ergibt sich die Gleichung der *idealen Lösung*

$$\ln a_1 = \ln x_1 \quad \text{oder} \quad a_1 = x_1. \quad (2)$$

Wenn $w_1 \neq 0$, so sei dennoch näherungsweise $s_1 \cong -R \ln x_1$ gesetzt, d. h. es sei die tatsächliche Bevorzugung oder Benachteiligung einzelner Anordnungen aus energetischen Gründen vernachlässigt. Dann ergibt sich die Gleichung der *regulären Lösung* nach Hildebrandt

$$\ln a_1 = \ln x_1 + w_1/RT, \quad \text{oder} \quad a_1 = x_1 e^{w_1/RT}. \quad (3)$$

Umgekehrt erhält man mit $w_1 = 0$; $s_1 \neq -R \ln x_1$ die Gleichung der *athermischen Lösung*

$$\ln a_1 = -s_1/R, \quad (4)$$

und mit $w_1 \neq 0$; $s_1 \neq -R \ln x_1$ die Gleichung der *irregulären Lösung* (Gl. 1).

Wie man erkennt, weicht in der regulären Lösung der Dampfdruck je nach dem Vorzeichen der Mischungswärme nach oben oder unten gegenüber dem idealen Verhalten ab, während bei der athermischen und der irregulären Lösung zu einer entsprechenden Aussage die genauere Angabe der Lösungsentropie s_1 notwendig ist.

2. Lösungswärme und Bindungsenergie in der hochmolekularen Lösung⁸. Um die partielle Lösungswärme w_1 auf die Bindungsenergien ω_{11} , ω_{22} und ω_{12} zwischen den Molekülen der Komponenten zurückzuführen

⁸ Vgl. a. K. Wagner in Handbuch der Metallphysik.

zu können, ermitteln wir zunächst die integrale Lösungswärme w . Hierzu erinnern wir an Abb. 9 und die Gleichung

$$w_1 = w + x_2 \frac{dw}{dx_1}. \quad (5)$$

Ferner gilt

$$w = W_L - (x_1 W_1 + x_2 W_2). \quad (6)$$

Hierin bedeuten W_L die Änderung der inneren Energie, wenn die Moleküle eines Mols aus sehr großer Entfernung zu einem Mol Lösung zusammentreten, W_1 und W_2 die entsprechenden Änderungen für die Bildung von einem Mol der reinen

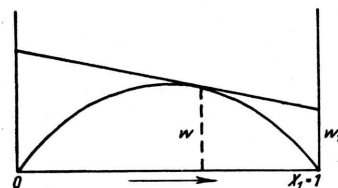


Abb. 9. Zum Begriff der integralen und partiellen Lösungswärme.

Komponente 1 bzw. 2. Schließlich kann man W_L durch die einzelnen Bindungsenergien ausdrücken,

$$W_L = -\pi_{11} \omega_{11} - \pi_{22} \omega_{22} - \pi_{12} \omega_{12}, \quad (7)$$

worin π die Anzahl der „van der Waalschen“ Bindungen zwischen gleichartigen bzw. ungleichartigen Bindungen bedeutet. Diese Bindungen mögen hier nur aus Gründen der rechnerischen Bequemlichkeit als diskrete Bindungen angenommen sein. Sie werden proportional der Moleküloberfläche und daher bei Kettenmolekülen proportional der Kettenlänge sein.

Wir suchen die π aus einer modellhaften Vorstellung zu berechnen. Jedes Molekül der Komponente 1 oder 2 habe ν_1 bzw. ν_2 „van der Waalsche“ Valenzen. Dann beträgt die Gesamtzahl der „Valenzen“ eines Mols Lösung $(\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2) N_L$ (N_L = Loschmidtsche Zahl), die Wahrscheinlichkeit einer Valenz an einem Molekül der Komponente 1 oder 2

$$u_1 = \frac{\nu_1 x_1}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2} \quad \text{bzw.} \quad u_2 = \frac{\nu_2 x_2}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2},$$

die einer Bindung, bestehend aus den beiden „Valenzen“ der beteiligten Moleküle, beträgt

$$\frac{1}{2} u_1^2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{2} u_2^2 \quad \text{bzw.} \quad u_1 u_2$$

und die gesuchte Anzahl dieser Bindungen schließlich

$$\begin{aligned}\pi_{11} &= \frac{1}{2} \frac{\nu_1^2 x_1^2}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2} N_L; \\ \pi_{22} &= \frac{1}{2} \frac{\nu_2^2 x_2^2}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2} N_L; \\ \pi_{12} &= \frac{\nu_1 x_1 \nu_2 x_2}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2} N_L.\end{aligned}\quad (8)$$

Dabei ist völlig ungeordnete Verteilung der Moleküle angenommen.

Setzt man diese Ausdrücke in die Gln. (5), (6) und (7) ein, so erhält man für die differentielle Lösungswärme

$$w_1 = -\beta^2 \nu_1 \Omega \frac{x_2^2}{(x_0 + \beta x_2)^2}, \quad (9)$$

worin

$$\beta = \frac{\nu_2}{\nu_1} \quad \text{und} \quad \Omega = \left(\omega_{12} - \frac{\omega_{11} + \omega_{22}}{2} \right) N_L.$$

3. Lösungsentropie in der hochmolekularen Lösung. Der ideale Wert der Lösungsentropie von $-R \ln x_1$ wird nur erhalten, wenn — abgesehen von der völlig ungeordneten Verteilung, d. h. $w = 0$ — die Moleküle der beiden Komponenten gleich groß sind. Neuere Arbeiten, unter denen besonders auf A. Münster⁹ hingewiesen sei, zeigen jedoch, daß im Fall abnorm verschiedener Molekülgröße, wie z. B. in Lösungen der Hochmolekularen mit Niedrigmolekularen, die Lösungsentropie nicht nur um eine geringfügige Korrektur, sondern ganz wesentlich vom Idealwert abweicht. Leider ließen sich bislang die Rechnungen nur für verdünnte Lösungen auf eine einfache Form bringen. Nach A. Münster beträgt dann die Lösungsentropie (in unserer Bezeichnungsweise, P = Polymerisationsgrad)

$$s_1 = -R \ln x_1 + R \frac{\alpha}{2} P \frac{x_2^2}{x_1^2}. \quad (10)$$

Die Größe α bezeichnet Münster als Störungsparameter. Sie ist nach ihm ein Maß für die Starrheit der Ketten. Die Rechnung kann als Näherung nur gelten, wenn $x_2' \ll 2/\alpha^{10}$. Da Münster für $\alpha/2$ Werte von 30 bis 300 findet, gilt die bisherige Rechnung nur für sehr verdünnte Lösungen.

⁹ A. Münster, Kolloid-Z. 105, 1 [1943]; Z. Naturforsch. 1, 311 [1946].

4. Der Dampfdruck der hochmolekularen Lösungen. Durch Einsetzen der Gln. (10) und (9) in (1) erhält man leicht die Dampfdruckkurve. Um von der genauen Bestimmung des Polymerisationsgrades P unabhängig zu werden, transformieren wir jedoch auf *Grundmolenbrüche* (vgl. Abschn. B 1) mit Hilfe der Beziehungen

$$x_1 = \frac{P x_1'}{P x_1' + x_2'} \quad \text{und} \quad x_2 = \frac{x_2'}{P x_1' + x_2'} \quad (11)$$

und setzen weiter $\beta = P$, was nur so viel bedeutet, daß ein Grundmolekül (Komponente 2) ebensoviel „Valenzen“ betätigt als ein Lösungsmittelmolekül (Komponente 1). Dann beträgt der Dampfdruck für

die hochmolekulare reguläre Lösung

$$\ln a_1 = -\frac{\nu_1 \Omega}{R T} x_2'^2 + \ln \frac{P x_1'}{P x_1' + x_2'}, \quad (12)$$

die hochmolekulare athermische Lösung

$$\ln a_1 = -\frac{\alpha}{2 P} \left(\frac{x_2'}{x_1'} \right)^2 + \ln \frac{P x_1'}{P x_1' + x_2'}, \quad (13)$$

die hochmolekulare irreguläre Lösung

$$\begin{aligned}\ln a_1 &= -\frac{\nu_1 \Omega}{R T} x_2'^2 - \frac{\alpha}{2 P} \left(\frac{x_2'}{x_1'} \right)^2 \\ &\quad + \ln \frac{P x_1'}{P x_1' + x_2'}.\end{aligned}\quad (14)$$

5. Die Entmischung und der kritische Punkt. Je nach dem positiven oder negativen Vorzeichen von Ω , d. h. je nachdem, ob die Bindungsenergie zwischen ungleichartigen Molekülen größer oder kleiner ist als der Mittelwert zwischen gleichartigen Molekülen, ist der Dampfdruck kleiner oder größer als in der idealen Lösung. Bekanntlich nimmt im letzteren Fall der Dampfdruck die in Abb. 10 angedeutete Form an, d. h. die Lösung entmischt sich. Bei steigender Temperatur wird der Ω enthaltende Faktor kleiner, wodurch Maximum und Minimum einander näherrücken und schließlich (Kurve c in Abb. 10) in einem Terrassenpunkt, dem kritischen Punkt (o) zusammenfallen.

¹⁰ Münster läßt die Zahl der virtuellen Kettenmoleküle Λ näherungsweise linear abnehmen; Λ wird daher gleich Null, oder negativ, wenn $x_2' \geq 2/\alpha$. Auch seine Reihenentwicklungen setzen $x_2' \ll 2/\alpha$ voraus.

Wir verzichten auf die Berechnung der ganzen Löslichkeitskurve und beschränken uns auf diejenige der Koordinaten des kritischen Punktes. Sie sind durch die Bedingung

$$\frac{da_1}{dx_1} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2 a_1}{dx_1^2} = 0 \quad (15)$$

gegeben. Es ist zweckmäßig, die Dampfdruckgleichung zunächst zu logarithmieren und auf Grundmolenbrüche zu transformieren, wodurch der Charakter des kritischen Punktes als eines

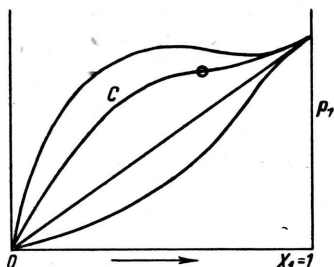


Abb. 10. Zum Dampfdruck nicht-idealer Lösungen.

Terrassenpunktes nicht verändert wird. Dann lautet die Bedingung

$$\frac{d \ln a_1}{dx_1'} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2 \ln a_1}{dx_1'^2} = 0. \quad (16)$$

Indem man die Differentiation an den Gln. (12) bzw. (14) ausführt¹¹, die erhaltenen Ausdrücke = 0 setzt und durcheinander dividiert, erhält man eine quadratische Gleichung, deren Lösung $x_{1' \text{ krit}}$ angibt, mit dessen Hilfe auch RT_{krit} aus Gl. (16) ermittelt werden kann.

Auf diese Weise berechnet man leicht nach Entwicklung in eine Reihe und Abbruch mit der 2. Potenz von $1/P$ die kritischen Koordinaten für die *reguläre Lösung*

$$x_{1' \text{ krit}} = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{5}{4P} \right) \quad (17)$$

und
$$RT_{\text{krit}} = -\nu_1 \Omega \frac{8}{27} P \left(1 + \frac{1}{2P} \right).$$

Die kritische Zusammensetzung liegt also, hinreichend lange Ketten vorausgesetzt, in der Nähe von $x_{1' \text{ krit}} = 2/3$, und die kritische Temperatur nimmt fast proportional mit der Kettenlänge zu. Entsprechend gilt

¹¹ Die athermische Lösung [Gl. (13)] kann sich, wenigstens mit dem Entropieansatz [Gl. (10)], bei keiner Temperatur entmischen.

für die *irreguläre Lösung*

$$x_{1' \text{ krit}} = \frac{2\alpha - 1 - \sqrt{1,5\alpha + 1}}{2\alpha - 3} \quad (18)$$

und
$$RT_{\text{krit}} = -2\nu_1 \Omega P \frac{x_{1'}^3}{\alpha + x_{1'}/x_{2'}}.$$

Hieraus wird für große Werte $\alpha \gg 1$, die nach Münster ziemlich starre Ketten bedeuten und proportional P ansteigen, unter Vernachlässigung der höheren Potenzen von $1/\sqrt{\alpha}$,

$$x_{1' \text{ krit}} = 1 - \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\alpha/2}} \quad (18a)$$

und
$$RT_{\text{krit}} = -\nu_1 \Omega \frac{P}{\alpha} \left(1 - \frac{17}{4\sqrt{\alpha/2}} \right).$$

Die kritische Zusammensetzung liegt also sehr nahe bei derjenigen des reinen Lösungsmittels, die kritische Temperatur steigt mit wachsendem P , d. h. wachsendem α , nur sehr wenig. — Es sei darauf hingewiesen, daß nach Gl. (18) bzw. (18a) aus $x_{1' \text{ krit}}$ der Störungsparameter ermittelt werden kann, ohne Kenntnis des Polymerisationsgrades P und der Bindungsenergie Ω bzw. der Lösungswärme. Freilich wird eine sehr genaue Bestimmung von $x_{1' \text{ krit}}$ wegen des flachen Maximums experimentell schwierig sein.

Für kleine Werte α , die für ideal bewegliche Ketten kennzeichnend sein sollen und unabhängig von P sind, würde sich die kritische Zusammensetzung nicht mit P ändern und T_{krit} proportional P ansteigen [Gl. (18)]. Für die kritische Zusammensetzung errechnet sich für $\alpha/2 = 2$ der Wert $x_{1' \text{ krit}} = 0,87$.

D. Vergleich mit der Beobachtung

1. *Reguläre Lösung.* Bei der Auswertung von Dampfdruckmessungen kann im allgemeinen das Glied $\ln \frac{P x_{1'}}{P x_{1'} + x_{2'}}$ vernachlässigt werden, da sein Wert im ganzen Konzentrationsbereich in die Fehlergrenzen fällt. Dann geht für den Fall der regulären Lösung Gl. (12) über in

$$\ln a_1 = -\frac{\nu_1 \Omega}{R T} x_{2'}^2,$$

eine Gleichung, die sich zur Darstellung der Versuchsergebnisse bewährt hatte (vgl. Abschn. B 1). Aus den dort angegebenen Werten $K = \nu_1 \Omega / RT$

findet man die Differenz der Bindungsenergien $v_1\Omega$ zu 720 bzw. 560 bzw. 760 cal, die erstaunlich groß sein würden.

Wendet man dagegen die Gleichung der regulären Lösung auf die Entmischungsversuche an [Gl. (17)], so findet man völligen Widerspruch zur Beobachtung, denn die kritische Zusammensetzung liegt weder in der Nähe von $x_1'_{\text{krit}} = 2/3$, noch steigen die kritischen Temperaturen fast proportional mit dem Polymerisationsgrad an¹².

2. Die athermische und die irreguläre Lösung. Für höhere Grundmolenbrüche x_2' ist der benutzte Ansatz für die Lösungsentropie Gl. (10), der bei dem gegenwärtigen Stand der Rechnung sogar nur für sehr verdünnte Lösungen gilt (vgl. D 3), vollkommen unbegründet. In der Tat gehorchen die Messungen nur recht mäßig der Gl. (13), die durch den Ausdruck $(x_2'/x_1')^2$ gekennzeichnet ist. Wenn jedoch die Lösungsentropie für die höheren Konzentrationen durch einen Ausdruck von der Form $\text{const} \cdot x_2'^2$ richtig beschrieben würde, so könnten die beobachteten Dampfdrucke als solche von athermischen oder irregulären Lösungen verstanden werden.

Bei der Entmischung (bei kleinen Konzentrationen) werden die kritischen Daten durch die Gleichung der irregulären Lösung (14) bzw. (18a) sehr gut wiedergegeben, vorausgesetzt, daß $\alpha \gg 1$. Die kritische Zusammensetzung $x_1'_{\text{krit}}$ nämlich liegt nahe bei 1, und die kritische Temperatur steigt nur wenig mit dem Polymerisationsgrad an. Es läßt sich sogar zeigen, daß die Lösungsentropie weder von der Form $\text{const} \cdot x_2'^2$ ¹³ noch $\text{const} \cdot x_2'^2/x_1'$ sein kann; für beide Ansätze errechnen sich Formeln, die mit den Beobachtungen ganz unverträglich sind¹⁴.

3. Vergleich. Die Lage des kritischen Punktes bei der Entmischung ist sicher eine vorzügliche Bestätigung des benutzten Ansatzes für die

¹² Man kann dennoch die Vorstellung der regulären Lösung in Übereinstimmung mit der Beobachtung bringen, wenn man annimmt, daß nur an den Endgruppen der Ketten Lösungswärme auftritt. Dann wird die kritische Temperatur ein Endgruppeneffekt und ändert sich daher nicht mit der Kettenlänge. Auch die kritische Zusammensetzung liegt dann fast bei $x_1'_{\text{krit}} \cong 1$. (E. Jenckel, Angew. Chem., Vortragsreferat.) Obwohl sich dieser Ansatz rechnerisch vollständig verfolgen läßt, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden, da er jetzt doch etwas unwahrscheinlich erscheint.

¹³ Eine Lösungsentropie dieser Form hat G. V. Schulz, Z. Naturforschg. 2a, 27 [1947], für verdünnte Lösungen hochmolekularer kugelförmiger Teilchen kürzlich angegeben.

Lösungsentropie in dünnen hochmolekularen Lösungen. Aus den Dampfdruckkurven könnte man zunächst auf ideale Lösungsentropie¹⁵ wenigstens in den hier gemessenen Lösungen schließen. Dem widerspricht jedoch, daß die Werte $v_1\Omega$ in allen drei Lösungen trotz der großen chemischen Unterschiede fast die gleichen sind. Weiter ist im System Polystyrol—Toluol auf Grund osmotischer Messungen bei idealer Lösungsentropie eine partielle Lösungswärme berechnet worden, die ungefähr 14-mal kleiner ist als die aus unseren Messungen zu berechnende¹⁶. Schließlich mag noch eine hochmolekulare Lösung mit einer solchen niedrigmolekularen verglichen werden, die etwa dieselben zwischenmolekularen Kräfte aufweist. Ein niedrigmolekulares Abbild des hochmolekularen Polystyrols dürfte wohl am besten im Äthylbenzol gegeben sein. Dann sollte dem System Polystyrol—Toluol am ersten das System Äthylbenzol—Toluol entsprechen. Sein Dampfdruck ist nicht untersucht worden, wohl aber der des immer noch sehr ähnlichen Systems Benzol—Toluol. Dieses System weicht vom idealen Verhalten so wenig und noch dazu unregelmäßig nach oben und unten ab¹⁷, daß man die Mischungswärme praktisch gleich Null annehmen darf. Erst recht wird das im System Äthylbenzol—Toluol der Fall sein und vermutlich dann auch im System Polystyrol—Toluol. Auch dieser Befund deutet auf den nichtidealen Wert der Entropie und nicht auf das reguläre Verhalten der Polystyrolösung hin.

¹⁴ In einer kurzen Notiz von Paul J. Flory, J. chem. Physics 9, 660 [1941], fanden wir noch folgenden Ausdruck für die Lösungsentropie, der für den ganzen Konzentrationsbereich gelten soll:

$$s_1 = -R [\ln x_1' + (1 - 1/P) x_2'].$$

Mit diesem Wert lassen sich unsere Dampfdruckkurven nur recht mäßig wiedergeben, am besten noch die von Polystyrol—Toluol als athermischer Lösung.

Bei der Entmischung wird $x_1'_{\text{krit}} = \frac{1}{1 + 1/\sqrt{P}}$, worauf schon Flory hinweist, und $RT = -v_1\Omega 2(1 - 2/\sqrt{P})$, bis auf konstante Faktoren mit den Gln. (18a) übereinstimmend. — Der von M. L. Huggins, J. chem. Physics 9, 440 [1941], angegebene Ausdruck führt zu einer Gleichung von der ungefähren Form der Gl. (12) und versagt daher völlig bei der Berechnung der kritischen Koordinaten.

¹⁵ Die experimentelle Entscheidung durch Messung bei einer anderen Temperatur, die übrigens auch große Meßgenauigkeit fordert, konnte leider nicht mehr durchgeführt werden.

¹⁶ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. 40, 319 [1938].

¹⁷ Th. Bell u. R. Wrigh, J. physic. Chem. 31, 1884 [1927].

E. Zur Bestimmung des Molekulargewichts

Unabhängig von jeder Theorie kann man offenbar den Dampfdruck bis zu ziemlich hohen Konzentrationen durch die Formel

$$\ln a_1 = \ln \frac{P x_1'}{P x_1' + x_2'} - K x_2'^2$$

wiedergeben. Für hinreichend verdünnte Lösungen, wie man sie für Molekulargewichtsbestimmungen immer verwendet, kann man den Logarithmus unter Vernachlässigung der höheren Glieder entwickeln; mit der relativen Dampfdruckerniedrigung $b_1 = 1 - a_1$ erhält man

$$b_1/x_2' = K x_2' + 1/P,$$

also eine lineare Beziehung zwischen b_1/x_2' und x_2' ; entsprechendes gilt natürlich für den Zusammenhang zwischen den anderen osmotischen Effekten und der Konzentration. Es ist das die bekannte, von Ostwald herrührende Formel zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch Extrapolation. Sie ergibt sich also aus einer Dampfdruckformel, die in dem weiten Bereich zwischen $x = 0$ und 70 Grundmolprozenten experimentell erprobt ist; daran ändert sich auch nichts, wenn man für verdünnte Lösungen an Stelle von $x_2'^2$ den Wert $x_2'^2/x_1'^2$ auf Grund der Entmischungsversuche setzt. Man sollte also nur mit dieser Formel auf unendliche Verdünnung extrapolieren.

Elektroakustische Messungen an berühmten Barockorgeln Oberschwabens

I. Schalldruckaufnahmen

Von WERNER LOTTERMOSER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 3a, 298–308 [1948]; eingegangen am 16. Januar 1948)

Es werden Schalldruckmessungen mitgeteilt, die zeigen, daß die Barockorgeln infolge des geringen Winddrucks relativ schwache Schalldrucke abgeben. Die gemessenen Werte der Plenumklänge erreichen höchstens 1,8 µb im Pedal. Besonders bemerkenswert ist eine äußerst feine Schalldruckdifferenzierung der einzelnen Register, wodurch eine Fülle unterschiedlicher Klangfarben bester Ausgeglichenheit erreicht wird. Die Erzeugung ähnlicher Druckverhältnisse durch moderne Orgeln scheint schwierig zu sein, wird aber in seltenen Fällen doch erzielt, wobei dann die Wirkung ähnlich günstig ist wie bei den Barockorgeln. Es folgt daraus, daß die Nachahmung der gezeigten Schalldruckdiagramme bei modernen Orgeln als erstrebenswertes Ziel anzusehen ist.

Die Erforschung der berühmten Orgeln der Barockzeit ist für den Akustiker ganz besonders reizvoll, weil diese Orgeln Klangwirkungen erzeugen, die noch heute, nach rd. 200 Jahren, trotz aller Fortschritte der Technik, als unübertroffen gelten können. Die Frage, *warum* diese Orgeln so prachtvoll klingen, drängt zur Beantwortung, zumal die bisher auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten¹ bereits gezeigt haben, daß die Lösung solcher Probleme mit den Mitteln der Elektroakustik möglich ist. Besonders wichtig ist die Anwendung einer vergleichenden Arbeits-

weise in der Art, daß die gleichen Meßverfahren bei der Untersuchung guter und schlechter Instrumente benutzt werden. Auf diese Weise kommt man zu sicheren Ergebnissen, die den heutigen Orgelbauer in die Lage versetzen, Instrumente höchster Klanggüte zu erzeugen, die darüber hinaus aber unser Verständnis von der physiologischen Wirkung physikalisch definierter Klänge erweitern.

Neben den Einschwingvorgängen und den Klangspektren² ist der Schalldruck eine der wesentlichen Bestimmungsgrößen des Orgelklangs. Beim Niederdrücken einer Taste erzeugt die zugehörige Pfeife bzw. der Pfeifenchor nach einigen Zehntelsekunden des Einschwingens

¹ E. Thienhaus u. W. Willms, Musik und Kirche 5, 199 [1933]; F. Trendelenburg, E. Thienhaus u. E. Franz, Akust. Z. 1, 59 [1936]; 3, 7 [1938]; W. Lottermoser, Akust. Z. 2, 129 [1937]; 3, 63 [1938]; 5, 324 [1940].

² W. Lottermoser, Physik. Blätter 3, 103 [1948].