

Über die Temperaturabhängigkeit des molekularen Streulichtes von Lösungen mit Fadenmolekülen

Von H. G. FENDLER, W. HUSMANN und H. A. STUART

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. 9a, 552—560 [1954]; eingegangen am 28. April 1954)

Es wird eine Apparatur zur Messung des Temperaturverlaufs der Intensität und der Winkelabhängigkeit des Streulichtes von Lösungen mit Makromolekülen angegeben und die Fehlerquellen werden näher besprochen. Die mit dieser Apparatur gewonnenen Ergebnisse an Polystyrolen und Polymethacrylsäuremethylestern in verschiedenen Lösungsmitteln werden eingehend diskutiert. Es zeigt sich, daß in der Nähe des Ausfällpunktes sowohl in reinen Lösungsmitteln, wie vor allem in Mischungen von solchen mit Fällungsmitteln der 2. Virialkoeffizient anomal große negative Werte annimmt, vor allem wenn die Lösungen stark unterkühlt werden. Gleichzeitig beobachtet man eine besonders starke Einknäuelung der Fadenmoleküle. Die theoretisch erwartete Unabhängigkeit der Moleküllänge vom Lösungsmittel am Gleichgewichtsfällungspunkt hat sich nicht bestätigt.

Im Verlauf der Winkelabhängigkeit der Streustrahlung von Fadenmolekülen in Lösung mit der Temperatur hat man ein besonders geeignetes Hilfsmittel, um die thermodynamische Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittel- und den gelösten Molekülen zu verfolgen. Die Temperaturabhängigkeit der Moleküllänge ist bereits von Lösungsmittel zu Lösungsmittel sehr verschieden. So läßt ihr Verlauf erkennen, wie in guten Lösungsmitteln die Moleküle durch Solvation gestreckt werden, bzw. wie sie sich umgekehrt in schlechten Lösungsmitteln, besonders in der Nähe des Ausfällpunktes, einknäueln. Die Messung des 2. Virialkoeffizienten als Funktion der Temperatur liefert ein direktes Maß für die Güte eines Lösungsmittels bei der jeweiligen Temperatur. Besonders interessant werden solche Messungen in der Umgebung des Ausfällpunktes.

Versuchsanordnung und Durchführung der Messungen

a) Meßanordnung

Zur Messung der Intensität des Streulichtes hochpolymerer Lösungen wurde die in Abb. 1 schematisch dargestellte Meßanordnung benutzt. Als Lichtquelle diente eine Hg-Höchstdrucklampe der Firma Osram vom Typ HBO 200; neuerdings benutzen wir den Richtstrahler SP 500 der Firma Philips. Mit Hilfe des Linsensatzes L_1 bis L_3 und der Blenden B_1 bis B_5 durchsetzt ein praktisch paralleles Lichtbündel mit einem Querschnitt von $4 \times 14 \text{ mm}^2$ die Meßküvette K^* . Mit den auswechselbaren Interferenzfiltern I—F wird die gewünschte Wellenlänge primär-

seitig isoliert und sekundär etwa vorhandenes Fluoreszenzlicht unterdrückt. Die Mitte des Streuvolumens wird durch L_4 auf die Mitte der vor allem blauempfindlichen Photokathode eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) abgebildet, der zusammen mit dem stabilisierten Netzgerät NG 34 von der Firma Dr. Maurer geliefert wurde.

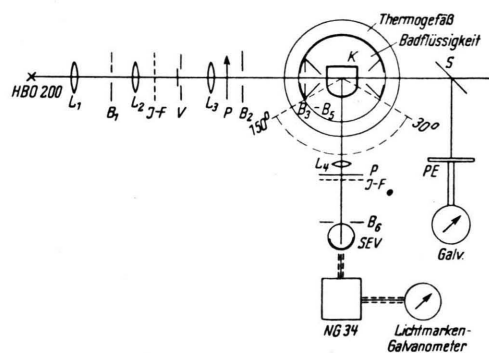


Abb. 1. Meßanordnung.

Zur Kontrolle des Primärlichtes wird ein geringer Teil des die Meßküvette durchsetzenden Lichtes an einem stark durchlässigen Spiegel S auf ein Photoelement PE abgezwiegt. In das Primär- und Streulicht können nach Bedarf Polarisatoren P eingeschaltet werden.

Im allgemeinen wurde mit unpolarisiertem Licht und der Wellenlänge 4358 Å gearbeitet. Das Streulicht ist in einem Winkelbereich von 30° bis 150° meßbar.

b) Meßgefäß

Abb. 2 zeigt das Meßgefäß in Schnitt und Grundriß. Ein Glaszylinder von etwa 95 mm innerem Durchmesser ist auf eine Kupferplatte aufgekittet, auf der weiter ein Küvettentisch mit Anlegewinkel zum reproduzierbaren Einsatz der Meßküvette und die Blenden montiert sind. Die Blenden B_3 bis B_5 halten falsches Licht

* L_3 dient dazu, die infolge der endlichen Größe der Blende B_1 und der kurzen Brennweite von L_2 vorhandene Divergenz des Lichtbündels auszugleichen.



fern, das aus Reflexionen an der rückwärtigen Glaswand und durch das unvermeidliche Streulicht beim Ein- und Austritt des Primärstrahls in der Glaswand entstehen könnte. Die Mittelblende B_4 ist so gearbeitet, daß eine Beleuchtung der Kanten der Winkelblende B_3 gerade vermieden wird.

Die Meßküvette ist als Halbzylinderküvette ausgebildet. Der Primärstrahl durchsetzt plane, schlierenfreie Glasflächen, so daß Reflexionen, die durch die Badflüssigkeit an sich schon auf ein Minimum beschränkt werden, nur in den Primärstrahl zurückfallen können. Als Badflüssigkeit diene zunächst Toluol, später Phthalsäurediäthylester, da dieser einen höheren Siedepunkt hat und sein Brechungsindex etwa dem des Glases entspricht. Die Achse der Halbzylinderwand der Küvette fällt mit der Glaszylinderachse und der Drehachse des Schwenkarmes, der den SEV trägt, zusammen und schneidet die Mittellinie des Primärstrahlbündels. Dadurch kann man bei Relativmessungen der Streuintensitäten lästige Korrekturen für Brechungseffekte vernachlässigen.

Das Meßgefäß ist von einem zylindrischen Thermogefäß umgeben, das einschließlich Deckel und Boden von der Thermostatenflüssigkeit durchspült wird und das lediglich Aussparungen für den ein- und ausfallenden Primärstrahl und ein Halbrundfenster zur Messung der Winkelabhängigkeit des Streulichtes hat. Im allgemeinen ist eine zeitliche Temperaturkonstanz von 0,1 Grad gewährleistet. Eine Ausmessung der räumlichen Temperaturverteilung innerhalb der Badflüssigkeit bei 100°C mit einem feinen Thermoelement als Sonde ergab Differenzen bis zu 0,2°, in unmittelbarer Nähe des Halbrundfensters bis zu 0,4°C.

c) Justierung und Kalibrierung der Apparatur

Die Justierung geschieht mit einem gleichschenkligen rechtwinkligen Prisma, das auf den Küvettentisch in den Anlegewinkel so eingesetzt wird, daß die Glaszylinderachse und somit auch die Drehachse des Schwenkarmes in seine Hypotenusenfläche fallen. Wenn der an der vorderen Kathetenfläche teilweise reflektierte Primärstrahl in sich selbst zurückfällt, muß der Schwenkarm, der den SEV trägt, einen rechten Winkel mit dem Primärstrahl bilden, damit der an der Hypotenusenfläche reflektierte Strahl auf die Mitte

der Photokathode des SEV trifft. Damit ist die 90°-Stellung festgelegt und der Teilkreis kann entsprechend eingestellt werden.

An Korrekturen sind zu berücksichtigen:

1. Volumenkorrektur: Theoretisch gilt für das wirksame Streuvolumen $V = V_{90}/\sin \theta$, wobei θ der Streuwinkel und V_{90} das bei $\theta = 90^\circ$ beobachtete Streuvolumen sind. Experimentell wurde die Korrektur mit einer alkoholischen Fluoreszeinlösung ermittelt, wobei sich wie Abb. 3 zeigt, gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert ergab. Auch bei Änderungen der Geometrie des Primärstrahls wie Variation des Bündelquerschnittes, leichte Divergenz oder Konvergenz des Strahlenbündels, schwankten die experimentellen Werte nur um Bruchteile eines Prozentes und sind somit innerhalb der Meßgenauigkeit von mindestens 1% als konstant anzusehen.

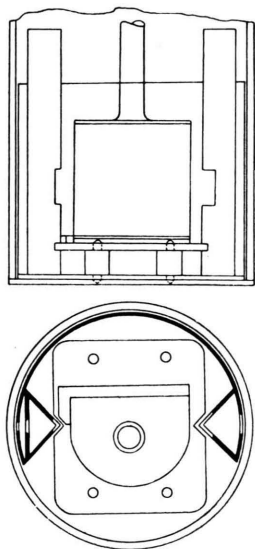


Abb. 2. Meßgefäß.

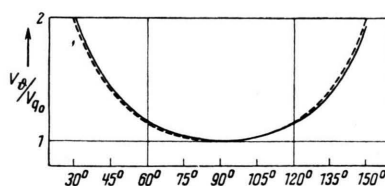


Abb. 3. Wirksames Streuvolumen; - - - theoretisch, — experimentell.

2. Korrektur für verschiedene Empfindlichkeit des SEV für vertikal und horizontal polarisiertes Licht: Es wurde festgestellt, daß die Empfindlichkeit für horizontal polarisiertes Licht um 13% größer war.

3. Rückstrahlkorrektur. Auf sie hat A. Oth¹ erstmals hingewiesen. Die Reflexionen des Primärlichtes an allen Grenzflächen von Medien mit verschiedenem Brechungsindex, die hinter dem wirksamen Streuvolumen liegen, bewirken, daß die Unsymmetrie zu klein gemessen wird. Wenn R das resultierende Reflexionsvermögen ist, so errechnen sich die unter 2 zu 90° symmetrisch liegenden Winkel ohne Reflexionen vorhandenen Streuintensitäten zu

$$I'_{\theta_1} = \frac{I_{\theta_1} - I_{\theta_2} R}{1 - R^2} \text{ bzw. } I'_{\theta_2} = \frac{I_{\theta_1} - I_{\theta_2} R}{1 - R^2}.$$

Für den Beobachtungswinkel 90° beträgt die Streuintensität dann $I'_{90} = I_{90} \cdot (1 + R)$. Dabei sind I_{θ_1} , I_{θ_2} und I_{90} die unter diesen Winkeln gemessenen Streuintensitäten. Will man die nur um den Faktor $(1 + R)$ vergrößerten Streuwerte für 90° nicht korrigieren, so multipliziert man die Formeln noch mit $(1 + R)$ und erhält:

$$I''_{\theta_1} = \frac{I_{\theta_1} - I_{\theta_2} R}{1 - R} \text{ bzw. } I''_{\theta_2} = \frac{I_{\theta_1} - I_{\theta_2} R}{1 - R} \text{ und } I''_{90} = I_{90}.$$

Ähnliche Formeln wurden außer von A. Oth, J. Oth und Desreux² auch von Schulz, Cantow und Meyerhoff³ angegeben.

¹ A. Oth auf dem Straßburger Kolloquium 1952.

² A. Oth, J. Oth u. V. Desreux, J. Polym. Sci. 10, 551 [1953].

³ G. V. Schulz, H. J. Cantow u. G. Meyerhoff, J. Polym. Sci. 10, 79 [1953].

4. Korrektur für gleiche Primärintensität im wirklichen Streuvolumen. Da das Primärlicht von den verschiedenen stark streuenden Substanzen (z. B. Lösung und Lösungsmittel) verschieden stark geschwächt wird, ist es richtig, die Intensität des Primärlichtes immer so zu wählen, daß sie im Streuvolumen stets gleich ist. Dazu ist es nötig, die Intensität des Primärlichtes vor und hinter der Streuzelle beim Einstellen zu messen. Bei verschiedenen stark streuenden Substanzen kann man danach die Lampe so einregulieren, daß die Intensität im Streuvolumen immer konstant ist.

d) Kontrollmessungen

Da bei der oben beschriebenen Festlegung der Volumenkorrektur mit einer Fluoreszeinlösung etwa vorhandenes, falsches Streulicht nicht erfaßt wird, wurde die Winkelabhängigkeit einer niedermolekularen Lösung von Polymethacrylsäuremethylester ($M=67\,000$) in Aceton zur Kontrolle gemessen. In Abb. 4 gibt die gestrichelte Kurve die Winkelabhängigkeit der Streu-

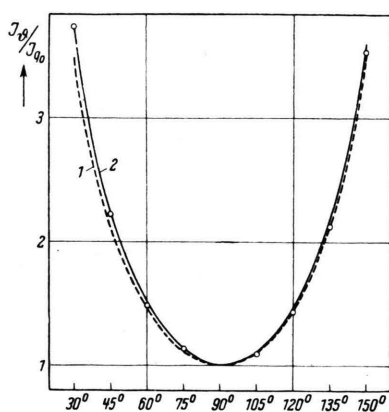


Abb. 4. Kalibrierung mit niedermolekularer Lösung (s. Text).

intensität wieder, wie sie bezogen auf I_{90} nach dem $(1 + \cos^2\theta)$ -Gesetz und der Abhängigkeit des wirksamen Streuvolumens vom Streuwinkel theoretisch zu erwarten wäre. Bei der ausgezogenen Kurve ist die Winkelabhängigkeit unter Berücksichtigung des mit der Fluoreszeinlösung experimentell ermittelten wirksamen Streuvolumens aufgetragen. Die Kreise ergeben sich aus den Messungen an der niedermolekularen Lösung. Danach ist also falsches Licht nicht in einer der Messungen störende Intensität vorhanden.

Es ist auf jeden Fall angebracht, die Kalibrierung der Apparatur nicht nur mit einer niedermolekularen Lösung durchzuführen, wie dies z. B. mit einem Polymethacrylsäuremethylester von $M=140\,000$ durchgeführt worden ist⁴, sondern auch die Messungen an Fluoreszein zum Vergleich durchzuführen. Denn abgesehen davon, daß man sich bei einem Molekular-

gewicht von 140 000 schon gefährlich dem Gebiet nähert, wo eine Unsymmetrie aufzutreten pflegt, wird die Zuverlässigkeit der Kalibrierung mit einer niedermolekularen Lösung noch dadurch vermindert, daß bei Vorhandensein einer nicht sehr scharfen Fraktion die vorhandenen längeren Ketten schon eine merkliche Unsymmetrie verursachen können. Konvergenz oder Divergenz des Primärlichtbündels in den durch die Unvollkommenheit der Apparatur bedingten Grenzen ist dagegen nach unseren Erfahrungen ohne merklichen Einfluß.

e) Reinigung der Lösungen

Die Lösungsmittel wurden über Phosphorpentoxid oder Calciumchlorid getrocknet und mehrfach im Vakuum destilliert, bis bei Beobachtung unter kleinem Streuwinkel mit der Lupe keine Verunreinigungen mehr festzustellen waren. Die Lösungen wurden durch einen Druckfilter G 5 von Schott u. Gen., Landshut, gegeben. Die Küvette war direkt mittels Schliff an die Fritte angeschlossen, so daß staubhaltige Luft ferngehalten wurde. Um die Brauchbarkeit der Fritten zu überprüfen, wurden einige Lösungen von Polystyrol in Toluol teils durch das Filter gegeben, teils in einer hochtourigen Zentrifuge bei etwa 12 000 g zentrifugiert. Beide Teile zeigten innerhalb der Meßgenauigkeit von 1% die gleiche Unsymmetrie.

f) Durchführung der Messungen

Die Lösungen wurden allgemein in doppelt so hoher Konzentration angesetzt, als sie später gebraucht wurden, bis zu einem halben Tag gerührt und bei schlechten Lösungsmitteln unter erhöhter Temperatur, d. h. 40° bis 80°C, mindestens eine Nacht stehen gelassen. Nach der Filtration der Lösung in die Meßküvette wurde ein- bis zweimal mit reinem Lösungsmittel nachgespült, um etwaige Rückstände im Filter zu erfassen und gleichzeitig auf die gewünschte Konzentration zu verdünnen. Die genaue Konzentrationsbestimmung geschah nach dem Einfüllen durch Wägung, um Fehler durch Verdunsten des Lösungsmittels zu vermeiden. Es wurde stets mit der höchsten Konzentration die Meßreihe begonnen und niedrigere durch Verdünnen hergestellt.

Die Messungen erfolgten in der Reihenfolge Lösungsmittel, Testsubstanz, Lösung, Testsubstanz. Auf diese Weise konnten langperiodische Schwankungen des SEV erfaßt werden. Als Testsubstanz diente eine nach Benzol geeichte Lösung von Polystyrol in Toluol. Eine von Zeit zu Zeit wiederholte Kontrolle ergab Konstanz innerhalb der Meßgenauigkeit von 1%.

Als absoluten Streuwert für Benzol setzten wir für die reduzierte Intensität* bei 90° Beobachtungswinkel den von Carr und Zimm⁵ für eine Wellenlänge von 4358 Å und 25°C angegebenen Wert von $48,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ein. Er erschien uns wegen der Berücksichtigung der Korrekturen, die wegen der Brechungseffekte not-

⁴ J. Bischoff u. V. Desreux, Bull. Soc. Chim. Belgrade 59, 536 [1950].

* Über die Definition siehe z. B. H. A. Stuart, Physik der Hochpolymeren, Bd. II, S. 497.

⁵ C. I. Carr u. B. H. Zimm, J. Chem. Phys. 18, 1616 [1950].

wendig sind, zuverlässiger als der bisher meist benutzte Wert von Peyrot.

Absolute Streuwerte von Standardsubstanzen sind bisher selten bestimmt worden, da ihre experimentelle Ermittlung recht schwierig ist. Aus diesem Grunde differieren die von verschiedenen Autoren angegebenen Werte teilweise ganz beträchtlich, und über die Richtigkeit der Ergebnisse ist eine lebhaft diskussion entbrannt. So differieren die Absolutwerte der Streuintensität für Benzol von Peyrot⁶ und Carr und Zimm⁵ um etwa 39%. Die Differenz ergibt sich hauptsächlich daraus, daß Carr und Zimm einige Korrekturen berücksichtigt haben, die sich aus der Brechung des Streulichtes beim Übergang Flüssigkeit (Glas)-Luft ergeben. Hermans und Levinson⁷ haben diese geometrischen Faktoren in Lichtstreuungsapparaturen eingehend untersucht und kommen zu dem Ergebnis, daß sowohl für rechteckige als auch für Zylinderzellen eine Korrektur, die mit dem Quadrat des Brechungsindex geht, berücksichtigt werden muß, wie das auch bei Zimm geschehen ist. Rousset⁸ lehnt den Zimmischen Wert ab und stützt sich dabei vor allem auf einen relativen Vergleich der von einigen Autoren an verschiedenen Substanzen gewonnenen Streuwerte. Für diesen „niedrigen“ Streuwert von Benzol sprechen auch die Ergebnisse von Stamm und Button⁹. Dagegen halten Brice, Halwer und Nutting¹⁰ den „hohen“ Streuwert für richtig; denn sie fanden, daß bei Molekulargewichtsbestimmungen nach 5 verschiedenen Methoden, die aus Lichtstreuungsmessungen gefundenen Werte nur dann passen, wenn sie mit dem hohen Absolutwert rechneten. Mit dem niedrigen Werte erhält man Molekulargewichte, die um 40% kleiner sind als die übrigen. Eine Nachprüfung der Standardwerte erscheint also dringend notwendig.

Meßergebnisse und Diskussion

a) Auswertung der Messungen

Wenn die Streuintensität unter mehr als 3 Winkeln gemessen war, wurden die Messungen zur Bestimmung des Molekulargewichtes und der Molekülabbmessungen mit den oben beschriebenen Korrekturen nach dem Zimm-Diagramm ausgewertet.

Wurde dagegen nur unter 3 Winkeln (45°, 90°, 135°) gemessen, so wurde nach der bekannten Gleichung (siehe z. B.¹¹) ausgewertet.

$$Kc_g/I_{\text{red}}(90^\circ) = 1/MP(90^\circ) + 2Bc_g + Cc_g^2 + \dots \quad (1)$$

Dabei ist B der 2. Virialkoeffizient und C ein Ausdruck, der den 2. und 3. Virialkoeffizienten enthält.

Zur Auswertung wurden $Kc_g/I_{\text{red}}(90^\circ)$ und der Unsymmetriekoeffizient $q = I(45^\circ)/I(135^\circ) - 1$ bzw. sein Reziprokwert $1/q$ gegen die Konzentration c_g aufgetragen und auf $c_g = 0$ extrapoliert. Dabei zeigte es sich, daß sowohl q als auch $1/q$ in den seltensten Fällen von c_g linear abhängig sind.

Zimm hat gezeigt, daß sich nach Gl. (1) unter Vernachlässigung der 2. und höheren Potenzen von c_g , was bei sehr geringen Konzentrationen gerechtfertigt ist, zwischen $1/q$ und c_g ein linearer Zusammenhang ergibt von der Form

$$1/q = (1 + MP(45^\circ) \cdot 2Bc_g)/[q],$$

dabei ist $[q] = (q)_{c_g=0}$. (2)

Danach kann man bei bekanntem Molekulargewicht aus den gemessenen Unsymmetriekoeffizienten wieder durch Extrapolation auf $c_g = 0$ den 2. Virialkoeffizienten B bestimmen.

Nach der von Debye und Kuhn aufgestellten Streufunktion für statistisch geknäuelte Fadenmoleküle lassen sich aus $[q]$ der mittlere statistische Abstand der Molekülenden und der Korrekturfaktor $P(90^\circ)$ für das Molekulargewicht bestimmen, dazu wurden die von Doty und Steiner¹² für mono- und polydisperse Systeme aufgestellten Tabellen benutzt. Die sich aus den verschiedenen Auswertungsverfahren ergebende Unsicherheit des Molekulargewichtes belief sich im Mittel auf 3 bis 4%.

Bei den Temperaturabhängigkeitsmessungen stand im Vordergrund die Frage nach der Änderung der Moleküldimensionen mit der Temperatur und dem Lösungsmittel. Dazu genügt die Messung der Streuintensitäten unter 45° und 135°, woraus sich nach Anbringung der erforderlichen Korrekturen mit Hilfe von $[q]$ der mittlere statistische Abstand $\sqrt{\bar{h}^2}$ der Molekülenden bestimmen läßt.

b) Molekulargewichtsbestimmungen

In Tab. 1 sind einige Ergebnisse zusammengefaßt. Die Polymethacrylsäuremethylester (PME) sind fraktionierte Substanzen, die uns freundlicherweise vom Phys.-Chem. Institut der Universität Mainz, Herrn Prof. G. V. Schulz, zur Verfügung gestellt wurden, während die Polystyrole fraktionierte Produkte sind, die von Herrn Prof. H. Mark,

⁶ P. Peyrot, C. R. Acad. Sci., Paris **203**, 1512 [1936].

⁷ J. J. Hermans u. S. Levinson, J. Opt. Soc. Amer. **41**, 460 [1951].

⁸ A. Rousset u. R. Lochet, J. Polym. Sci. **10**, 319 [1953].

⁹ R. S. Stamm u. P. A. Button, J. Chem. Phys. **21**, 1304 [1953].

¹⁰ M. Halwer, G. C. Nutting u. B. A. Brice, J. Chem. Phys. **21**, 1425 [1953].

¹¹ H. A. Stuart, Physik der Hochpolymeren, Bd. I, „Die Struktur des freien Moleküls“, Kap. VI, § 56; Springer 1952.

¹² P. Doty u. R. F. Steiner, J. Chem. Phys. **18**, 1211 [1950].

Polytechn. Inst. Brooklyn, New York, zu Vergleichsmessungen an verschiedene Institute versandt wurden.

Mit diesem letzteren Produkt wurden Kontrollmessungen in zwei Lösungsmitteln durchgeführt. Der dabei erzielte Mittelwert des Molekulargewich-

Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Molekulargewicht*	mittlere Länge $\sqrt{\lambda^2}[\text{\AA}]$	2. Virialkoeffizient B [$10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-2}$]
Polystyrol PS-I-II-48	Methyläthylketon	948 000 (980 000)	800 (920)	0,90
Polystyrol PS-11-26-52	Toluol	1 070 000	1 090	3,21
Polymethacrylsäuremethylester	Methyläthylketon	546 000	660	1,18
PME D III	Toluol	526 000	660	2,40
Polymethacrylsäuremethylester PME E	Aceton	166 000	300	2,30
	Aceton	1 748 000	1 160	1,41

* Die eingeklammerten Zahlen ergeben sich aus dem Zimm-Diagramm.

Tab. 1. Molekulargewichte, bezogen auf den absoluten Streuwert von Benzol nach Carr und Zimm. (Bei Bezug auf den Standardwert von Benzol nach Peyrot verringern sich die Molekulargewichte um etwa 28%, bei Bezug auf den CS_2 -Wert nach Blaker, Badger und Gilman um etwa 32%.)

tes von 1000000 stimmt mit dem nach einem zusammenfassenden Bericht¹³ in verschiedenen Instituten aus osmotischen Messungen erzielten Mittelwert gut überein. Nach diesem Bericht liegt der Mittelwert mit Toluol als Lösungsmittel bei 1000000, wobei die Einzelwerte zwischen 790000 und 1100000 streuen. In Methyläthylketon wird allerdings ein osmotischer Mittelwert von 720000 angegeben, wobei jedoch nur drei Ergebnisse vorliegen, die zwischen 536000 und 810000 streuen.

Bei den PME liegen die eigenen Ergebnisse durchweg höher als die in Mainz³ aus osmotischen Messungen, aus der Lichtzerstreuung oder mit der Ultrazentrifuge erzielten Werte, und zwar um etwa 30%. Offenbar sind für diese Differenzen bei der Lichtzerstreuung die verschiedenen benutzten Standardwerte verantwortlich. Während wir uns auf den von Carr und Zimm angegebenen absoluten Streuwert für Benzol bezogen haben, wurde in Mainz für die reduzierte Intensität der von Blaker, Badger und Gilman¹⁴ angegebene Mittelwert für CS_2 mit $136 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ bei 4358 Å bzw. $44 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ bei 5461 Å benutzt, der nach orientierenden Messungen von Hengstenberg¹⁵ auf um etwa 4% niedrigere Werte führt als der Benzolwert von Pey-

rot. Dieser wiederum liegt um 28% niedriger als der Standardwert von Zimm. Damit wäre die Differenz zwischen den Ergebnissen der Lichtzerstreuungsmessungen zu erklären. Diese Unsicherheit der absoluten Streuwerte der Standardsubstanzen dürfte bisher wohl den größten Unsicherheitsfaktor bei den Molekulargewichtsbestimmungen darstellen. Allerdings liegen die in Mainz am PME mit der Lichtzerstreuung und der Ultrazentrifuge ermittelten Molekulargewichte auch um etwa 10% auseinander ($1,27$ bzw. $1,42 \cdot 10^6$).

Beim Polystyrol PS-I-II-48 in Methyläthylketon ist der aus der Unsymmetrie und in Klammern der aus der Anfangssteigung im Zimm-Diagramm ermittelte Wert für $\sqrt{\lambda^2}$ angegeben. Die beträchtliche Differenz zeigt, daß es wohl doch recht schwierig ist, die Steigung der Kurve $1/P(90^\circ)$ im Schnittpunkt mit der Ordinate genügend genau zu bestimmen.

c) Temperaturabhängigkeiten

Im allgemeinen wurden 3 bis 4 Konzentrationen der Lösungen bei Temperaturen zwischen 20° und 100°C gemessen und aus den einzelnen, bei derselben Temperatur gemessenen Werten, auf die Konzentration Null extrapoliert. Aus technischen Gründen konnte dabei der Beitrag des reinen Lösungsmittels nicht immer unmittelbar vor der Streulichtmessung an der Lösung bestimmt werden. Das ist insofern ungünstig, als sich dadurch Schwankungen in der Empfindlichkeit des SEV als Fehlerquelle bemerkbar machen können. Wenn das Streulicht des Lösungsmittels gegenüber dem der Lösung sehr gering ist, werden dadurch nur geringfügige Fehler auftreten können. Wenn aber, wie z. B. beim Dichlorbenzol, die Streuung des Lösungsmittels ungewöhnlich hoch ist, so kann dadurch allein schon eine Unsicherheit in der Unsymmetrie bis zu 4% bedingt sein, wenn das Lösungsmittel selbst auf 1% genau gemessen ist. Die in Tab. 2 angegebenen Werte für Dichlorbenzol sind daher weniger genau.

Eine weitere Unsicherheit verursacht die Extrapolation von q oder $1/q$ auf $c_g=0$. Man bekommt in beiden Fällen fast nie eine lineare Abhängigkeit und eine Kurve höherer Ordnung läßt sich nicht so genau extrapolieren, es sei denn, daß man noch extrem geringe Konzentrationen mit ausreichender

¹³ A. P. Frank u. H. Mark; J. Polym. Sci 10, 129 [1953].

¹⁴ R. H. Blaker, R. M. Badger u. Th. S. Gilman, J. Phys. Coll. Chem. 53, 794 [1949].

¹⁵ J. Hengstenberg, Makromolekulare Chemie 6, 127 [1951].

Sicherheit messen kann. Trotz all dieser Schwierigkeiten dürften, außer in Dichlorbenzol, die ermittelten Längen auf 10% genau sein, wobei die Einzelmessungen auf mindestens 1% genau sind.

Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Temp. [°C]	mittlere Länge $\sqrt{h^2}$ [Å]	2. Virialkoeffizient B [10^{-4} cm ³ g ⁻²]
Polymethacrylsäuremethylester PME E	Äthylglykolacetat	20	1530	3,23
		50	1520	3,73
		100	1790	4,44
Polystyrol PS-I-II-48	Dekalin	20	660	-0,33
		50	780	0,0
		100	900	0,76
„	Dichlorbenzol	20	670	0,86
		50	730	1,00
		100	780	1,05
„	Cyclohexanon	20	1000	0,84
		50	1010	0,82
		100	1030	0,80
„	Toluol-Butanol 51:49 Gew.-%	80	660	1,64
		70	500	-0,12
		65	410	-0,79
„	Minimum Toluol-Butanol 62,5:37,5 Gew.-%	63,5	360	-1,14
		52	300	—
		80	840	0,91
„	Toluol	30	610	-0,74
		20	1090	3,21
		60	630	-0,6
„	Methyläthylketon-Isopropanol 80:20 Gew.-%	40	600	-1,14
		80	720	0,57
		70	700	0,15
„	Methylcyclohexan	65	640	-0,17
		58	510	—
		80	440	—
Polystyrol PS-II-26-52	Methylcyclohexan	70	400	—
		65	300	—
		55	180	—

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der mittleren Moleküllängen und des 2. Virialkoeffizienten.

Die Messungen ergaben folgende bemerkenswerte Tatsachen: Trägt man die Unsymmetrie in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Konzentration der Lösung auf, so erhält man im allgemeinen Kurven wie Kurve a in Abb. 5. Der jeweilige Ausfällpunkt liegt also in einem überraschend scharfen Minimum der Unsymmetrie. Da das Minimum sehr spitz ist, ist es bei den Messungen schwer zu finden (und es ist nicht verwunderlich, daß es bisher bei Viskositätsmessungen nicht bemerkt wurde). Ebenso dürfte es kaum zu finden sein, wenn man sich, wie bei Kunst¹⁶, dem Fällungspunkt durch Änderung der Zusammensetzung eines Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemisches annähert, obwohl auch hier ein scharfes Minimum der Unsymmetrie vorhanden sein wird. Aber man müßte dann von Messung zu Messung die Zusammensetzung des Gemisches nur sehr wenig ändern, um es aufzufinden.

¹⁶ E. D. Kunst, Dissertation Groningen 1950.

* Der Hof entsteht wahrscheinlich, sobald, auch bei ganz langsamem Abkühlen, zunächst an der Küvettenwand die Fällung einsetzt (erste mikroskopische Tröpf-

chenbildung). Die Unsymmetrie steigt aber erst merklich an, wenn die Fällung auch im Innern der Küvette eintritt.

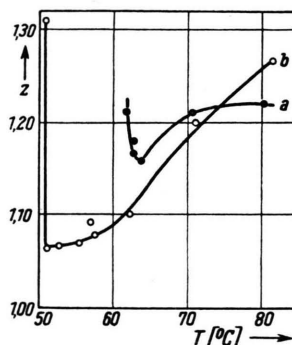


Abb. 5. Polystyrol PS-I-II-48 in Toluol-Butanol (51:49 Gew.-%). z Unsymmetrie, T Lösungstemperatur; Kurve a bei der Konzentration $c = 0,219$ Gew.-%, Kurve b bei $c = 0,097$ Gew.-% gemessen.

Würden sich bei Annäherung an den Fällungspunkt in Lösung Assoziate bilden, die sehr wohl einen kleineren Durchmesser als das einzelne Molekülknäuel haben könnten, so müßte die Intensität des Streulichtes ansteigen. Doch haben wir rechts vom Minimum nie eine solche Zunahme feststellen können. Das Eintreten der Ausfällung ist übrigens leicht zu erkennen. Es bildet sich dann um die sonst scharfe Abgrenzung des durch die Streuzelle hindurchgegangenen Primärstrahls ein Hof, und zwar kurz bevor die Unsymmetrie wesentlich ansteigt oder gar die Intensität des durchgehenden Primärstrahls geringer wird*.

Sehr interessant ist ferner das Ergebnis, daß sich Lösungen, besonders bei niedrigen Konzentrationen, stark unter die Gleichgewichts-Entmischungstemperatur unterkühlen lassen. Als wir das feststellten, bestimmten wir die Fällungstemperaturen, die auftraten, wenn die Lösungen während des Abkühlens

chenbildung). Die Unsymmetrie steigt aber erst merklich an, wenn die Fällung auch im Innern der Küvette eintritt.

gerührt wurden. Die Lösung wurde bei diesen Versuchen von der Seite her beleuchtet und ihre Trübung mit der einer Probe reinen Lösungsmittels subjektiv verglichen. Für das Polystyrol PS-I-II-48 in einem Gemisch Toluol-Butanol (51:49 Gew.-%) erhielten wir die in Abb. 6 dargestellte Kurve, d. h. die Gleichgewichtsfällungstemperaturen ändern sich

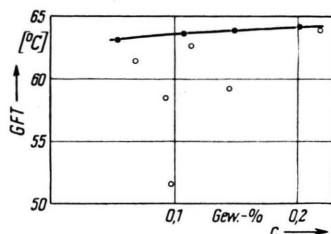


Abb. 6. Polystyrol PS-I-II-48 in Toluol-Butanol (51:49 Gew.-%). GFT Gleichgewichts-Fällungstemperatur, c Konzentration. Kurve $\bullet-\bullet-\bullet$ gibt die GFT-Werte wieder, die bei einem Rühren der Lösung auftraten; die Punkte \circ geben Temperaturen an, bei denen in der Lichtstreuungsapparatur eine Fällung einsetzte.

in dem benutzten Konzentrationsbereich nur um ca. 1° . Weiter sind in der Abb. 6 die Temperaturen eingetragen, bei denen in den Lösungen in der Lichtstreuungsapparatur, wo ein Rühren nicht möglich ist, ein Ansteigen der Unsymmetrie beobachtet wurde. In einem Falle erhielten wir eine Unterkühlung von über 10° . Die Abb. 5b zeigt diese Kurve. Solche Unterkühlungen beobachteten wir auch bei Lösungen mit einem reinen Lösungsmittel, z. B. Methylcyclohexan.

Bei diesen unterkühlten Lösungen treten infolge der innermolekularen Kräfte beträchtliche Einknäuelungen der Moleküle auf. In unserem Falle entsprach der gemessenen Unsymmetrie eine Moleküllänge von ca. 300 Å.

Dabei ist der Wert $[q]$ durch Extrapolation mit dem Werte des 2. Virialkoeffizienten B für eine Temperatur von $63,5^\circ\text{C}$ gemäß Gl. (2) berechnet. Wahrscheinlich ist aber der 2. Virialkoeffizient für 52° noch viel stärker negativ, s. Tab. 2, so daß die Moleküllänge in Wirklichkeit noch kleiner ist. Bei dieser Temperatur betragen die Moleküllängen nur noch etwa $1/10$ der benutzten Lichtwellenlänge, so daß hier die Grenze des Meßverfahrens erreicht ist.

Wegen der bei Unterkühlung eintretenden starken Einknäuelung sind in der Tab. 2 auch die bei irgendeiner, gewöhnlich sehr niedrigen Konzentra-

tion aus dem beobachteten Minimum der Unsymmetrie berechneten Moleküllängen (berechnet wie eben angegeben) aufgeführt. Es ist sehr bemerkenswert, daß die von uns gefundenen Molekülabbmessungen nicht viel größer sind als die Längen, welche Siegel, Johnson und Mark²⁰ für einzelne, aus extrem verdünnten Lösungen völlig eingetrocknete Polystyrolmoleküle im Elektronenmikroskop beobachtet haben²¹. Die von uns gefundene Länge von 300 Å entspricht zufällig dem Werte, den ein statistisches Knäuel bei völlig freier Drehbarkeit um die C—C-Valenzen besitzen würde. Da eine solche unbehinderte Drehbarkeit aber ganz unmöglich ist, ist dieser kleine Durchmesser auf die Anziehungskräfte innerhalb des Knäuels zurückzuführen.

Hat man an einer Lösung bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen die Unsymmetrie bestimmt und trägt man diese als Funktion der Konzentration c_g mit der Temperatur als Parameter auf, so erhält man Kurvenscharen, wie sie Abb. 7 zeigt. Einen ähnlichen Fächer findet man auch bei den Gemischen aus Lösungs- und Fällungsmittel (Abb. 8). Hier ist die Änderung des Ge-

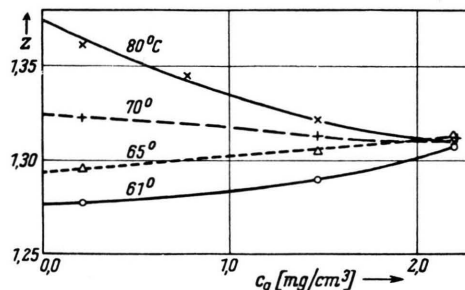


Abb. 7. Polystyrol PS-I-II-48 in Methylcyclohexan. z Unsymmetrie, c_g Konzentration.

misches in seiner Güte als Lösungsmittel noch viel stärker als beim Methylcyclohexan. Ein Maß für diese Änderung ist einmal die Abnahme der Moleküllängen mit sinkender Temperatur. Sie beträgt bei Methylcyclohexan im Bereich 80° bis 65°C etwa 11%, bei dem Gemisch Toluol-Butanol (51:49 Gew.-%) in demselben Temperaturbereich aber schon 38%. Des weiteren spiegelt sich die abnehmende Löslichkeit in dem Verlauf des 2. Virialkoeffizienten* mit der Temperatur wieder. Ist nämlich

²⁰ R. Siegel, D. H. Johnson u. H. Mark, J. Polym. Sci. 5, 111 [1950].

²¹ vgl. H. Fendler, W. Husmann u. H. A. Stuart, Naturwiss. 41, 61 [1954].

* Über den 2. Virialkoeffizienten als Maß für die Güte eines Lösungsmittels vgl. auch G. V. Schulz, Angew. Chemie 64, 553 [1952].

der 2. Virialkoeffizient gleich Null, so muß q von c_g unabhängig sein, jedenfalls solange die Konzentrationen so niedrig sind, daß man in Gl. (1) nach dem 2. Gliede abbrechen kann. Für positives B nimmt q mit abnehmendem c_g zu, bei negativem B dagegen ab, s. Gl. (2). Die Steigung von q gegen c_g bei $c_g=0$

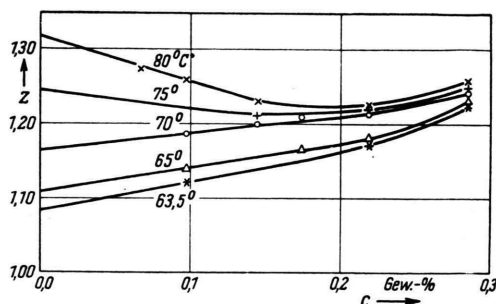


Abb. 8a. Polystyrol PS-I-II-48 in Toluol-Butanol (51:49 Gew.-%) bei 5 verschiedenen Meßtemperaturen.

ist daher ein Maß für die Güte des Lösungsmittels. Diese Abnahme von B mit sinkender Temperatur zeigt Abb. 7 für Methylcyclohexan und Abb. 8 für das Gemisch Toluol-Butanol. Hier erhält man, wie Tab. 2 zeigt, in der Nähe des Fällungspunktes stark negative Werte für den 2. Virialkoeffizienten. Sie sind viel niedriger, als man bisher aus theoretischen

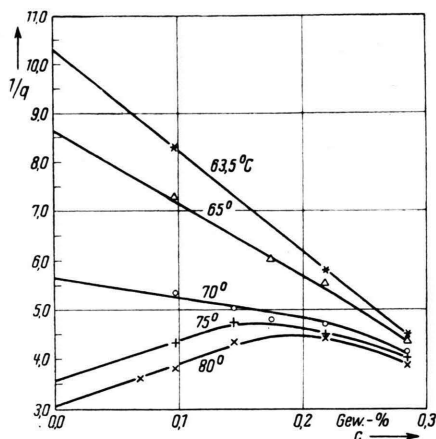


Abb. 8b. Polystyrol PS-I-II-48 in Toluol-Butanol (51:49 Gew.-%) zum Vergleich mit Abb. 8a. Als Ordinate ist hier $1/q = 1/(z-1)$ aufgetragen; c Konzentration.

¹⁷ H. A. Stuart, Physik der Hochpolymeren, Bd. II, „Das Makromolekül in Lösungen“, Kap. 14; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1953.

** Da bereits der Platzbedarf der Fadenmoleküle einen positiven 2. Virialkoeffizienten bedeutet, gehört zu einem „indifferenten“ Lösungsmittel, bei dem die Kräfte (1,2) und (2,2) (1: Lösungsmittel-, 2: gelöste

Erwägungen vermutete, wonach B am Fällungspunkte null oder schwach negativ sein sollte.

Nach der Theorie¹⁷ bedeutet $B=0$, daß die thermodynamische Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Umgebung verschwindet. Man sollte also bei der Temperatur, bei der $B=0$ bzw. schwach positiv wird**, dieselben statistischen Moleküllängen wie im ungestörten, d. h. kräftefreien, Zustand erhalten, und diese Längen sollten, wenigstens genähert vom Lösungsmittel und der Temperatur am Gleichgewichtsfällungspunkt unabhängig sein. Diese Vorstellung ist von Flory und Fox¹⁸ vor allem modellmäßig weiterentwickelt worden. Auch Alfrey, Bartovics und Mark¹⁹ ziehen den Schluß, daß die Moleküllängen bei einer Fraktion am Ausfällpunkt unabhängig vom Lösungsmittel in erster Näherung gleich seien. Sie begründen ihn mit den Ergebnissen von Viskositätsmessungen an Polystyrol, Gummi und Zelluloseacetat. Wir kommen auf diesen Punkt auf Grund eigener Viskositätsmessungen an anderer Stelle zurück. Wie nun Tab. 3 zeigt, wird diese theoretische Erwartung bei unsern Messungen

Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Ausfäll. Temp. [°C]	mittlere Länge $\sqrt{\bar{h}^2}$ [Å]
Polystyrol PS-I-II-48	Methylcyclohexan	59 bis 57	610
„	Dekalin	ca. 14	620
„	Toluol-Butanol	64 bis 63	360
„	51:49 Gew.-% Toluol-Butanol	29 bis 27	610
„	62,5:37,5 Gew.-% Methyläthylketon-Isopropanol	37 bis 29	570
„	80:20 Gew.-%		

Tab. 3. Mittlere Moleküllängen in der Nähe des Gleichgewichtsfällungspunktes,

keineswegs bestätigt. Die mittleren Längen schwanken beim Polystyrol PS-I-II-48 über einen größeren Bereich, nämlich zwischen 620 Å in Dekalin und 360 Å im Gemisch Toluol-Butanol (51:49 Gew.-%), scheinen sich jedoch um einen Wert von 600 Å zu häufen. Bei den Werten in Tab. 3 handelt es sich um Mittelwerte, wobei über einige Messungen in der Nähe des Ausfällungspunktes, der im Bereich der betrachteten Konzentrationen nur um 2 bis 3° schwankt, gemittelt wurde.

Moleküle) gleich sind, in Wirklichkeit ein noch schwach positiver B -Wert.

¹⁸ T. G. Fox u. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1915 [1951].

¹⁹ T. Alfrey, A. Bartovics u. H. Mark, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1557 [1942].

Es bedarf noch mehr experimenteller Unterlagen, um weitergehende Aussagen über das Verhalten der Moleküle im Lösungsmittel am Fällungspunkte machen zu können. Es ist vorgesehen, bei tieferen Temperaturen mit reinen Lösungsmitteln zu arbeiten, da das Arbeiten mit Gemischen zusätzliche, nicht ohne weiteres zu übersehende Schwierigkeiten mit sich bringt, vor allem, wenn man bei höheren Temperaturen mißt.

Für die Bereitstellung von Mitteln für diese Arbeit sind wir besonders der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet, für die freundliche Überlassung von Präparaten dem Polytechnic Institute of Brooklyn und dem Phys. Chem. Institut der Universität Mainz. Für Gastfreundschaft haben wir dem Institut für Physikalische Chemie der Techn. Hochschule Hannover und insbesondere seinem Direktor, Herrn Prof. Braune, zu danken.

NOTIZEN

Die Kräfte zwischen den Atomen des festen Körpers

Von W. Brenig

Institut für theoretische Physik, Göttingen

(Z. Naturforsch. 9a, 560—561 [1954]; eingeg. am 6. Mai 1954)

Für die Theorie der Gitterschwingungen spielen die atomistischen Kopplungskonstanten Φ_{kl}^{m-n} eine entscheidende Rolle. Sie sind definiert¹ als die zweiten Ableitungen der potentiellen Energie $\Phi(\dots, \mathfrak{R}^m + \mathfrak{s}^m, \mathfrak{R}^n + \mathfrak{s}^n, \dots)$ der Atome nach den Komponenten s_k^m und s_l^n ihrer Verschiebungen \mathfrak{s}^m und \mathfrak{s}^n aus den Gleichgewichtslagen \mathfrak{R}^m und \mathfrak{R}^n . (Obere Indizes beziehen sich auf die Atomnummern, untere auf die Koordinatenrichtungen. Wir beschränken uns auf die Betrachtung von Gittern mit einem Atom in der Elementarzelle.)

Die Bestimmung der Kopplungskonstanten geschah bisher so, daß man ein Modell mit hinreichend wenigen atomistischen Parametern benutzte, die dann aus makroskopischen Daten, in der Hauptsache den elastischen Konstanten, bestimmt wurden. Da man jedoch neuerdings² die Möglichkeit hat, durch Intensitätsmessungen des thermischen Röntgenstreulichtes mehr ins einzelne gehende Aufschlüsse über die Größe der Kopplungskonstanten zu gewinnen, ist es von Interesse, sie auch theoretisch etwas genauer zu untersuchen. Wir geben hier einige Möglichkeiten und Resultate einer entsprechenden Theorie an. Ihre ausführliche Begründung und Anwendung geschieht in einer demnächst erscheinenden Arbeit.

Nach der adiabatischen Näherung von Born und Oppenheimer³ ist die potentielle Energie der Kerne die Summe der Coulomb-Abstoßung zwischen den Kernen und der Gesamtenergie der Elektronen. Diese ist gegeben als Eigenwert der Schrödinger-Gleichung für die Elektronen und enthält die Kernkoordinaten noch als Parameter. Durch zweimalige Ableitung nach den Kernkoordinaten erhält man:

$$\Phi_{kl}^m = -e^2 Z \int \frac{\partial}{\partial X_k^m} \frac{1}{|\mathfrak{R}^m - \mathbf{r}|} \frac{\partial \varrho(\mathbf{r})}{\partial X_l^n} d\mathbf{r} - e^2 Z^2 \frac{\partial^2}{\partial X_k^m \partial X_l^n} \frac{1}{|\mathfrak{R}^m|}; \quad (1)$$

Z ist die Kernladungszahl, $\partial \varrho / \partial X_l^n$ die Änderung der Gesamtelektronendichte $\varrho(\mathbf{r})$ bei der Verrückung des Kernes 0 in Richtung der Koordinate l . Es läßt sich zeigen, daß in primitiven Gittern bei der Kernbewegung insgesamt keine Dipolmomente auftreten. Die Kopplungskräfte haben also im allgemeinen eine kürzere Reichweite als in Ionenkristallen. Bei kubisch raum- und flächenzentrierten Gittern läßt sich $\partial \varrho / \partial X_l^n$ näherungsweise als Gradient einer Funktion $\varrho^0(\mathbf{r})$ schreiben. Aus (1) folgt dann:

$$\sum_l \Phi_{kl}^m = -4\pi e^2 Z \varrho^0(\mathfrak{R}^m). \quad (2)$$

Würden die Elektronen der Kernbewegung insgesamt starr folgen, so wäre $\varrho^0 = \varrho$. Dies ist natürlich nicht der Fall, vielmehr hat $\varrho^0(\mathbf{r})$ die Gestalt $\varrho^0 = \varrho \cdot \beta(\mathbf{r})$, wobei der Bruchteil $\beta(\mathbf{r})$ von ϱ , welcher sich bei der Verschiebung des Kernes 0 mitbewegt, mit zunehmendem $|\mathbf{r}|$ von $\beta(0) \approx 1$ auf Null abfällt. Der Abfall ist relativ gleichmäßig außer in der engeren Umgebung der Stellen \mathfrak{R}^n ($n \neq 0$), wo sich der Einfluß der Kerne bemerkbar macht. Dieser Einfluß fällt jedoch aus den Verhältnissen $\beta(\mathfrak{R}^m)/\beta(\mathfrak{R}^n)$ näherungsweise heraus, d. h. $\beta(\mathbf{r})$ läßt sich schreiben in der Form $\beta = \zeta(\mathbf{r}) \kappa(\mathbf{r})$, wobei $\zeta(\mathbf{r})$ eine überall gleichmäßig abfallende Funktion ist und $\kappa(\mathbf{r})$ den Einfluß der Kerne beschreibt. $\kappa(\mathbf{r})$ ist überall Eins außer in der engeren Umgebung der Stellen \mathfrak{R}^n , wo es auf einen für alle n gleichen Bruchteil von Eins abfällt.

Man kann damit zunächst eine halbempirische Theorie der Φ_{kl}^m entwickeln, in der nur das Abfallsgesetz der Funktion ζ , und statt der numerischen Werte von $\varrho \cdot \kappa$ die empirischen Werte der elastischen Konstanten vorkommen. Bei den Alkalien stellt sich heraus, daß ζ so schnell abfällt, daß man Nachbarn höherer als dritter Ordnung nicht mehr zu berücksichtigen braucht. Vernachlässigt man bei den Nachbarn dritter Ordnung die Kräfte senkrecht zur Verbindungslinie der Atome (das entspricht der Annahme von Federbindungen), so hat man nur 5 unabhängige atomistische Parameter^{1,2}. Diese lassen sich bestimmen aus den 3 elastischen Konstanten, und den 2 Verhältnissen der Funktion ϱ^0 bzw. ζ für die Nachbarn erster, zweiter und dritter Ordnung.

¹ G. H. Begbie u. M. Born, Proc. Roy. Soc., Lond. 188, 179 [1947].

² H. Curien, Thèses, Paris (1952).

³ M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 [1927].