

(siehe Abb. 8). Diese Verlagerung ist auch an der Doppellinie im Falle des Neodyms bei 5220 Å deutlich zu sehen.

Ein Maximum der Verlagerung finden wir bei der *o*-Cyclohexandiamin-*N*, *N'*-tetraessigsäure. Dieser Komplexbildner liefert die stärksten bisher bekannten Seltenerdenkomplexe. Wir glauben darin auch einen Zusammenhang zwischen Komplexitätskonstante und Linierverschiebung erkennen zu können.

Solche Aussagen sind allerdings immer nur auf eine bestimmte Seltene Erde zu beziehen — und

auch hier nur auf eine festgelegte Linie. Es ist theoretisch auch gar nicht zu erwarten, daß solche Verlagerungen mit denen anderer Linien der gleichen oder einer anderen Seltenerde verglichen werden dürfen, da hier grundsätzlich andere Termbeziehungen vorliegen. Aus diesem Grund ist es auch nicht angängig, Aufspaltungseffekte unmittelbar zu vergleichen und darauf eine Theorie für die Stabilität der Elektronenkonfiguration der Seltenerden zu gründen⁹.

Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren

Teil II. Kettenlängenabhängigkeit bei fraktionierten Polystyrolen

Von KURT UEBERREITER und EVELYN OTTO-LAUPENMÜHLEN

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 8a, 664—673 [1953]; eingegangen am 18. Juli 1953)

Es wird die spezifische Wärme c_p von drei Polystyrolfraktionen über den Einfrierbereich hinweg gemessen. Unterhalb der Einfriertemperatur T_g konvergieren die Kurven, oberhalb derselben ergibt sich eine Molekulargewichtsabhängigkeit.

Unterhalb T_g ist c_p als Summe von Debye- und Planck-Einstein-Funktionen darstellbar, oberhalb nicht; dort gelingt aber die quantitative Beschreibung durch Betrachtung als scheinbares Zweistoffsysteem aus End- und Mittelgliedern.

Bei niedrigmolekularen Polystyrolen durchläuft c_p oberhalb T_g ein Minimum.

Es wird die Temperaturleitfähigkeit α gemessen. Bei T_g haben alle Polystyrole denselben Wert α_g . Das wird auf den gleichen Torsionsschwingungszustand beim Einfrieren zurückgeführt.

Ein zweiter Abfall von α tritt im fixiert-flüssigen Zustand auf. Er wird durch den Ausgleich der thermischen Spannung und der Knotenfixierung verursacht.

Die molekulare Fließgrenze der Polystyrole liegt bei 187°C.

Die Wärmeleitfähigkeit λ wird aus c_p , α und v berechnet. Sie hat bei T_g ein Minimum.

Im Teil I dieser Arbeit¹ wurden Distyrol und ein Polystyrol der Kettenlänge 33 gemessen. Es konnte damals keine quantitative Auswertung vorgenommen werden, da die Meßergebnisse noch nicht ausreichend genau waren. Die Apparaturen wurden deshalb hinsichtlich Temperaturkonstanz und Empfindlichkeit des Galvanometers bedeutend verbessert. Mit dieser verbesserten Apparatur wurden die spezifische Wärme c_p , das spezifische Volumen v und die Temperaturleitfähigkeit α von vier Polystyrolen gemessen und die Auswertung nach einer früher beschriebenen Methode² vorgenommen. Zwar sollte die Zahl der untersuchten Polystyrole noch größer sein, die Exaktheit der Messungen erfordert jedoch einen solchen Zeitaufwand,

daß es angemessen erscheint, die bereits vorliegenden Ergebnisse auszuwerten und den Versuch einer Deutung zu unternehmen. Die Ergebnisse rechtfertigen den Versuch, indem sie Anregung zu weiteren Schritten auf diesem Gebiet geben.

I. Spezifische Wärme

A. Meßergebnisse

Mit Hilfe der in¹ und² beschriebenen Apparatur wurden drei Polystyrole in einem 200° umfassenden Temperaturintervall gemessen, innerhalb dessen das Einfriergebiet der Polymeren lag. Die Werte der spezifischen Wärme c_p sind in Tab. 1 verzeichnet und in Abb. 1 gegen die Temperatur aufgetragen.

¹ K. Ueberreiter u. S. Nens, Kolloid-Z. 123, 92 [1951].

² K. Ueberreiter u. H. J. Orthmann, Z. Naturforsch. 5a, 101 [1950].



| Molekulargewicht 3650 | | Molekulargewicht 2300 | | Molekulargewicht 860 | |
|-----------------------|--|-----------------------|--|----------------------|--|
| t (°C) | c_p (cal g ⁻¹ grad ⁻¹) | t (°C) | c_p (cal g ⁻¹ grad ⁻¹) | t (°C) | c_p (cal g ⁻¹ grad ⁻¹) |
| — 16,2 | 0,2565 | — 16,2 | 0,2600 | — 16,2 | 0,2658 |
| — 5,8 | 0,2755 | — 5,8 | — | — 5,8 | 0,2782 |
| + 3,9 | — | + 3,9 | 0,2818 | + 3,9 | 0,2797 |
| 13,9 | 0,2893 | 13,9 | 0,2942 | 13,9 | 0,2966 |
| 25,1 | 0,3014 | 25,1 | 0,3054 | 23,9 | 0,3104 |
| 35,1 | 0,3130 | 35,1 | 0,3130 | 31 | 0,3431 |
| 35,4 | 0,3137 | 34 | 0,3154 | 35 | 0,3591 |
| 45,2 | 0,3233 | 44 | 0,3269 | 35,1 | 0,3582 |
| 59,5 | 0,3410 | 49 | 0,3331 | 35,6 | 0,3604 |
| 64,5 | 0,3493 | 54 | 0,3386 | 40,2 | 0,3776 |
| 69,5 | 0,3529 | 59 | 0,3444 | 44,5 | 0,3872 |
| 73,8 | 0,3584 | 64 | 0,3559 | 45 | 0,3898 |
| 78,6 | 0,3739 | 68,5 | 0,3803 | 48 | 0,3890 |
| 83,9 | 0,4039 | 73,5 | 0,4042 | 52,3 | 0,3880 |
| 89,1 | 0,4241 | 78,5 | 0,4141 | 54 | 0,3872 |
| 94,2 | 0,4297 | 82,5 | 0,4197 | 56,7 | 0,3843 |
| 100,2 | 0,4329 | 88,3 | 0,4239 | 59,8 | 0,3827 |
| 110,2 | 0,4487 | 98,8 | 0,4299 | 62,8 | 0,3808 |
| 125,9 | 0,4618 | 107,5 | 0,4359 | 67 | 0,3753 |
| 141,4 | 0,4672 | 118,5 | 0,4444 | 76,2 | 0,3739 |
| 156,9 | 0,4765 | 134 | 0,4543 | 86 | 0,3772 |
| 173,1 | 0,4892 | 149,5 | 0,4632 | 95 | 0,3802 |
| | | 168,2 | 0,4764 | 102,6 | 0,3866 |
| | | 180,5 | 0,4874 | 116,5 | 0,3862 |
| | | | | 132,7 | 0,3926 |
| | | | | 150,4 | 0,3993 |

Tab. 1. Spezifische Wärme von Polystyrol.

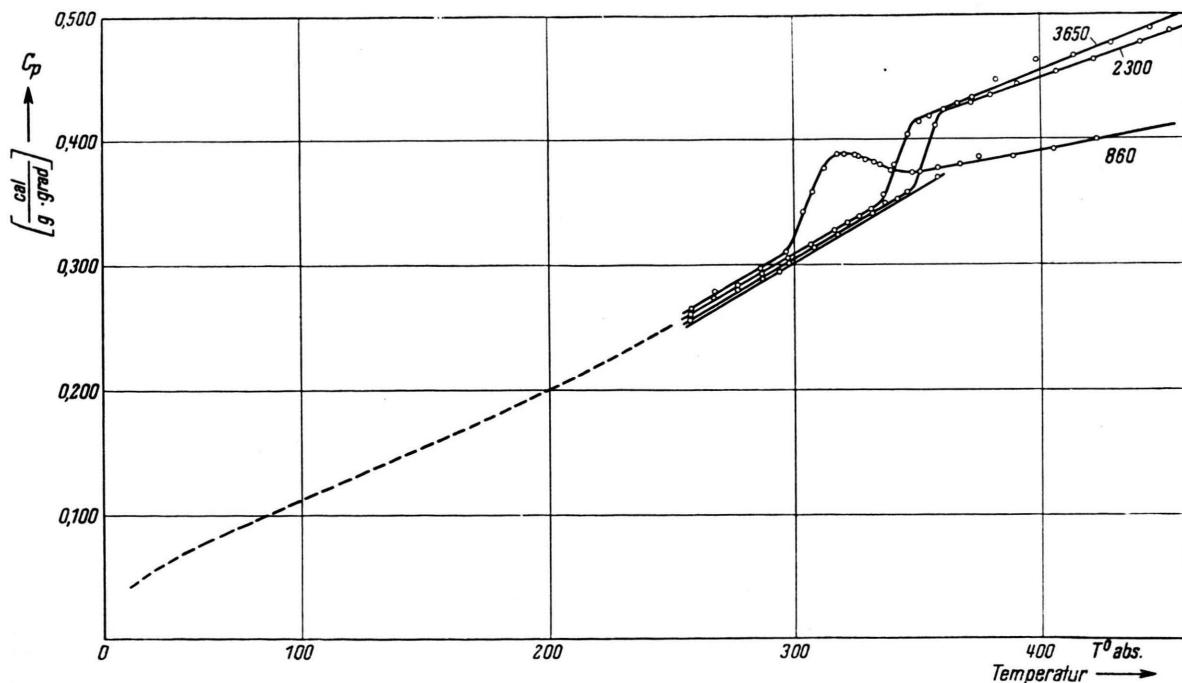


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme c_p einiger Polystyrole vom Molekulargewicht M . Gestrichelt die Meßdaten von Brickwedde³. Unsere Werte sind nach einer stationären Methode gemessen und daher Gleichgewichtswerte. Sie unterscheiden sich im fixiert-flüssigen Zustand von Brickweddes Messungen, im festen hingegen nicht.

Zur Vervollständigung sind für tiefe Temperaturen die Werte von Brickwedde³ gestrichelt eingetragen. Die Kurven zeigen den für amorph erstarrende Stoffe an der Einfriertemperatur auftretenden Sprung von c_p . Zu diesen Kurven kommen noch zwei weitere aus Teil I sowie eine Teilkurve für ein sehr hochmolekulares Styrol.

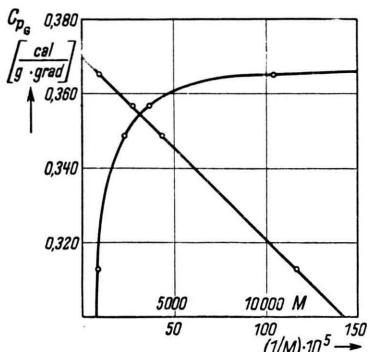


Abb. 2. Die c_{p_G} -M- und c_{p_G} - $1/M$ -Kurven.

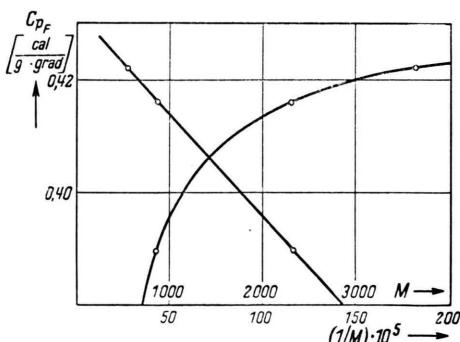


Abb. 3. Die c_{p_F} -M- und c_{p_F} - $1/M$ -Kurven.

Zur analytischen Beschreibung muß man einige Werte der Kurven wählen, wobei es für die Beurteilung der physikalischen Eigenschaften einer homologen Reihe wichtig ist, die Stoffe bei übereinstimmenden Zuständen zu vergleichen. Eine schematische Wahl der Zimmertemperatur beispielsweise zur Gewinnung eines den Stoff beschreibenden Wertes kommt aus diesem Grunde nicht in Frage, weil sich die Ketten der polymerhomologen Reihe je nach ihrer Länge bei Zimmertemperatur in verschiedenen Anregungszuständen befinden. Genau wie der Schmelzpunkt ist auch die Einfriertemperatur eine Temperatur, bei der sich alle Glieder der polymerhomologen Reihe in übereinstimmenden

Zuständen befinden. Sie wird deshalb zur Beurteilung der Größe von c_p gewählt.

Die Einfriertemperatur T_G wird am einfachsten durch Aufnahme von Volumen-Temperaturkurven als Schnittpunkt der Liquidus- und Solidus-Kurven bestimmt.

Extrapoliert man die Solidus-Kurve von c_p linear und legt im Wendepunkt des Sprunges von c_p die Wendetangente an, so erhält man einen Schnittpunkt, dessen Abszisse mit der volumetrisch bestimmten Einfriertemperatur zusammenfällt. Die spezifische Wärme dieser Temperatur wird im folgenden c_{p_G} genannt. Extrapoliert man in gleicher Weise den Liquidus-Teil der c_p -Kurve bis zum

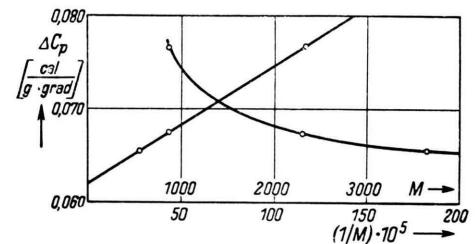


Abb. 4. Die Abhängigkeit des c_p -Sprunges im Einfriergebiet von M und $1/M$.

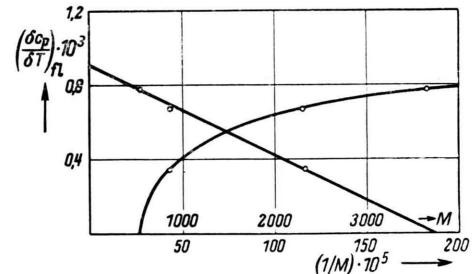


Abb. 5. Die Abhängigkeit von $\partial c_p / \partial T$ im fixiert-flüssigen Zustand von M und $1/M$.

Schnittpunkt mit der Wendetangente, so erhält man die Ordinate c_{p_F} . Beide Ordinaten entsprechen den Werten der festen und fixiert-flüssigen Phasen in der Art, wie die Volumina von fester und flüssiger Phase am Schmelzpunkt eines kristallinen Stoffes, die sich ebenfalls um Δv unterscheiden. Die entsprechende Differenz ist in unserem Falle

$$\Delta c_p = c_{p_F} - c_{p_G} \quad (1)$$

Die Solidus- und Liquidus-Kurven von c_p lassen sich also in einem beschränkten Temperaturgebiet oberhalb und unterhalb der Einfriertemperatur T_G durch Geraden annähern, deren Steigungen $\partial c_p / \partial T$ mit dem die jeweilige Phase kennzeichnenden In-

³ F. G. Brickwedde aus R. M. Boundy u. R. F. Boyer, „Styrene“, Reinhold Publish. Comp., New York.

dex G oder F versehen werden. Wertet man die Kurven der Abb. 1 in der angegebenen Form aus, so ergeben sich folgende Abhängigkeiten, die in den Abb. 2 bis 5 als Funktionen des Makromolekulargewichts M aufgetragen sind.

$$c_{pG} = 0,370 - 49,25/M \text{ [cal g}^{-1} \text{ grad}^{-1}\text{]}, \quad (2)$$

$$c_{pF} = 0,432 - 36,4/M, \quad (3)$$

$$(\partial c_p / \partial T)_G = 1,138 \cdot 10^{-3} \text{ [cal g}^{-1} \text{ grad}^{-2}\text]}, \quad (4)$$

$$(\partial c_p / \partial T)_F = 0,91 \cdot 10^{-3} - 0,493/M, \quad (5)$$

$$\Delta c_p = 0,062 + 12,85/M \text{ [cal g}^{-1} \text{ grad}^{-1}\text{]}. \quad (6)$$

B. Deutung der Ergebnisse

Die Deutung der c_p -Abhängigkeit von der Kettenlänge innerhalb einer polymerhomologen Reihe läßt sich unter zwei Gesichtspunkten durchführen.

1. Unterschiede in c_p durch Frequenzverschiebung

Bekanntlich läßt sich die spezifische Wärme analytisch durch eine Summe von Debye(D)-Funktionen und Planck-Einstein(P)-Funktionen darstellen. Die D-Funktionen umfassen hauptsächlich den akustischen, die P-Funktionen etwa den optischen Teil des Frequenzspektrums eines Moleküls. Zur Anwendungsmöglichkeit der Theorie gehört, daß sich die Stoffe im festen Zustand befinden, was unterhalb der Einfriertemperatur der Fall ist. Nach Überschreitung derselben treten hochpolymere Stoffe in den Zustand der Flüssigkeit mit fixierter Struktur ein. In diesem Zustand ist noch kein Platzwechsel der Moleküle möglich, er läßt sich deshalb ebenfalls mit den Theorien beschreiben, welche auf den festen Zustand angewendet werden.

Im festen Zustand unterscheiden sich die Werte von c_p der Glieder einer polymerhomologen Reihe sehr wenig; das zeigt besonders die Abb. 1. Die charakteristischen Temperaturen der D-Funktionen für Polystyrol kann man nach der Formel von Grüneisen-Lindemann

$$\theta_0 = K \sqrt{\frac{T_G}{M \cdot V^{\frac{2}{3}}}}, \quad (7)$$

angewendet auf die Einfriertemperatur und das Molekulargewicht des in Betracht kommenden Kettengliedes, unter Verwendung der von Eucken⁴ für Moleküle angegebenen Konstanten, berechnen.

⁴ A. Eucken u. Karwat, Z. physik. Chem., Abt. A **112**, 482 [1928].

⁵ Andrew, Berliner Berichte 1919, S. 198.

Die zu den charakteristischen Temperaturen gehörigen Grenzfrequenzen lassen sich dann nach der Beziehung $\theta_0 \simeq (h \nu_g / k)$ berechnen.

Polystyrol besteht aus Ketten von CH_2 -Gliedern, an denen in gewissen Abständen Benzolringe hängen. Für die Schwingung der Benzolringe gegen die Kette wählt man am zweckmäßigsten die von Andrew⁵ für Benzol gewählte Frequenz, einem $\theta = 200$ entsprechend, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Benzolringe im Polystyrol nicht rotieren können. Für die Frequenz der CH_2 -Kettenglieder kann man die Beziehung (7) anwenden, indem man für das Volumen V dasjenige von Polyäthylen einsetzt. Es wurde in einer früheren Arbeit⁶ analytisch beschrieben. Man erhält $\theta = 286$ für die Ketten schwingung. Mit diesen charakteristischen Temperaturen für die D-Funktionen und den bekannten Frequenzen für die in Frage kommenden C—C-, C—H- usw. Schwingungen für die P-Funktionen im optischen Teil erhält man die Formel:

$$\begin{aligned} c_p = & 1 D \left(\frac{200}{T} \right) + 1 D \left(\frac{290}{T} \right) \\ & + 2 P \left(\frac{568}{T} \right) + 4 P \left(\frac{1470}{T} \right) \quad (8) \\ & + 2 P \left(\frac{2226}{T} \right) \\ & + 0,0214 \left[D \left(\frac{200}{T} \right) + D \left(\frac{290}{T} \right) \right]^2 \frac{T}{T_G}. \end{aligned}$$

Sie beschreibt einigermaßen befriedigend den Verlauf von c_p unterhalb T_G .

Obwohl man die Debye-Theorie auf den fixiert-flüssigen Zustand anwenden könnte, ist das formalmäßig tatsächlich unmöglich. Man müßte dazu das Spektrum der Frequenzen sowohl im akustischen als auch im optischen Teil erheblich verschieben, wozu jedoch kein Anlaß vorliegt. Das zeigt einerseits das Ultrarotspektrum, welches nur eine Intensitätsänderung oder Änderung der Bandbreite aber keine Frequenzverschiebung aufweist. Andererseits ist dieses aus Beziehung (7) ersichtlich. Setzt man nämlich in ihr für V den Wert für das dimere Styrol ein, so erhält man als Grenztemperatur $\theta_{(P=2)} = 329$, für unendlich lange Makromoleküle hingegen $\theta_{(P \rightarrow \infty)} = 343$. Diese beiden Werte gehören aber dem gleichen Frequenzband an. Die Divergenz der c_p -Kurven im fixiert-flüssigen

⁶ K. Ueberreiter u. G. Kanig, Z. Naturforschg. **6a**, 551 [1951].

Zustand muß daher eine andere Ursache besitzen. Das fordert allein schon die Tatsache, daß man das Frequenzspektrum eines größeren Moleküls ziemlich genau aus den Frequenzen zusammensetzen kann, die den aufbauenden Gruppen des Moleküls entsprechen, und diese ändern sich innerhalb einer polymerhomologen Reihe nur quantitativ, aber nicht qualitativ.

2. Unterschiede in c_p oberhalb T_G beruhen auf Torsionsschwingungen

Wie bereits in Teil I geschildert, schwingen die Kettenglieder eines Makromoleküls unterhalb der Einfriertemperatur transversal in der Kettenebene. Oberhalb der Einfriertemperatur treten Torsionsschwingungen der Kettenglieder auf, welche wegen der chemischen Verknüpfung zu einem Makromolekül genau wie die Transversalschwingungen untereinander sehr stark gekoppelt sind. Es wird sich daher auf dem Makromolekül eine stehende Welle ausbilden.

An den Enden der Kette, die freier und deshalb leichter anregbar sind, wird stets ein Schwingungsbauch liegen. Die unterschiedliche Bewegungsmöglichkeit von End- und Mittelgliedern gestattet, die physikalischen Eigenschaften der Makromoleküle, welche gewöhnlich additiv sind, wie Refraktion, Volumen und nun auch c_p als Funktionen der Zusammensetzung eines scheinbaren Zweistoffsystems bestehend aus End- und Mittelgliedern, zu beschreiben. Die Ansätze dazu sind aus früheren Arbeiten zu entnehmen^{6,7}.

C. Der Wärmeinhalt eines Polymeren, zusammengesetzt aus End- und Mittelgruppen

Wie in der Arbeit⁶ für das Volumen, gilt für den Wärmeinhalt eines Polymeren

$$H = (P - 2) H_{M^*} + 2 H_E.$$

(H Molwärme des Makromoleküls, H_{M^*} Molwärme eines Mittelgliedes, H_E Molwärme eines Endgliedes, P = Kettenlänge = Polymerisationsgrad).

Der spezifische Wärmeinhalt ist demnach

$$\frac{H}{M} = h = \frac{H_{M^*}}{104} + \frac{2 (H_E - H_{M^*})}{M}.$$

Differenziert man diesen Ausdruck nach T , so erhält man unter Konstanthaltung des Druckes, von dem H ebenfalls abhängt:

⁷ K. Ueberreiter u. G. Kanig, J. Colloid Sci. 7, 569 [1952].

$$\partial h / \partial T = \partial h_{M^*} / \partial T + 208 (\partial h_E / \partial T - \partial h_{M^*} / \partial T) / M$$

oder

$$c_p = c_p^{M^*} + 208 (c_p^E - c_p^{M^*}) / M. \quad (8a)$$

Man kann diese Gleichung auf die Solidus-Kurve (mit Index G) und die Liquidus-Kurve (mit Index F) anwenden.

Für die Temperaturabhängigkeit von c_p erhält man aus (8a) durch Differentiation

$$\partial c_p / \partial T = \partial c_p^{M^*} / \partial T + 208 (\partial c_p^E / \partial T - \partial c_p^{M^*} / \partial T) / M. \quad (9)$$

Ein Koeffizientenvergleich von Gl. (8a) mit den experimentell gefundenen Gln. (2) und (3) ergibt die Werte

$$c_{p_G}^E = 0,13, \quad c_{p_G}^{M^*} = 0,37$$

und

$$c_{p_F}^E = 0,257, \quad c_{p_F}^{M^*} = 0,432.$$

Für die Sprünge Δc_p an der Einfriertemperatur ergibt sich

$$\Delta c_p^E = 0,127 \quad \text{und} \quad \Delta c_p^{M^*} = 0,062.$$

Die Temperaturabhängigkeit von c_{p_G} ist bei Kettenmittel- und -endgliedern in dem Teil der Kurve unterhalb T_G , welcher annähernd linear ist, kaum unterschiedlich. Man erhält aus (4) und (9)

$$\partial c_{p_G}^E / \partial T = \partial c_{p_G}^{M^*} / \partial T = \partial c_{p_G} / \partial T = 1,138 \cdot 10^{-3} \quad [\text{cal g}^{-1} \text{ grad}^{-2}].$$

Bei Transversalschwingungen ist also die Anregungsenergie beider Arten von Kettengliedern in gleicher Weise temperaturabhängig.

Anders liegen die Verhältnisse im fixiert-flüssigen Zustand, in welchem sowohl der Absolutbetrag als auch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von End- und Mittelgliedern verschieden sind. Die Torsionsschwingung der Endglieder, welche fast rotieren können, unterscheidet sich beträchtlich von der der Mittelglieder. Beträgt die Anregungsenergie bei der Einfriertemperatur im fixiert-flüssigen Zustand der Endglieder doch beinahe nur die Hälfte derjenigen der Mittelglieder im gleichen Zustand. Dementsprechend ist auch der Sprung von c_p bei Endgliedern doppelt so groß wie der bei Mittelgliedern. Die Änderung des Bewegungszustandes der letzteren, wenn sie zu drillen anfangen, ist nicht so beträchtlich wie bei den Endgliedern. Vergleicht man die Koeffizienten der Gl. (5) mit denen der Gl. (9), so erhält man die Temperaturabhängigkeit von $c_{p_E}^{M^*}$ und $c_{p_E}^E$.

Es ist $\partial c_{p_F}^E / \partial T = -1,46 \cdot 10^{-3}$

und

$$\partial c_{p_F}^{M^*} / \partial T = 0,91 \cdot 10^{-3}.$$

Der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme des Endgliedes im fixiert-flüssigen Zustand ist negativ, d. h. seine Anregungsenergie nimmt mit steigender Temperatur ab. Das Behindungspotential des Endgliedes wird mit steigender Temperatur flacher, weshalb die Torsionsschwingung leichter anregbar wird.

Der Temperaturkoeffizient von $c_{p_E}^{M^*}$ ist hingegen positiv. Die Kette wird durch die Torsionsschwingungen gedrillt und deshalb gespannt, da sie durch ihre Schwingungsknoten fixiert liegt. Diese Spannung nimmt mit der Temperatur zu und verursacht eine Zunahme der Anregungsenergie.

D. Das Minimum von c_p oberhalb von T_G beim niedrigmolekularen Polystyrol

Im Gegensatz zu den c_p -Kurven der hochmolekularen Polystyrole fällt c_p beim niedrigmolekularen Polystyrol $M = 860$ unmittelbar hinter dem Sprung Δc_p wieder ab. Nach Durchlaufen eines Minimalbetrages tritt dann mit wachsender Temperatur wieder ein Anstieg von c_p auf, so daß die Kurve ein Minimum aufweist. Das Minimum beim niedrigmolekularen Polystyrol läßt sich hauptsächlich damit erklären, daß infolge seiner kurzen Kettenlänge die Torsionsschwingungen der Mittelglieder nicht voll erregt werden, weil das ganze Molekül etwas gedreht werden kann. Berechnet man die Zahl der Mittelglieder, welche drillschwingen müßten, um den Temperaturkoeffizienten im linken, annähernd linearen Kurvenast des Minimums zu erzeugen, dann erhält man einen Wert von 78%. Natürlich ist das nicht so zu verstehen, daß 78% der Mittelglieder links vom Minimum Torsionsschwingungen ausführen, während die restlichen unangeregt bleiben. Es ist vielmehr so, daß die gesamte Kette um einen Minimalbetrag torquiert, der sich als Überhöhung von c_p äußert. Oberhalb des Minimums ist dann die Anregungsenergie aller Mittelglieder überschritten, und die Verhältnisse liegen wie bei den längeren Ketten. Extrapoliert man den rechten Kurvenast des Minimums bis zum Schnittpunkt mit der Wendetangente im Einfriergebiet, so erhält man einen kleineren Sprung Δc_p . Dieser geringere Wert ist den Torsionsschwingungen zuzuordnen. Die Überhöhung über diese linear extra-

polierte Liquidus-Kurve hinaus kann daher den Kippschwingungen des ganzen Moleküls zugeordnet werden. Das Polystyrol mit 16 C-Atomen Kettenlänge bildet den Übergang von den mikro- zu den makromolekularen Kettenlängen.

II. Die Wärmekapazität

Die Wärmekapazität $\varepsilon = c_p/v$ ist ein wichtiges Maß für die Beurteilung der Wärmeleitfähigkeit $\lambda = \varepsilon \cdot a$, dem Produkt aus Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit a .

Man kann die Wärmekapazität des reinen Mittel- und Endgliedstoffes mit den c_p -Werten dieser Arbeit und den Volumenwerten aus Tab. 2 berechnen.

| t (°C) | Molekulargew. 3650 | | Molekulargew. 2300 | | Molekulargew. 860 | |
|--------|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|
| | $v \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$ | $t (°\text{C})$ | $v \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$ | $t (°\text{C})$ | $v \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$ | $t (°\text{C})$ |
| — 20 | 0,9400 | — 20 | 0,9430 | — 20 | 0,9339 | |
| — 10 | 0,9425 | — 10 | 0,9450 | — 10 | 0,9363 | |
| 0 | 0,9448 | 0 | 0,9468 | 0 | 0,9387 | |
| + 10 | 0,9476 | + 10 | 0,9487 | + 10 | 0,9410 | |
| 20 | 0,9497 | 20 | 0,9508 | 20 | 0,9434 | |
| 30 | 0,9523 | 30 | 0,9528 | 30 | 0,9470 | |
| 40 | 0,9547 | 40 | 0,9548 | 40 | 0,9525 | |
| 50 | 0,9572 | 50 | 0,9567 | 50 | 0,9582 | |
| 60 | 0,9595 | 60 | 0,9586 | 60 | 0,9638 | |
| 70 | 0,9620 | 70 | 0,9621 | 70 | 0,9695 | |
| 81 | 0,9660 | 79 | 0,9670 | 80 | 0,9751 | |
| 91 | 0,9715 | 90 | 0,9725 | 90 | 0,9807 | |
| 100 | 0,9764 | 100 | 0,9777 | 100 | 0,9862 | |
| 115 | 0,9845 | 115 | 0,9855 | 110 | 0,9920 | |
| 125 | 0,9900 | 130 | 0,9935 | 120 | 0,9976 | |
| 135 | 0,9956 | 140 | 0,9987 | 130 | 1,0032 | |
| 145 | 1,0010 | 150 | 1,0040 | 140 | 1,0088 | |
| 155 | 1,0065 | 160 | 1,0092 | 150 | 1,0145 | |
| 165 | 1,0120 | 170 | 1,0145 | 160 | 1,0202 | |
| 175 | 1,0175 | 180 | 1,0197 | 170 | 1,0260 | |
| 185 | 1,0230 | | | 180 | 1,0316 | |

Tab. 2. Spezifisches Volumen v von Polystyrol.

Man erhält für den Solidus-Punkt des c_p -Sprunges

$$\varepsilon_G^E = 0,13/0,92 \quad \text{und} \quad \varepsilon_G^{M^*} = 0,37/0,97 \\ = 0,14 \quad \quad \quad = 0,38,$$

für den Liquidus-Punkt hingegen

$$\varepsilon_F^E = 0,26/0,92 \quad \text{und} \quad \varepsilon_F^{M^*} = 0,43/0,97 \\ = 0,28 \quad \quad \quad = 0,44.$$

Die prozentuale Änderung der Wärmekapazität bei Erregung der Torsionsschwingung im Einfriergebiet beträgt also bei den Endgliedern

$$\frac{\Delta \varepsilon^E}{\varepsilon_G^E} \cdot 100 = 100\%,$$

bei den Mittelgliedern jedoch nur

$$\frac{\Delta \varepsilon^{M^*}}{\varepsilon_G^{M^*}} \cdot 100 = 16\%.$$

Das wiederum zeigt deutlich, wie gering letzten Endes die Torsionsschwingungen im Vergleich zu Rotationsbewegungen freier Moleküle in einer Flüssigkeit sind. Den letzteren entsprechen die Endgruppen angenähert, jedoch nicht vollständig.

III. Der Wärmeinhalt

Durch Integration über die spezifische Wärme in einem Meßbereich kann der analytische Ausdruck für die Enthalpie dargestellt werden. Er lautet angenähert für Polystyrole im Temperaturintervall von 0 bis T

$$H \approx \int_0^{T_G} c_{p_G} dT + \int_{T_3}^T c_{p_F} dT.$$

Mit den Ausdrücken (2) für c_{p_G} und (3) für c_{p_F} ergibt sich die Formel

$$H \approx (0,37 - 49,25/M) T_G + (0,432 - 36,4/M) \cdot (T - T_G). \quad (10)$$

In diesen Ausdruck lässt sich für T_G die früher gewonnene Beziehung⁶

$$T_G = \frac{P \cdot 10^3}{5,19 + 2,7 P} \quad (11)$$

einsetzen. Man kann die Formel zur Abschätzung des Wärmeinhaltes homologer Polystyrole als Funktion der Temperatur und der Kettenlänge in der Praxis gut anwenden.

IV. Die Temperaturleitfähigkeit a

A. Meßergebnisse

Bereits im Teil I wurde erstmalig beim Polystyrol der Verlauf der Temperaturleitfähigkeit a in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. In dieser Arbeit wurden nach Verbesserung der Apparatur

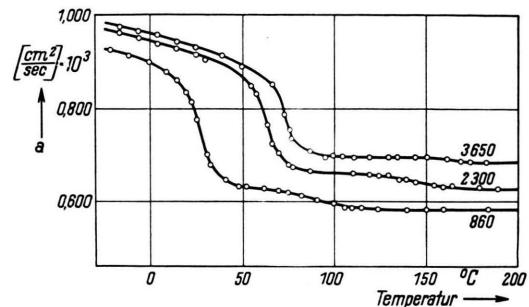


Abb. 6. Die Temperaturabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit einiger Polystyrole vom Molekulargewicht M .

| Molekulargewicht 3650 | | Molekulargewicht 2300 | | Molekulargewicht 860 | |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|
| t (°C) | a (cm²/sec) | t (°C) | a (cm²/sec) | t (°C) | a (cm²/sec) |
| — 15,8 | 0,9762 · 10 ⁻³ | — 15,8 | 0,9608 · 10 ⁻³ | — 20,8 | 0,9252 · 10 ⁻³ |
| — 5,8 | 0,9648 | — 5,8 | 0,9500 | — 10,8 | 0,9128 |
| + 4,6 | 0,9555 | + 4,6 | 0,9380 | + 0,4 | 0,8989 |
| 14,6 | 0,9405 | 14,6 | 0,9285 | + 9,6 | 0,8774 |
| 24,9 | 0,9297 | 24,9 | 0,9135 | 19,6 | 0,8327 |
| 30 | 0,9220 | 30 | 0,9020 | 25 | 0,7740 |
| 39 | 0,9083 | 39 | 0,8928 | 30 | 0,6999 |
| 49 | 0,8846 | 47,5 | 0,8730 | 35 | 0,6597 |
| 57 | 0,8607 | 55 | 0,8460 | 44 | 0,6337 |
| 67 | 0,8493 | 61 | 0,8010 | 52 | 0,6305 |
| 73 | 0,7830 | 63 | 0,7800 | 56,5 | 0,6278 |
| 72,5 | 0,7991 | 67 | 0,7200 | 62 | 0,6276 |
| 76 | 0,7507 | 75,5 | 0,6741 | 71 | 0,6102 |
| 81 | 0,7342 | 78 | 0,6718 | 82 | 0,6081 |
| 87,5 | 0,7061 | 87,5 | 0,6640 | 91 | 0,6013 |
| 96 | 0,6918 | 96 | 0,6600 | 106 | 0,5847 |
| 111,4 | 0,6918 | 111 | 0,6585 | 115 | 0,5815 |
| 130 | 0,6933 | 120 | 0,6548 | 124 | 0,5814 |
| 139,8 | 0,6949 | 130 | 0,6520 | 140 | 0,5791 |
| 151,3 | 0,6918 | 136 | 0,6450 | 150 | 0,5790 |
| 170 | 0,6841 | 145 | 0,6390 | 185 | 0,5790 |
| 184 | 0,6827 | 155 | 0,6310 | | |
| | | 190 | 0,6240 | | |
| | | 204 | 0,6210 | | |

Tab. 3. Temperaturleitfähigkeit a von Polystyrol.

sehr gut reproduzierbare Werte erhalten. Die Kurven der Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abb. 6.

Im Gegensatz zu c_p muß man die Temperaturleitfähigkeit α auf das gesamte Molekül beziehen, da ihre Aufteilung in das Zweistoffsysteem End- und Mittelglieder bei dieser intensitätsgesunden Größe nicht sinnvoll erscheint.

Die α -Kurven in Abb. 6 mit den Messungen in Tab. 3 sind abfallende Kurven mit zwei Sprungstellen, die aber keine Unstetigkeiten darstellen. Aus diesem Grunde muß der numerische Wert für die Sprunghöhen durch Definition festgesetzt werden. Die Sprünge teilen den Kurvenverlauf in drei Teile. Der Kurvenast links von dem ersten größeren Temperaturleitfähigkeits-Sprung $\Delta \alpha_G$ entspricht dem amorphen festen Zustand, der Kurventeil zwischen dem ersten und dem zweiten Sprung $\Delta \alpha_F$ dem fixiert-flüssigen Zustand und der rechte Kurventeil dem Übergangsbereich in das Gebiet der Flüssigkeit.

Die numerischen Werte für die Sprünge $\Delta \alpha_G$ und $\Delta \alpha_F$ erhält man durch Anlegen der Wendepunktstangente im Einfriergebiet und der Grenztangente der Solidus-Kurve und Solidus-Liquidus-Kurve, den zweiten Sprung $\Delta \alpha_F$ als Differenz des mittleren und rechten Kurventeiles, die beide horizontal verlaufen.

Die Messungen, aufgetragen in Tab. 3 und eingezeichnet in Abb. 7, ergeben die Gleichungen:

$$\Delta \alpha_G = 0,268 \cdot 10^{-3} - 0,0208 \cdot 10^{-6} M \quad [\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}] \quad (12)$$

$$\Delta \alpha_F = 0,063 \cdot 10^{-3} - 0,0144 \cdot 10^{-6} M. \quad (13)$$

Die volumetrisch gemessene Einfriertemperatur ist genau die Abszisse des Wendepunktes des ersten Abfalls der α -Kurven. Die dazugehörigen Ordinaten haben bei allen Kettenlängen den gleichen Wert. Das ist ein sehr beachtenswertes Ergebnis. Die Polystyrole frieren bei gleichen Werten der Temperaturleitfähigkeit ein, die Einfriertemperatur charakterisiert also tatsächlich einen übereinstimmenden Zustand. Der für alle Polystyrole übereinstimmende Wert der Temperaturleitfähigkeit bei T_G ist

$$\alpha_G = 0,756 \cdot 10^{-3} \quad [\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}]. \quad (14)$$

Die Temperaturleitfähigkeit von α im Wendepunkt des Sprunges bei der zweiten geringeren sprunghaften Änderung ist kettenlängenabhängig. Die Steigung des Solidus-Teiles der Kurve ist im

durchmessenen Temperaturintervall kettenlängenunabhängig und konstant. Es gilt:

$$(d\alpha/dT)_G = -1,075 \cdot 10^{-6} \quad [\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ grad}^{-1}] \quad (15)$$

für $T < T_G$. Die Steigungen der Kurven im fixiert-flüssigen und flüssigen Zustand sind Null.

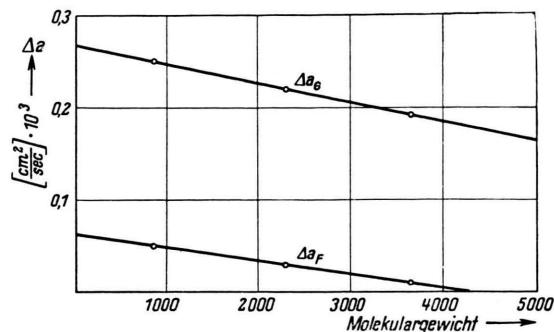


Abb. 7. Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Sprünge $\Delta \alpha_G$ und $\Delta \alpha_F$.

B. Deutung der Ergebnisse

Wie bereits früher^{1,2} geschildert, kann man die Temperaturleitfähigkeit als ein Maß für die Koppelung der Moleküle ansehen. Unterhalb der Einfriertemperatur T_G nimmt α bis zur Einfriertemperatur mit dem Gefälle (15) ab.

Die Kettenlängenabhängigkeit von (15) ist bei amorphen Polystyrolen so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann.

Die molekularkinetische Deutung des Sprunges von α im Einfriergebiet muß von dem wichtigen experimentellen Ergebnis ausgehen, daß bei T_G unabhängig von der Kettenlänge die Temperaturleitfähigkeit den gleichen Wert (14) besitzt. Die Kettenglieder können also bei einer bestimmten zwischenmolekularen Kopplung zu tordieren anfangen. Allerdings steigt die Einfriertemperatur, bei welcher das geschieht, mit der Kettenlänge und strebt einem Grenzwert zu. Die kinetische Energie eines Kettengliedes nimmt also bei konstanter Temperatur mit wachsender Kettenlänge ab⁸, weshalb zur Erreichung der gleichen kritischen Schwingung und damit eines gleichen Wertes der Temperaturleitfähigkeit höhere Temperaturen angewendet werden müssen. Die Anregungsenergie der Torsionsschwingung steigt demnach mit der Kettenlänge und strebt einem Grenzwert zu.

⁸ K. Ueberreiter u. H. J. Orthmann, Kolloid-Z., im Druck.

Die Kopplung der Kettenglieder nimmt im Einfriergebiet, dem Sprung Δa_G , entsprechend ab. Die Sprunghöhe Δa_G wird aber mit wachsender Kettenlänge nach Formel (12) geringer. Nach Erreichung des gleichen Wertes von a nimmt also die weitere Anregung der Drillschwingung, verbunden mit einer Abnahme von a , bei langen Ketten weniger zu als bei kurzen. Das ist auf die Spannung der Ketten zurückzuführen, wie gleich geschildert werden wird.

Bei weiterer linearer Abnahme mit der Kettenlänge gemäß (12) müßte der Sprung der Temperaturleitfähigkeit im Einfriergebiet etwa bei der Kettenlänge 130 verschwunden sein. Das ist aber nicht der Fall der zunehmenden Verschlaufung der Makromoleküle wegen, müßte aber bei völlig parallelen Makromolekülen zu erwarten sein. Die Formel (12) scheint als ein Grenzgesetz für kurze Ketten zu gelten.

Das Temperaturintervall von T_G bis zum zweiten Sprung Δa_F der Temperaturleitfähigkeit ist das Zustandsgebiet fixiert-flüssig⁹. Die Fixierung der Struktur erfolgt durch die Knotenstellen der Schwingungsbewegung auf dem Makromolekül. Die Zahl der Knoten ist temperaturabhängig, indem sie mit steigender Temperatur abnimmt. Die Drillschwingung versucht nun die Ketten aufzurichten, die Knoten hingegen die Struktur zu fixieren. Dadurch wird das Makromolekül gespannt. Da mit steigender Temperatur die Zahl der Knoten ab- und die Spannung zunimmt, wird in einem bestimmten Temperaturbereich die Spannung stärker sein als die zwischenmolekularen Kräfte der Knoten auf dem Makromolekül. In diesem Bereich wird sich daher die Spannung des Makromoleküls ausgleichen.

Die Aufhebung der Spannung erleichtert die Drillschwingung wieder, wodurch sekundär die Kopplung der Kettenglieder, gemessen durch die Sprunghöhe Δa_F , herabgesetzt wird. Die Knotenzahl nimmt bei konstanter Temperatur mit der Kettenlänge zu, weshalb sich der Äquivalenzwert von Spannung — Knotenfixierung zu höheren Temperaturen verschiebt. Das kann man durch die Temperaturabhängigkeit der Wendepunktsabszisse von a_F messen und erhält für Polystyrole die Formel

$$\frac{1}{T_F} = 0,00217 + 0,550/M, \quad (16)$$

welche bis zur Kettenlänge 8 die Meßwerte gut wiedergibt. Die Temperatur des Äquivalenzwertes

⁹ K. Ueberreiter, Kolloid-Z. 102, 272 [1943].

von thermischer Spannung — Knotenfixierung auf dem Makromolekül kann man als — molekulare — Fließtemperatur T_F definieren. Gl. (16) gestattet dann eine Betrachtung der Kettenlängenabhängigkeit der zwischenmolekularen Kräfte. Es ist für den Deutungsversuch wichtig, daß der Beziehung (16) die gleiche Funktionsart zugrunde liegt wie eine die Kettenlängenabhängigkeit der Einfriertemperatur beschreibende Gl. (10) der Arbeit⁶. Oberhalb T_G bis zu T_F kann daher ein makromolekularer Stoff tatsächlich als ein Zweistoffsysteem aus End- und Mittelgliedern angesehen werden. Für T_F gilt daher ebenfalls

$$\frac{1}{T_F} = \frac{\gamma_{M^*}}{T_F^{M^*}} + \frac{\gamma_E}{T_F^E}. \quad (17)$$

Ein Vergleich mit den die Messungen wiedergebenden Gl. (16) ergibt für die molekulare Fließtemperatur des reinen Endgliedstoffes des Polystyrols

$$t_F^E = -65^\circ\text{C}$$

und für die molekulare Fließtemperatur des reinen Mittelgliedstoffes

$$t_F^{M^*} = 187^\circ\text{C}.$$

Die Fließtemperatur des reinen Endgliedstoffes, des Dimeren also, liegt etwa 10° oberhalb seiner Einfriertemperatur, wie es zu fordern wäre.

Nach Gl. (12) nimmt die Sprunghöhe Δa_F mit der Kettenlänge ab und verschwindet bei der Kettenlänge 40. Bei dieser Kettenlänge, 80 C-Atomen entsprechend, ist der thermische Spannungsausgleich durch molekulare Fließen so geringfügig geworden, daß er keine Erleichterung der Torsionsschwingungen der Mittelglieder mehr gewährt, weshalb $\Delta a_F = 0$ wird.

Es ist aufschlußreich, die molekulare Fließgrenze $t_F^{M^*}$ des Mittelgliedes, der unendlich langen Kette also, mit der Fließtemperatur zu vergleichen, welche die Grenzkettenlänge 40 aus Gl. (12) besitzt. Setzt man das zur Kettenlänge 40 gehörige Molekulargewicht in (17) ein, so erhält man

$$t_F^{4160} = 162^\circ\text{C}.$$

Dieser Wert liegt tatsächlich sehr dicht an der oberen Fließgrenze mit 187° C.

V. Die Wärmeleitfähigkeit

A. Ergebnisse

Die Wärmeleitfähigkeit λ kann aus a , c_p und v nach der Beziehung

$$\lambda = a \cdot \frac{c_p}{v} = a \cdot \varepsilon$$

berechnet werden. Mit den Werten dieser Arbeit aus den Tab. 1, 2 und 3 ergeben sich die Kurven in Abb. 8. Schon im Teil I wurde λ für zwei Polystyrole berechnet; die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß das früher gefundene Maximum sich in zwei Maxima und ein relatives Minimum auflöst. Da das zweite Maximum mit der Kettenlänge abnimmt, wollen wir fernerhin nur von dem Minimum sprechen, das bemerkenswerterweise bei der Einfrier-temperatur T_G liegt.

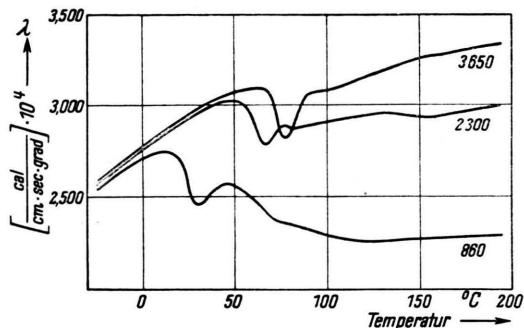


Abb. 8. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ einiger Polystyrole vom Molekulargewicht M .

Die λ -Kurven folgen im Festkörpergebiet fast unabhängig von der Kettenlänge einer Grenzkurve, divergieren dann und durchlaufen ein Minimum, dessen Koordinaten Funktionen der Kettenlänge sind. Nach Überschreiten des auf das Minimum folgenden Maximums fällt λ beim niedrigmolekularen Polystyrol sehr stark ab, bei längeren Ketten hingegen kaum noch. Der weitere Temperaturanstieg von λ wird hauptsächlich von c_p beeinflußt. Man entdeckt weiterhin auf der Kurve im fixiert-

flüssigen Zustandsgebiet eine Sprungstelle, welche durch den Temperaturleitfähigkeitssprung Δa_F hervorgerufen wird. Die Werte des Einfrierminimums von λ folgen der Beziehung

$$\lambda_G = 2,95 \cdot 10^{-4} - 0,0419/M. \quad (18)$$

B. Deutung der Ergebnisse

Infolge der bereits ausführlich besprochenen Kurven der Temperaturleitfähigkeit und spezifischen Wärme kann die Diskussion der λ -Kurven kurz gefaßt werden. Die Wärmeleitfähigkeit zeigt wie c_p , daß der Einfluß der Kettenlänge im Festkörperbereich zu vernachlässigen ist. Erst bei Anregung der Torsionsschwingungen im Einfriergebiet wird durch den Abfall der Kopplung der Kettenglieder ein Minimum erzeugt. Die Wärmeleitfähigkeit bei T_G steigt jedoch mit der Kettenlänge nach der Beziehung (18), die sich auch durch Kombination von (13) mit (2), (10) und der Formel für v_G aus der Arbeit I. e.⁶, allerdings in unhandlicher Form, erhalten läßt. Das Minimum wird also durch die Überlagerung von abfallender Temperaturleitfähigkeit und steigender Wärmekapazität erzeugt.

Der zweite, sehr geringe Abfall von λ charakterisiert den Übergang fixiert-flüssig — flüssig, wenn der Spannungsausgleich auf den Ketten eine schnell mit wachsender Kettenlänge verschwindende Herabsetzung der Kopplung hervorruft.

Der Abfall der Wärmeleitfähigkeit λ rechts vom Maximum, das dem Minimum bei T_G folgt, wird beim niedrigmolekularen Polystyrol durch das Verhalten der spezifischen Wärme verursacht. Für alle Werte der Wärmeleitfähigkeit auch oberhalb T_G ist c_p maßgebend, weshalb auf das in dem Abschnitt über die spezifische Wärme Gesagte verwiesen wird.

NOTIZEN

Zur Deutung von Leitfähigkeitsmessungen an Indiumantimonid

Von O. G. Folberth und O. Madelung

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen

(Z. Naturforsch. 8a, 673—675 [1953]; eingeg. am 16. September 1953)

Zur Bestimmung der Breite der verbotenen Zone in Halbleitern benutzt man allgemein die Tatsache, daß die Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen (d. h. im Gebiet der Eigenleitung) exponentiell ansteigt und der

Hall-Koeffizient multipliziert mit $T^{3/2}$ exponentiell abfällt. Aus der Neigung der beiden Kurven $\ln \sigma_i$ bzw. $\ln R_i T^{3/2}$ in Abhängigkeit von $1/T$ folgt dann direkt die Breite der verbotenen Zone. Beide Methoden führen bei Germanium zu den gleichen Ergebnissen.

Bei den Messungen an InSb zeigt es sich jedoch, daß hier diese beiden Methoden nicht ohne weiteres anwendbar sind. Die Eigenleitungssäste der Leitfähigkeitskurven sind im logarithmischen Maßstab keine Geraden, sondern verlaufen leicht gekrümmmt. Die „Eigenleitungskurven“ p-leitender Präparate verlaufen steiler als die n-leitender Präparate. Mit wachsendem Störstellengehalt nimmt die Steilheit der Eigen-