

der Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten aus experimentellen Daten werden hergeleitet. Für praktische Auswertungen werden einige sinnvolle Näherungen der recht komplizierten Beziehungen durchgeführt. Man erhält das Raoult'sche Gesetz für den gesamten Konzentrationsbereich nur im Grenzfall vollständiger Dissoziation bei Systemen, deren

Komponenten pro Molekül nur ein nicht gemeinsames Ion besitzen. Auswertungen von Literaturdaten und eigene Messungen sollen in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden.

Herrn Prof. Dr. R. HAASE danke ich für wertvolle Anregungen.

Thermoosmose in Flüssigkeiten

IV. Weitere Messungen

R. HAASE, H. J. DE GREIFF und H.-J. BUCHNER

Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 25 a, 1080—1085 [1970]; eingegangen am 29. April 1970)

Neue Messungen am System Cellophan (600) + Wasser im Temperaturbereich zwischen 10 °C und 90 °C werden mitgeteilt und diskutiert. Es handelt sich um die Permeabilität, die Überführungswärme und die thermoosmotische Permeabilität, die für Permeation und Thermoosmose maßgebend sind, sowie um die Temperaturabhängigkeit des Wassergehaltes der Folie bei Quellungsgleichgewicht. Es wird untersucht, ob Cellophanfolien in flüssigem Wasser als Porenmembranen bzw. als Löslichkeitsmembranen anzusehen sind. Besondere Aufmerksamkeit wird der Richtungsumkehr der Thermoosmose bei einer mittleren Temperatur von etwa 56 °C gewidmet.

Einleitung

Im Anschluß an unsere früheren Untersuchungen über Permeation und Thermoosmose¹⁻⁴, deren experimenteller Teil^{2, 3} sich in erster Linie auf das System Cellophan + Wasser bezog, teilen wir jetzt die Ergebnisse weiterer Messungen an diesem System mit. Die Versuche erstrecken sich auf den Temperaturbereich zwischen etwa 10 °C und rund 90 °C. Auch gehen wir in diesem Zusammenhang auf Messungen des Quellungsgleichgewichtes in Abhängigkeit von der Temperatur sowie auf die Interpretation der Permeation und Thermoosmose in Flüssigkeiten ein.

Permeabilität, Überführungswärme und thermoosmotische Permeabilität

Unsere Versuche betreffen zunächst die Permeation und Thermoosmose von reinem Wasser durch Cellulosemembranen bei verschiedenen (mittleren) Temperaturen. Die Membranen sind Cellophanfolien mit der Fabrikationsbezeichnung 600 der Fa. Kalle

AG., Wiesbaden-Biebrich. Die Experimente verlaufen nach dem bereits angegebenen Verfahren³. Die Ergebnisse der isothermen Versuche sind praktisch neu. Die Resultate der nicht-isothermen Experimente stellen eine Ergänzung und Korrektur der früheren Ergebnisse dar, da die Meßgenauigkeit gesteigert werden konnte und ein größerer Temperaturbereich erfaßt wurde. Alle Messungen sind an derselben Membran durchgeführt worden.

Die Permeabilität A wird, wie früher³ ausführlich dargelegt, aus dem zeitlichen Verlauf eines Versuches im isothermen System ermittelt. Die gefundenen Wert von A (SI-Einheit: mol kg⁻¹ s) sind in Tab. I aufgeführt und in Abb. I graphisch dargestellt. Wie man erkennt, ist A stets positiv, wie es sein muß, und nimmt mit wachsender Temperatur zu. (Der Wert bei 60,55 °C oder derjenige bei 65,47 °C dürfte auf Meßfehlern beruhen.)

Die Überführungswärme Q^* wird, wie ebenfalls schon beschrieben³, aus der stationären Druckdifferenz bei nichtisothermen Systemen gewonnen. Die Werte von Q^* (SI-Einheit: J mol⁻¹) sind aus Tab. I

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. HAASE, Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Templergraben 59.

¹ R. HAASE, Z. Physik. Chem. N. F. **21**, 244 [1959].

² R. HAASE u. C. STEINERT, Z. Physik. Chem. N. F. **21**, 270 [1959].

³ R. HAASE u. H. J. DE GREIFF, Z. Physik. Chem. N. F. **44**, 301 [1965].

⁴ R. HAASE, Z. Physik. Chem. N. F. **51**, 315 [1966].



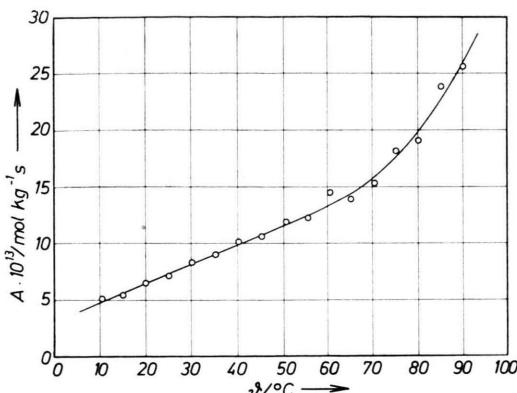


Abb. 1. Permeabilität A in Abhängigkeit von der Celsius-Temperatur ϑ .

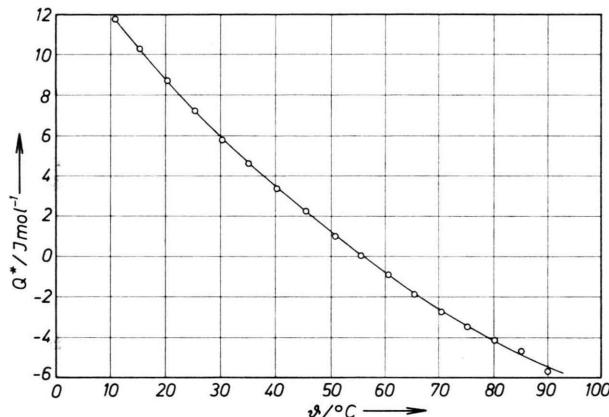


Abb. 2. Überführungswärme Q^* in Abhängigkeit von der mittleren Celsius-Temperatur ϑ .

und Abb. 2 ersichtlich. Q^* nimmt mit wachsender mittlerer Temperatur ab und wechselt bei rund 56°C das Vorzeichen.

Die thermoosmotische Permeabilität B wird aus A und Q nach der Formel ^{3, 4}

$$B = A Q^* / T \bar{V} \quad (1)$$

berechnet. Hierin bedeutet T die mittlere thermodynamische Temperatur des Systems und \bar{V} das molare Volumen des permeierenden Stoffes (des Wassers) bei dieser Temperatur, das in Tab. 1 mit aufgeführt ist. Die Werte von B (SI-Einheit: $\text{mol K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$) finden sich in Tab. 1 und Abb. 3. Da nach

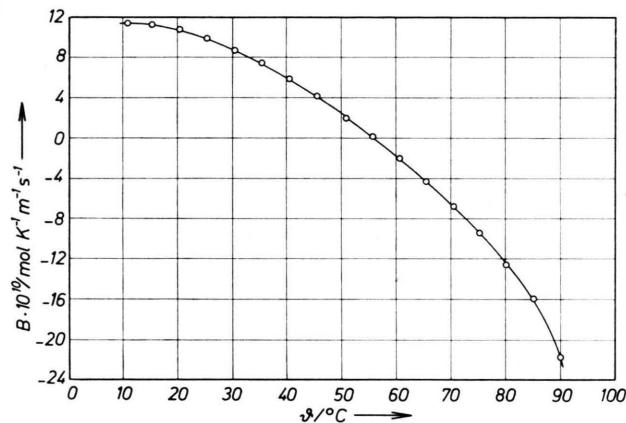


Abb. 3. Thermoosmotische Permeabilität B in Abhängigkeit von der mittleren Celsius-Temperatur ϑ .

Gl. (1) B und Q^* dasselbe Vorzeichen haben, wechselt B ebenfalls bei etwa 56°C das Vorzeichen.

Die auffällige Richtungsumkehr der Thermoosmose im System Cellophan + Wasser war von uns bereits früher ³ entdeckt worden.

Quellungsgleichgewicht

Zur Interpretation der Permeation und Thermoosmose benötigt man die Kenntnis der bei einer bestimmten Temperatur maximal aufgenommenen Wassermenge für eine vorgegebene Cellophanfolie.

Die von uns ausgeführten Versuche, deren Einzelheiten an anderer Stelle ⁶ nachzulesen sind, beruhen auf der Ermittlung der Gewichtszunahme der trockenen Folie in gesättigtem Wasserdampf gegebener

⁵ F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Band 3, B. G. Teubner, Stuttgart 1968.

⁶ H.-J. BUCHNER, Die Quellungskurve des binären Systems Cellophan + Wasser und ihre Beziehung zur Thermoosmose. Diplom-Arbeit, Technische Hochschule Aachen 1969.

Tab. 1. Molares Volumen \bar{V} des flüssigen Wassers ⁵, Permeabilität A , thermoosmotische Permeabilität B und Überführungswärme Q^* in Abhängigkeit von der (mittleren) Celsius-Temperatur ϑ für das System Cellophan(600) + Wasser.

ϑ °C	\bar{V} $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$A \cdot 10^{13}$ $\text{mol kg}^{-1} \text{s}$	$B \cdot 10^{10}$ $\text{mol K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$	Q^* J mol^{-1}
10,68	18,022	5,14	11,33	11,79
15,22	18,032	5,43	11,22	10,29
20,33	18,049	6,50	10,74	8,72
25,33	18,070	7,10	9,85	7,22
30,37	18,096	8,34	8,64	5,79
35,37	18,125	8,98	7,44	4,61
40,37	18,159	10,07	5,85	3,38
45,42	18,196	10,60	4,14	2,24
50,84	18,240	11,81	1,97	1,005
55,51	18,281	12,19	0,12	0,058
60,55	18,328	14,43	-2,01	-0,924
65,47	18,377	13,88	-4,29	-1,863
70,50	18,430	15,27	-6,82	-2,73
75,16	18,482	18,18	-9,44	-3,44
80,07	18,539	19,13	-12,65	-4,15
85,05	18,600	23,89	-16,03	-4,69
90,01	18,663	25,66	-21,80	-5,67

Temperatur. Dies geschieht mit Hilfe einer geeichten Federwaage in Form einer gedrillten zylindrischen Schraubenfeder aus thermisch vergütetem Kupfer-Beryllium-Draht.

Die Folie quillt im Wasserdampf. Das Quellungsgleichgewicht ist erreicht, wenn bei der vorgegebenen Temperatur keine weitere Gewichtszunahme mehr feststellbar ist. Die Versuchsdauer liegt im Mittel bei 10 Tagen. Infolge von Hysterese-Erscheinungen liefern die Experimente nur eindeutige Resultate, wenn man bei Temperaturerhöhung die Entquellung und bei Temperaturerniedrigung die Quellung betrachtet. Der Temperaturbereich der verwertbaren Versuche liegt zwischen 45 °C und 75 °C.

Die benutzte Folie hat – anders als bei den Messungen der Permeation und Thermoosmose³ – rechteckigen Querschnitt. Die maßgebenden Dimensionen der gequollenen Folie sind die Kantenlängen l_1 und l_2 sowie die Dicke δ , die wir alle als praktisch temperaturunabhängig betrachten. Es wird gefunden: $l_1 = 5 \text{ cm}$, $l_2 = 2,5 \text{ cm}$, $\delta = 0,007 \text{ cm}$,

$$V_M = l_1 l_2 \delta = 0,0875 \text{ cm}^3.$$

Darin bedeutet V_M das Volumen der gequollenen Membran.

Wir bezeichnen im folgenden die Membrangerüstsubstanz (hier: Cellulose) als Komponente 1 und den permeierenden Stoff (hier: Wasser) als Komponente 2 der gequollenen Membran.

Bei den Quellungsversuchen ist die Masse m_1 der Komponente 1 konstant, während die Masse m_2 der Komponente 2 mit der Temperatur variiert und die gemessene Größe darstellt. Bedeutet M die molare Masse der Komponente 2, so ist $m_2/M = n_2$ die Mollmenge der Komponente 2 in der Membran bei Quellungsgleichgewicht. Es gilt bei unseren Experimenten: $m_1 = 0,0818 \text{ g}$, $M = 18,016 \text{ g mol}^{-1}$.

Ein Charakteristikum für die Zusammensetzung der Membran bei Quellungsgleichgewicht ist der Sättigungswert m_s bzw. c_s der Molalität m bzw. Molarität (Molkonzentration) c der Komponente 2. Bezeichnen wir mit ϱ_i die Massenkonzentration (Partialdichte) der Komponente i ($i = 1, 2$) in der Membran und mit ϱ_M die Dichte der Membran, so erhalten wir:

$$m_s = \frac{n_2}{m_1}, \quad c_s = \frac{n_2}{V_M}, \quad \frac{c_s}{m_s} = \frac{m_1}{V_M} = \varrho_1, \quad (2)$$

$$M c_s = \frac{m_2}{V_M} = \varrho_2, \quad \varrho_1 + \varrho_2 = \varrho_M.$$

Nach den obigen Angaben hat ϱ_1 bei unseren Versuchen den konstanten Wert $0,935 \text{ g cm}^{-3}$.

In Tab. 2 finden sich die aus den Messungen am System Cellophan + Wasser abgeleiteten Werte für m_s , c_s und ϱ_M . Diese Größen nehmen praktisch linear mit steigender Temperatur ab.

ϑ °C	m_s mol g ⁻¹	c_s mol cm ⁻³	ϱ_M g cm ⁻³
45	0,0451	0,0421	1,69
50	0,0436	0,0408	1,67
55	0,0423	0,0395	1,65
60	0,0409	0,0383	1,62
65	0,0395	0,0369	1,60
70	0,0381	0,0357	1,58
75	0,0368	0,0344	1,55

Tab. 2. Sättigungsmolalität m_s und Sättigungsmolarität c_s des Wassers sowie Dichte ϱ_M der Membran für in gesättigtem Wasserdampf gequollenes Cellophan (600) in Abhängigkeit von der Celsius-Temperatur ϑ .

Modell der Porenmembran

Zunächst soll die Cellophanfolie als Porenmembran angesehen werden.

Das Quellungsgleichgewicht einer Porenmembran in einem flüssigen Außenmedium beruht auf Kapillarwirkung und Adsorption. Aber auch in gesättigtem Dampf als Außenmedium muß sich der permeierende Stoff gleichermaßen in flüssiger Form (durch Kapillarkondensation) in den Hohlräumen ansammeln, weil bei Quellungsgleichgewicht für gegebene Temperatur das chemische Potential der Komponente 2 in der flüssigen Phase, im koexistenten Dampf und im Membraninneren denselben konstanten Wert aufweist.

Man approximiert das komplizierte Netzwerk von Vakuolen und Kanälen im Inneren der Folie durch ein System durchgehender paralleler zylindrischer Kapillaren, die senkrecht zu den beiden Oberflächen der Folie verlaufen. Als Porenradius r bezeichnen wir den mittleren Radius der Kapillaren. Beträgt die Membranoberfläche (der Querschnitt der Folie) q und die Zahl der Kapillaren νq , so stellt die Größe ν den Porenzahlbelag (die flächenbezogene Porenzahl) dar. Die Größen r und ν sind bei dieser vereinfachten Beschreibung, die gewissermaßen ein „Ersatzschaltbild“ darstellt, Charakteristika der Porenmembran.

Nimmt man an, daß die Dichte ϱ und damit das molare Volumen \bar{V} ($= M/\varrho$) der Flüssigkeit im Außenmedium und im Membraninneren denselben

Wert hat, so findet man

$$\pi r^2 \nu = c_s \bar{V}. \quad (3)$$

Aus Meßwerten von c_s (Tab. 2) kann also zunächst nur das Produkt $r^2 \nu$ ermittelt werden.

Die *Permeation* in Flüssigkeiten ist bei Voraussetzung einer Porenmembran als isotherme laminare Strömung durch die Kapillaren zu deuten. Bei Vergleich der Definitionsgleichung^{3, 4} für die Permeabilität A der Membran mit dem Poiseuilleschen Gesetz erhält man:

$$A = \pi r^4 \nu / 8 \eta \bar{V}. \quad (4)$$

Darin bedeutet η die Viskosität der reinen flüssigen Komponente 2. Aus Gl. (3) und (4) leitet man ab:

$$r^2 = 8 \eta A / c_s. \quad (5)$$

Hierach läßt sich der effektive Porenradius r aus Meßwerten von A (Tab. 1), c_s (Tab. 2) und η berechnen. Nach Gl. (4) erhält man daraus bei Kenntnis von \bar{V} (Tab. 1) auch den effektiven Porenzahlbelag ν . Für das System Cellophan + Wasser findet man auf dem angegebenen Wege für r Werte zwischen $3 \cdot 10^{-8}$ cm und $4 \cdot 10^{-8}$ cm sowie für ν Werte zwischen 10^{14} cm $^{-2}$ und $2 \cdot 10^{14}$ cm $^{-2}$. Diese Größenordnungen zeigen, daß es sich nicht um makroskopische Poren handeln kann. Zu demselben Schluß gelangen auch ELIAS, RITSCHER und PATAT⁷ bei der Interpretation von elektronenoptischen Aufnahmen. Damit dürfte das Bild einer reinen Porenmembran für Cellophanfolien in Wasser nicht zutreffend sein.

Die *Thermoosmose* in Flüssigkeiten schließlich ist mit Hilfe des Modells der Porenmembran nicht quantitativ auswertbar; nur der Grenzfall des Knudsen-Effektes bei idealen Gasen ist hier molekularkinetisch durchrechenbar.

Modell der Löslichkeitsmembran

Das zweite Modell der Membran, das in der Literatur diskutiert wird, stellt den zweiten Extremfall dar: das Modell der Löslichkeitsmembran. Hier wird die Folie als fluides System mit zwei Komponenten, also im Gleichgewichtsfalle als binäre fluide Mischphase, bei Ablauf von Transportvorgängen als binäres kontinuierliches isotropes System behandelt⁴.

Das *Quellungsgleichgewicht* ist jetzt aufzufassen als heterogenes Gleichgewicht zwischen einer reinen fluiden Phase (dem Außenmedium) und einer binären

fluiden Mischphase (der gequollenen Membran), bestehend aus den Komponenten 1 und 2, d. h. aus der Membrangerüstsubstanz und dem permeierenden Stoff.

Die gequollene Membran wird durch ungestrichene Symbole, das Außenmedium durch den Index ' bzw. " bezeichnet, falls es sich um eine Flüssigkeit (z. B. flüssiges Wasser) bzw. um ein Gas (z. B. Wasserdampf) handelt. Insbesondere ist μ_2 das chemische Potential der Komponente 2 in der gequollenen Membran, das von der thermodynamischen Temperatur T , vom Druck P und von der Molalität m der Komponente 2 abhängt. Ferner bedeutet V_2 bzw. H_2 das partielle molare Volumen bzw. die partielle molare Enthalpie der Komponente 2 in der gequollenen Membran, während V_2' ($= \bar{V}$) und V_2'' bzw. H_2' und H_2'' mit den molaren Volumina bzw. molaren Enthalpien der reinen Außenmedien identisch sind. Dann liefert die klassische Thermodynamik für die Sättigungsmolalität m_s der Komponente 2 folgende Beziehungen:

$$\psi dm_s = (V_2' - V_2) dP - (H_2' - H_2) dT / T \quad (6)$$

(Außenmedium flüssig),

$$\psi dm_s = (V_2'' - V_2) dP - (H_2'' - H_2) dT / T \quad (7)$$

(Außenmedium gasförmig)

$$\text{mit} \quad \psi \equiv (\partial \mu_2 / \partial m)_{T, P}, \quad (8)$$

wobei unter den in Frage kommenden Versuchsbedingungen die Aussagen

$$V_2'' \gg V_2', \quad V_2'' \gg V_2 \quad (9)$$

praktisch erfüllt sind.

Bei Anwendung auf unsere Versuche (Quellung von Cellophanfolien in gesättigtem Wasserdampf) geht man von Gl. (7) und (9) aus und bedenkt, daß jetzt P den Dampfdruck darstellt. Daher gilt die Clausius-Clapeyronsche Gleichung:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H_2'' - H_2'}{T(V_2'' - V_2)}. \quad (10)$$

Aus Gl. (7), (9) und (10) folgt:

$$\frac{dm_s}{dT} = \frac{H_2 - H_2'}{T \psi}. \quad (11)$$

Darin bedeutet dm_s/dT den Temperaturkoeffizienten der Sättigungsmolalität, gemessen entlang der Koexistenzkurve für das Verdampfungsgleichgewicht. Bei Vergleich von Gl. (6) mit Gl. (11) findet man:

$$\frac{dm_s}{dT} = \left(\frac{\partial m_s}{\partial T} \right)_P, \quad (12)$$

⁷ H.-G. ELIAS, TH. RITSCHER u. F. PATAT, Makromol. Chem. 27, 1 [1958].

wobei die rechte Seite die Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes im flüssigen Außenmedium bei konstantem Druck beschreibt.

Mit der Identität

$$V_2' = \bar{V} \quad (13)$$

ergibt sich weiterhin aus Gl. (6) :

$$\left(\frac{\partial m_s}{\partial P} \right)_T = (\bar{V} - V_2) / \psi. \quad (14)$$

Hierin ist $(\partial m_s / \partial P)_T$ der Druckkoeffizient der Sättigungsmolalität im flüssigen Außenmedium bei konstanter Temperatur.

Das Quellungsgleichgewicht hat für die Beschreibung der Permeation und Thermoosmose insofern Bedeutung, als in den unten angegebenen Formeln stets vorausgesetzt wird, daß an den Membranoberflächen lokales Quellungsgleichgewicht herrscht⁴.

Die *Permeation* wird bei einer Löslichkeitsmembran auf Diffusion und Druckdiffusion im Membraninneren zurückgeführt. Dadurch gelangt der für die gequollene Membran gültige Diffusionskoeffizient D in die Formel⁴ für die Permeabilität A :

$$A = D \frac{c_s \bar{V}}{m_s \psi} \left(1 - \frac{\varrho}{\varrho_M} \right) = D \frac{\varrho_1 M}{\varrho \psi} \left(1 - \frac{\varrho}{\varrho_M} \right). \quad (15)$$

Damit A stets positiv ist, muß gelten: $\varrho_M > \varrho$. Die Dichte ϱ_M der gequollenen Membran muß also größer als die Dichte ϱ der permeierenden Flüssigkeit sein.

Die bei der ursprünglichen Ableitung⁴ benutzte Voraussetzung

$$\varrho_M \gg \varrho \quad (16)$$

ist in Gl. (15) noch nicht enthalten und auch bei ausschließlicher Betrachtung der Permeation nicht notwendig. Es ist aber zu beachten, daß die Konsistenz der Theorie der Löslichkeitsmembran erst erwiesen ist, wenn sich *alle* irreversiblen Prozesse widerspruchsfrei beschreiben lassen. Führt man die Phänomene der Thermoosmose, der Wärmeleitung und des osmotischen Druckthermoeffektes ebenfalls auf Vorgänge im Membraninneren (Thermodiffusion, Wärmeleitung, Diffusionsthermoeffekt usw.) zurück⁴, so zeigt sich folgendes: Der Onsagersche Reziprozitätssatz, angewandt auf die Prozesse im Inneren der Löslichkeitsmembran, liefert nur unter der Bedingung (16) Aussagen, die mit den Ergebnissen der Anwendung desselben Satzes auf das gesamte (diskontinuierliche) System übereinstimmen. Dies ist der Grund, weshalb bereits früher⁴ darauf hingewiesen wurde, daß sich ohne die Bedingung

(16) Widersprüche in der Theorie der Löslichkeitsmembran ergeben.

Konsequenterweise müssen wir die Bedingung (16) in Gl. (15) berücksichtigen. Beachten wir gleichzeitig Gl. (14), so erhalten wir:

$$A = D \frac{\varrho_1 M}{\varrho \psi} = D c_s \frac{\bar{V}}{\bar{V} - V_2} \frac{1}{m_s} \left(\frac{\partial m_s}{\partial P} \right)_T. \quad (17)$$

Die Stabilitätsbedingung $\psi > 0$ und die Aussage $D > 0$ sorgen dafür, daß die Permeabilität A gemäß Gl. (17) stets positiv ist.

Die *Thermoosmose* wird bei einer Löslichkeitsmembran auf Diffusion und Thermodiffusion im Membraninneren zurückgeführt. Dadurch gelangt neben dem Diffusionskoeffizienten D der Thermodiffusionsfaktor α_T , gültig für die gequollene Membran, in die Formel⁴ für die thermoosmotische Permeabilität B :

$$B = D c_s \left[\frac{1}{m_s} \left(\frac{\partial m_s}{\partial T} \right)_P - \frac{\alpha_T}{T} \right]. \quad (18)$$

Sowohl der partielle Differentialquotient, der dieselbe Bedeutung wie in Gl. (12) hat, als auch die Größe α_T können positiv oder negativ sein. Gl. (18), in der übrigens die Bedingung (16) nicht explizit enthalten ist, hat denselben Gültigkeitsbereich wie Gl. (17). Man erkennt, daß die Thermoosmose – im Gegensatz zur Permeation – grundsätzlich ihre Richtung umkehren kann, falls die Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes und die Thermodiffusion im Membraninneren einander entgegenwirken. Während nämlich in Gl. (17) Transportkoeffizient (D) und thermodynamische Funktionen *multiplikativ* auftreten, sind in Gl. (18) der wesentliche Transportkoeffizient (α_T) und die thermodynamischen Größen *additiv* enthalten.

Unbeschadet der Gültigkeitsgrenzen von Gl. (18) wollen wir Gl. (18) versuchsweise auf die Richtungsumkehr der Thermoosmose im System Cellophan + Wasser anwenden. Für $B = 0$ (bei etwa 56 °C) leiten wir aus Gl. (18) sofort ab:

$$\alpha_T = \frac{T}{m_s} \left(\frac{\partial m_s}{\partial T} \right)_P (B = 0). \quad (19)$$

Aus unseren Messungen der Funktion $m_s(T)$ (siehe Tab. 2) läßt sich gemäß Gl. (12) die rechte Seite von Gl. (19) ermitteln. Es ergibt sich dann:

$$\alpha_T = -2,1.$$

Dies bedeutet, daß bei der Thermodiffusion im System Cellulose + Wasser bei einer mittleren Tempe-

ratur von 56 °C das Wasser von der höheren zur tieferen Temperatur wandert. Dieses Resultat ist nicht unvernünftig, weil alle Messungen des Thermo-diffusionsfaktors α_T bei hochmolekularen Lösungen zeigen, daß mit zunehmender Konzentration des Hochpolymeren die (positive) Größe α_T rapide abnimmt und im hochviskosen Bereich (in dem Messungen der Thermo-diffusion unmöglich sind) wahrscheinlich negativ wird. Allerdings liegt bei gequollener Cellulose keine normale hochmolekulare Lösung, sondern ein binäres gummielastisches System mit vernetztem Hochpolymeren vor.

Nach den Daten in Tab. 2 gilt nun: $\varrho_M/\varrho \approx 1,7$. Demnach ist die Grundvoraussetzung (16) für unser System nicht erfüllt. Auch die Annahme einer reinen Löslichkeitsmembran ist also nicht berechtigt.

Schlußbetrachtungen

Cellophanfolien in Wasser sind offensichtlich weder Poren- noch Löslichkeitsmembranen, sondern wahrscheinlich eine Kombination dieser beiden Grenztypen. Unter diesen Umständen ist eine quantitative Deutung der gemessenen Transportgrößen A und B (und Q^*) äußerst schwierig.

Wir werden — nach Vollendung der im Gang befindlichen Untersuchungen am System Cellophan + Methanol — Messungen an der Permeation und Thermoosmose von reinen Flüssigkeiten durch Niederschlagsmembranen (Cellophanfolien mit Kupfer-ferrocyanid) durchführen. Hier dürfte mit einem Überwiegen des Mechanismus der Löslichkeitsmembran zu rechnen sein, so daß die Beziehungen (17) und (18) von Nutzen sein könnten.

Experimental Evidence of Clusters in Molten Alloys of the Eutectic Aluminum-Tin System by Means of a X-Ray-high Temperature-small Angle Scattering Apparatus

R. HEZEL and S. STEEB

Max-Planck-Institute for Metal Research, Institute for Refractory Metals, Stuttgart, Germany

(Z. Naturforsch. 25 a, 1085—1091 [1970]; received 26 February 1970)

An apparatus for measuring X-Ray small- and wide angle scattering of solid materials and especially of molten metals with temperatures up to 1100 °C is described. Alloys of the eutectic system Al—Sn with tin-contents up to 30 At.-% are investigated. The influence of surface oxide layers on the scattered intensity is discussed. Correlation functions as well as the Guinier approximation yielded inhomogeneities with mean diameters up to 10 Å in the investigated melts. Therefore the dimensions of these so-called short range segregation zones correspond to those of the first coordination sphere.

§ 1. Introduction

To investigate the structure of molten metals and alloys until now scattering of X-Rays, electrons and neutrons was studied in the wide angle region exclusively. The result of nearly all of these experiments was the evaluation of the atomic distribution from measured scattering curves. In this way a decision could be obtained whether short range order, short range segregation or statistical distribution of the atoms exists. In many papers dealing with these structural data and other physical properties of melts (e. g. viscosity, electrical resistivity, and thermodynamical measurements) it was concluded in an indirect way, that in certain molten alloys agglomerates of atoms exist, which in their structure are similar to the atomic arrangements in the cor-

responding solid state. In the present paper a direct evidence of inhomogeneities is given. For the first time the method of X-Ray small angle scattering was applied to metallic melts for this purpose. By such experiments it is possible to obtain quantitative information on size and shape of particles with diameters of about five to some thousand Å-units. To get small angle scattering at all, a difference in electron density between the particles and their surroundings must exist. To obtain sufficient intensity, the system aluminum-tin was chosen. In the solid state, this system shows only small mutual solubility of the two components. Furthermore there is a relatively high difference in electron density between the two components.

Since the performance of X-Ray small angle scattering experiments with molten metals by the aid of commercially available equipments is impossible, a special apparatus had to be designed. Additio-

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. S. STEEB,
Max-Planck-Institut für Metallforschung, D-7000 Stuttgart-1, Seestr. 92.