

# Über die Entmischung von Lösungen des Polymethacrylesters

VON ERNST JENCKEL und KLAUS GORKE

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

(Z. Naturforschg. 5 a, 556–563 [1950]; eingegangen am 27. September 1950)

Nach einer Übersicht über die gut, beschränkt und nichtlösenden Stoffe werden die Entmischungskurven und insbesondere die kritischen Koordinaten in den Lösungen des Polymethacrylsäure-methylesters mit einigen beschränkt lösenden Lösungsmitteln mitgeteilt, und zwar für 4 Fraktionen des Polymerisats. Die thermodynamische Berechnung der kritischen Koordinaten in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad bestätigt im wesentlichen eine statistische Formel von Miller, Huggins und Flory, während andere sonst bewährte Formeln für diesen Zweck nicht hinreichend genau sind.

Die hochmolekularen Lösungen interessieren nicht nur in den sehr verdünnten Lösungen für die Molgewichtsbestimmung, sondern gerade auch für technische Zwecke in den konzentrierten Lösungen. Viele ihrer Eigenschaften müssen sich auf die zwischenmolekularen Kräfte zurückführen lassen. Letztere führen unter Umständen zur Entmischung der Lösung und sollten daher umgekehrt aus der Entmischungskurve und, wie sich zeigt, schon aus den kritischen Koordinaten zu berechnen sein. Deshalb wurden die früher<sup>1,2</sup> mitgeteilten Bestimmungen der Entmischungskurven von Polystyrollösungen mit solchen von Polymethacrylsäure-methylester-Lösungen fortgesetzt, worüber im folgenden berichtet wird.

## A. Herstellung des Polymerisats des Methacrylsäure-methylesters (PMA)

Der monomere Ester wurde bei 100 mm Hg destilliert und die bei 48°C übergehende Hauptmenge verwendet. Polymerisiert wurde bei 50° in abgeschmolzenen Röhren unter Zusatz von 0,5% Benzoylperoxyd als Katalysator; das Polymerisat war nach 10 Stdn. fest und durchsichtig und wurde dann noch weitere 12 Stdn. auf 50° gehalten. Aus der Lösung in Methylacetat wurden mit Methanol 4 Fraktionen ausgefällt, die zur vollständigen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Gelöstem und Gefältem jeweils 24 Stdn. sich selbst überlassen blieben.

Das so ausgefällte Polymerisat besteht aus gummiartigen weißen Flocken, die beim Trocknen zu einem sehr harten Klumpen zusammenfallen und auf keine Weise zu pulverisieren sind. Das ist jedoch nötig, um die letzten Reste niedrigmolekularer Substanzen sicher zu entfernen. Daher wird das Polymerisat erneut in Methylacetat in einer Konzentration von 10 g/l gelöst. Diese nicht sehr viskose Lösung läßt man zu der dreifachen

Menge Methanol tropfen. Dabei muß wirksam gerührt werden, um das Polymerisat feinpulvrig zu erhalten. Die Fällung wird noch mindestens 3 weitere Stdn. gerührt. Darauf läßt man absetzen, dekantiert und kocht mit Methanol aus. Das Produkt wird abgenutscht, mit Äther gewaschen und kann dann in einer Reibschale zu feinstem Staub zerrieben werden. Anschließend wird bei 50° und 20 mm Hg 24 Stdn. lang getrocknet. Die so hergestellten Fraktionen werden über Phosphorperoxyd aufbewahrt.

Der Polymerisationsgrad  $P$  bzw. das Molgewicht  $M$  wurde mit einem Ostwald-Viskosimeter in der Lösung in Chloroform unter Beachtung der Angaben von Schulz<sup>3</sup> bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Fraktion	Konz. g/l	Durchflußzeit in sec	$\eta_{sp}$	$\lim \frac{\eta_{sp}}{C}$	$K_m \cdot 10^4$	$P$
I	1,91	115,56	0,4279	0,1986	0,49	4000
II	1,84	94,86	0,1720	0,0889	0,51	1800
III	2,10	90,72	0,1209	0,0556	0,63	900
IV	2,40	87,42	0,0801	0,0326	0,70	500
Reines Chloroform	80,94	—	—	—	—	—

Tab. 1. Zur viskosimetrischen Bestimmung des Polymerisationsgrades der verwandten Polymethacrylesterfraktionen.

Es bedeuten:

$\eta_{sp}$  = spezifische Viskosität =  $\frac{t_L - t_0}{t_0}$ ;  $t_L$  = Durchflußzeit der Lösung;  $t_0$  = Durchflußzeit des reinen Lösungsmittels.

$\lim \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + K_\eta \eta_{sp}}$ ;  $K_\eta = 0,3$  (für Chloroform-PMA).

Die Werte für die Staudingersche Konstante  $K_m$ , die sich beim PMA mit  $\lim \eta_{sp}/C$  ändern, wurden der Arbeit von Schulz<sup>3</sup> entnommen.

$$P = \frac{\lim \eta_{sp}/C}{K_m}$$

<sup>1</sup> E. Jenckel, Z. Naturforschg. 3a, 290 [1948].

<sup>2</sup> E. Jenckel u. G. Keller, Z. Naturforschg. 5a, 317 [1950].

<sup>3</sup> G. V. Schulz, J. prakt. Chem. NF 158, 130 [1941].

[1] Petroläther, tiefsiedend . . . . .	(0)	[40] Benzylbenzoat . . . . .	(+)
[2] Petroläther, hochsiedend . . . . .	(0)	[41] Aceton . . . . .	(++)
[3] Petroleum (Sdp. 75°) . . . . .	(0)	[42] Methyl-äthyl-keton . . . . .	(++)
[4] Paraffinöl (Sdp. 280°) . . . . .	(0)	[43] Acetylaceton . . . . .	(++)
[5] Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	(0)	[44] Hexahydrobenzol . . . . .	(0)
[6] Chloroform . . . . .	(++)	[45] Dekalin . . . . .	(0)
[7] C <sub>1</sub> -Fettalkohol . . . . .	(0)	[46] Cyclohexanol . . . . .	(+)
[8]–[15] C <sub>2</sub> - bis C <sub>9</sub> -Fettalkohol . . . . .	(⊕)	[47] Cyclohexanon . . . . .	(++)
[16] Allylalkohol . . . . .	(++)	[48] Methylcyclohexanon . . . . .	(⊕)
[17] Glykol . . . . .	(++)	[49] Benzol . . . . .	(+)
[18] Äthylglykol . . . . .	(+)	[50] Toluol . . . . .	(+)
[19] Glycerin (H <sub>2</sub> O-frei) . . . . .	(+)	[51] p-Cymol . . . . .	(⊕)
[20]–[25] C <sub>1</sub> - bis C <sub>6</sub> -Fettsäure . . . . .	(+)	[52] Xylol . . . . .	(+)
[26] C <sub>7</sub> -Fettsäure . . . . .	(⊕)	[53] Inden . . . . .	(+)
[27] Dimethyläther . . . . .	(0)	[54] Phenol . . . . .	(+)
[28] Diäthyläther . . . . .	(0)	[55] Kresol . . . . .	(+)
[29] Acetaldehyd . . . . .	(++)	[56] Nitrobenzol . . . . .	(++)
[30] Paraldehyd . . . . .	(++)	[57] Anilin . . . . .	(++)
[31] Methylacetat . . . . .	(++)	[58] Dimethylanilin . . . . .	(+)
[32] Äthylacetat . . . . .	(+)	[59] Anisol . . . . .	(+)
[33] Butylacetat . . . . .	(+)	[60] 4-Propenyl-anisol . . . . .	(++)
[34] Amylacetat . . . . .	(+)	[61] Dibenzyläther . . . . .	(+)
[35] Amylbutyrat . . . . .	(⊕)	[62] Tetralin . . . . .	(+)
[36] Isobutylpropionat . . . . .	(⊕)	[63] Pyridin . . . . .	(++)
[37] Isobutylvalerianat . . . . .	(0)	[64] Thiophen . . . . .	(++)
[38] Salicylsäure-methylester . . . . .	(+)	[65] Piperidin . . . . .	(++)
[39] Salicylsäure-isoamylester . . . . .	(+)		

Tab. 2. Übersicht über die Lösungsmittel für Polymethacrylester. ++ = sehr gute Löser (schnelle Lösung); + = gute Löser (langsame Lösung); ⊕ = beschränkte Löser (Mischungslücke); 0 = Nichtlöser.

Um bei den Ausflußzeiten die zweite Stelle hinter dem Komma noch sicher zu erhalten, müssen Lösung und Viskosimeter peinlichst frei von Staubteilchen gehalten werden. Die Lösungen wurden zunächst in ein Reagensglas filtriert und daraus mit der Pipette entnommen. Viskosimeter und Pipette wurden mit filtriertem Äthylacetat 5-mal in kürzer werdenden Abständen gereinigt und dann an der Wasserstrahlpumpe unter Vorschalten eines Watte- und eines Chlorcalciumfilters getrocknet.

### B. Übersicht über die Löslichkeit verschiedener Stoffe für Polymethacrylester

Je etwa 0,1 g unfraktioniertes, aber ausgefälltes Polymerisat wurden in einem Reagensglas mit 10 cm<sup>3</sup> der in Tab. 2 aufgeführten Lösungsmittel (LM) versetzt. Dann erhitze man bis zum jeweiligen Siedepunkt, ließ auf Zimmertemperatur abkühlen und wartete einige Stunden. Bei anschließender Zugabe von Methanol blieben die Nichtlöser klar; beschränkte Löser waren von vornherein trübe; die unbeschränkten Löser konnten noch in sehr gute und gute auf Grund der Auflösengeschwindigkeit eingeteilt werden. In Tab. 2 bedeuten: (++) sehr gute, (+) gute LM, (⊕) Lösungsmittel mit Entmischung und (0) Nichtlöser. Bei dem meist flachen Verlauf der Entmischungskurven spielt die Zusammensetzung keine

entscheidende Rolle, so daß zur qualitativen Prüfung ein Punkt der Kurve genügt\*.

Es gab kein LM, das ohne vorherige Quellung löste. Lediglich ein Unterschied in der Auflösengeschwindigkeit konnte beobachtet werden. Die sehr guten LM bewirkten eine oberflächliche Quellung, die aber sofort in Lösung ging, während die guten LM das Polymerisat erst völlig aufquollen und dann langsam weglösten. Man könnte sagen, daß bei den sehr guten LM die Auflösengeschwindigkeit gleich der Quellgeschwindigkeit sei. Kein Nichtlöser bewirkte Quellung. Dieselben Beobachtungen wurden umgekehrt beim Ausfällen gemacht; so war das Gefällte, wenn nicht gerührt wurde, mit einem Mantel von Gequollenem umgeben.

Eine Auswertung der Tab. 2 lehrt, daß im LM-Molekül einerseits Doppelbindungen, die in freier Form oder im Benzolring enthalten sein können, und andererseits ein Dipolmoment die Löslichkeit fördern.

Beispiele für Doppelbindungen findet man beim Vergleich von Allylalkohol ([16] in Tab. 2) mit Propylalkohol [9], von Tetralin [62] mit Dekalin [45]

\* Viele dieser Lösungsmittel mußten gereinigt werden (z. B. Glycerin, Inden, Dimethylanilin), ehe sie eine klare Beurteilung zuließen.

oder der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit den aliphatischen.

Das Dipolmoment wirkt sich als löslichkeitsfördernder Faktor erst aus, wenn es relativ groß ist. Beispielsweise sind unter den Aliphaten mit Dipol die Äther Nichtlöser, die Alkohole sehr schlechte Löser, Ester etwas bessere, Säuren gute, Aldehyde und Ketone aber sehr gute Lösungsmittel. In etwa der gleichen Reihenfolge steigen die Dipolmomente an (Tab. 3).

LM	Dipolmoment Dyn <sup>1/2</sup> · cm <sup>2</sup>
Äther	≡ 1,3 · 10 <sup>-18</sup>
Alkohole	≡ 1,7
Ester	≡ 1,8
Säuren	≡ 1,7
Aldehyde	≡ 2,6
Ketone	≡ 2,7

Tab. 3. Dipolmomente verschiedener Lösungsmittel.

Denselben Befund trifft man in der Gruppe der hydroaromatischen Lösungsmittel an: Cyclohexanol [46] im Vergleich zu Cyclohexanon [47]. Die freien Fettsäuren [20]—[26] stellen in dieser Betrachtung insofern eine Ausnahme dar, als sie offenbar besser als die entsprechenden Alkohole [7]—[15] lösen.

LM, die weder eine Doppelbindung noch ein Dipolmoment aufweisen, z. B. die Paraffine [1]—[4], die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe [44]—[45] und Tetrachlorkohlenstoff [5] lösen nicht.

Da das PMA selbst Dipole enthält, wird man vielleicht annehmen können, daß die Anziehung zwischen den Dipolen des Polymerisats und dem des LM, bzw. die dabei freiwerdende Energie, die Lösung vermittelt. Die Wirkung der Doppelbindung läßt sich nicht ohne weiteres verstehen, denn das Dipolmoment der freien Doppelbindung mit etwa 0,4 bis 0,5 · 10<sup>-18</sup> und des Benzols mit etwa 0,1 · 10<sup>-18</sup> sind noch sehr viel kleiner als das der nichtlösenden Äther. Immerhin könnte man, wenigstens bei den Aromaten an induzierte Dipole denken.

Fraktion	<i>p</i> -Cymol		Butylalkohol		Propylalkohol		Chloroform		Toluol	
	$x_2'$ krit.	$t^0$ krit.	$x_2'$ krit.	$t^0$ krit.	$x_2'$ krit.	$t^0$ krit.	$x_2'$ krit.	$t^0$ krit.	$x_2'$ krit.	$t^0$ krit.
I	0,050	140,5	0,021	83,5	0,031	82,1	0,120	— 39,5	0,065	— 47,8
II	0,060	133,6	0,029	81,9	0,040	78,9	0,130	— 40,5	—	—
III	0,064	129,3	0,034	80,7	0,051	77,5	—	—	—	—
IV	0,075	127,0	0,050	80,1	0,057	76,8	0,135	— 42,0	—	—

Tab. 4. Kritische Zusammensetzung  $x_2'$  krit. und kritische Temperatur  $t^0$  krit. der Lösungen des Polymethacrylesters in *p*-Cymol, *n*-Butylalkohol, *n*-Propylalkohol, Chloroform und Toluol.

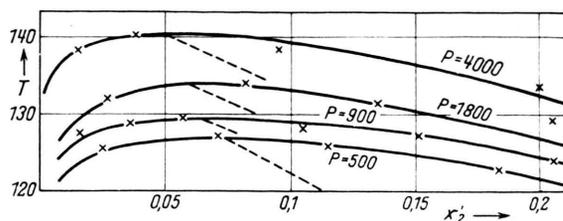


Abb. 1. Entmischungskurven des Polymethacrylesters in *p*-Cymol für verschiedene Polymerisationsgrade *P*.

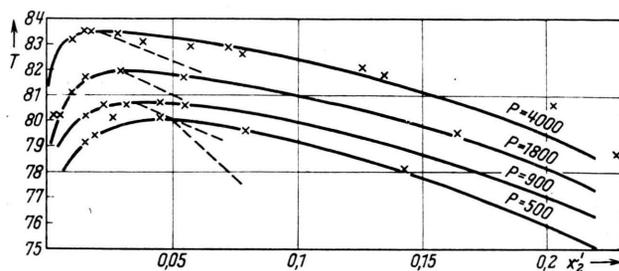


Abb. 2. Entmischungskurven des Polymethacrylesters in *n*-Butylalkohol.

Durch geeignete Kombination von nichtlösenden Paraffinresten mit lösenden Doppelbindungen und Dipolen lassen sich beschränkte Löser herstellen. Beispiele wären einerseits das *p*-Cymol [51] und andererseits die höheren Homologen der Fettalkohole [8]—[15], der hydroaromatischen Alkohole [48], der Fettsäuren [26] und der Ester [35] und [36]. (Daß Methanol als das erste Glied der Fettalkoholreihe nicht löst, ist von diesem Gesichtspunkt aus nicht recht verständlich, doch findet diese Tatsache ihre Parallele in der besonders hohen Entmischungstemperatur der Polystyrollösungen in den niederen Alkoholen<sup>2</sup>.)

### C. Bestimmung von Entmischungskurven

Bezüglich der experimentellen Durchführung sei auf die frühere Arbeit<sup>2</sup> verwiesen. Die verwendeten LM wurden mit CaO unter Rückfluß entwässert und anschließend sorgfältig fraktioniert.

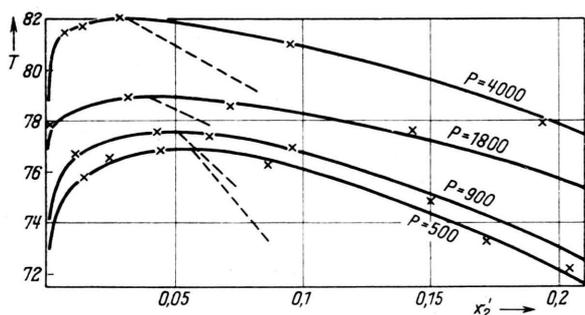


Abb. 3. Entmischungskurven des Polymethacrylesters in n-Propylalkohol.

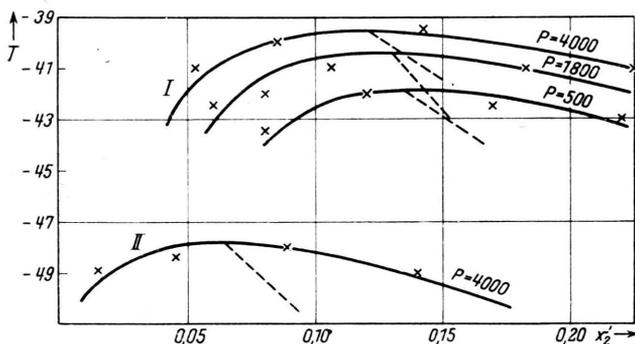


Abb. 4. Entmischungskurven des Polymethacrylesters in Chloroform (I) und Toluol (II).

Es wurden die Systeme n-Butylalkohol, p-Cymol, n-Propylalkohol, Chloroform und Toluol mit je vier Fraktionen Polymerisat durchgemessen.

Die Entmischungskurven sind in den Abb. 1 bis 4 wiedergegeben, außerdem sind die kritischen Temperaturen und Zusammensetzungen in Tab. 4 zusammengestellt.

Wie bei anderen Hochmolekularen werden auch beim PMA Kurven beobachtet, deren Maxima (kritischer Punkt) weit nach der Seite des reinen LM verschoben sind. Damit hängt auch der sehr steile Abfall der Kurve zum reinen LM und der flache zum reinen Polymerisat hin zusammen. Die Maxima selbst sind stets sehr flach; daher läßt sich die kritische Temperatur  $T_{krit.}$  sehr genau, die kritische Zusammensetzung  $x_{2'krit.}$  aber nur mit Hilfe des „geraden Durchmessers“ annähernd bestimmen.

Mit steigendem Polymerisationsgrad  $P$  nimmt  $T$  im Bereich der hier verwendeten Polymerisationsgrade von 500 bis 4000 etwa linear nach der Beziehung

$$T_{krit.} = b + aP$$

zu. Der Faktor  $a$  liegt in der Größenordnung von

$10^{-3}$  bis  $10^{-4}$ . Außerhalb der betrachteten Polymerisationsgrade gilt die Formel nicht mehr, so wird bei sehr kleinen Polymerisationsgraden  $T_{krit.}$  sehr viel kleiner, als der Formel entspricht, und bei sehr langen Ketten strebt  $T_{krit.}$  wahrscheinlich einem Grenzwert zu.

Mit steigendem Polymerisationsgrad nimmt  $x_{2'krit.}$  ab. Obwohl für die verschiedenen LM recht verschiedene Werte  $x_{2'krit.}$  beobachtet werden, nimmt  $x_{2'krit.}$  zwischen  $P = 900$  und  $P = 4000$  stets um etwa denselben Betrag, nämlich um 1,5 Grundmolprozente, ab.

### D. Thermodynamische Berechnungen

#### 1. Allgemeiner Ansatz

Wir gehen aus von der allgemeinen, z. B. für den Dampfdruck über einer Lösung gültigen Gleichung

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

( $a_1$  = Dampfdruckverhältnis  $p_1/p_{01}$ ,  $s_1$  = partielle Lösungsentropie,  $w_1$  = partielle Mischungswärme des Lösungsmittels). Während bei vollständiger Mischbarkeit der beiden Komponenten der Partialdampfdruck monoton mit abnehmender Konzentration dieser Komponente absinkt, sollten bei Entmischung ein Maximum und ein Minimum der Dampfdruckkurve auftreten, die jedoch in das heterogene Gebiet fallen und daher instabilen Zuständen angehören. Der kritische Punkt markiert dann gerade den Übergang von vollständiger zu beschränkter Mischbarkeit; die Dampfdruckkurve weist beim kritischen Punkt einen Wendepunkt mit waagerechter Tangente, einen Terrassenpunkt, auf<sup>1</sup>.

Für letzteren gilt die mathematische Bedingung, daß der 1. und 2. Differentialquotient gegen die Konzentration gleich Null ist. An Stelle der Kurve des Dampfdrucks  $p_1$  gegen den Molenbruch  $x_1$  betrachten wir zweckmäßig die Kurve des Logarithmus des Dampfdruckverhältnisses,  $\ln a_1$ , gegen den Grundmolenbruch  $x_1'$ . Der letztere ist definiert durch

$$x_1' = \frac{x_1}{P x_2 + x_1} \quad \text{und entsprechend} \quad x_2' = \frac{P x_2}{P x_2 + x_1} \quad (2)$$

Dann lautet die Bedingung mit (1)

$$\frac{d \ln a_1}{dx_1'} = -\frac{1}{R} \frac{ds_1}{dx_1'} + \frac{1}{RT} \frac{dw_1}{dx_1'} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{d^2 \ln a_1}{dx_1'^2} = -\frac{1}{R} \frac{d^2 s_1}{dx_1'^2} + \frac{1}{RT} \frac{d^2 w_1}{dx_1'^2} = 0, \quad (4)$$

oder

$$\frac{ds_1/dx_1'}{d^2s_1/dx_1'^2} = \frac{dw_1/dx_1'}{d^2w_1/dx_1'^2} \quad (5)$$

Wenn  $s_1$  und  $w_1$  als Funktionen von  $x_1'$  gegeben sind, läßt sich hieraus  $x_2'$  krit. berechnen. Weiter folgt aus (3)

$$T_{\text{krit.}} = \left( \frac{dw_1/dx_1'}{ds_1/dx_1'} \right)_{x_1' = x_1'_{\text{krit.}}} \quad (6)$$

## 2. Lösungswärme und Entropie der hochmolekularen Lösung

### a) Die Entropieformel nach Huggins, Miller und Flory

Um die Differentiation nach (5) und (6) durchführen zu können, muß man  $w_1$  und  $s_1$  als Funktionen von  $x_1'$  kennen.

Die Lösungswärme  $w_1$  sei wie in niedrigmolekularen Lösungen bei regelloser Verteilung, die strenggenommen nur bei  $w_1 = 0$  möglich ist, berechnet. Man erhält dann, wie früher<sup>1</sup> hergeleitet,

$$w_1 = -v_1 \Omega x_2'^2 \quad (7)$$

Hierin bedeuten  $\Omega = N_L(\omega_{12} - \frac{\omega_{11} + \omega_{22}}{2})$  den Unterschied der Bindungsenergie  $\omega_{12}$  ungleichartiger über den Mittelwert  $\frac{\omega_{11} + \omega_{22}}{2}$  gleichartiger Partner pro Mol,  $z \cong v_1 =$  Anzahl der van-der-Waalsschen Valenzen am Molekül des LM gleich derjenigen am Grundmolekül.

Für das Verhältnis der Differentialquotienten ergibt sich dann

$$\frac{dw_1/dx_1'}{d^2w_1/dx_1'^2} = -x_2' \quad (8)$$

Für die Entropie gilt nach Miller<sup>4</sup> und fast gleichlautend nach Huggins<sup>5</sup> und Flory<sup>6</sup>

$$s_1 = -R \left[ \ln x_1' - \frac{z}{2} \ln \left( 1 - \frac{2}{z} \left( 1 - \frac{1}{P} \right) x_2' \right) \right] \quad (9)$$

Hierin bedeutet  $z$  die Koordinationszahl in der Flüssigkeit und  $P$  den Polymerisationsgrad. Für die Differentialquotienten erhält man

$$\frac{ds_1}{dx_1'} = -R \frac{1 - q + r q x}{1 - (1 + q - r q) x + (1 - r) q x^2} \quad (10)$$

$$\frac{d^2s_1}{dx_1'^2} = -R \quad (11)$$

$$\frac{q^2(1-r) - 1 + 2qx(1-r)(1-q) + rq(1-r)qx^2}{[1 - (1 + q - r q)x + (1 - r) q x^2]^2}$$

$P \backslash z$	2,0	2,1	3,0	4,0
50	0,34	0,20	0,15	0,14
500	0,33	0,11	0,06	0,05
5000	0,33	0,05	0,02	0,015

Tab. 5. Berechnete Werte der kritischen Zusammensetzung  $x_2'$  krit. für verschiedene Polymerisationsgrade  $P$  und Koordinationszahlen  $z$ .

Hierbei wurde zur Abkürzung  $q = 1 - 1/P$  und  $r = 1 - 2/z$  gesetzt, ferner sei im folgenden  $x_2'$  krit. mit  $x$  bezeichnet. Dividiert man (10) durch (11) und setzt dieses Verhältnis (8) gleich, entsprechend der Vorschrift nach (5), so erhält man

$$x^3 [2 r q^2 (1 - r)] + x^2 [r q (r q + 2 q - 4) - 3 q (q - 1)] + x [2 [r q - 1 + q^2 (1 - r)] + 1 - q] = 0 \quad (12)$$

Eine allgemeine Lösung von (12) wurde nicht versucht. Sie läßt sich jedoch nach dem Verfahren von Gräffe für bestimmte Werte von  $q$  und  $r$  bzw. von  $P$  und  $z$  numerisch lösen und liefert dann die in Tab. 5 aufgeführten<sup>7</sup> Werte der krit. Zusammensetzung  $x_2'$  krit.. Diese Werte hängen also von  $P$  und  $z$ , nicht aber von  $\Omega$  ab<sup>8</sup>.

In Abb. 5 sind diese berechneten  $x$ -Werte als Funktion von  $P$  für verschiedene  $z$ -Werte logarithmisch aufgetragen (gestrichelte Kurven). [Wie man aus Abb. 5 leicht entnehmen kann, wenn man nämlich die Kurven als Geraden ansieht, bestehen folgende Beziehungen zwischen  $x$  und  $P$ : für hohe  $z$  ( $z = 4$ ) wird  $x$  proportional  $1/P$ , für kleine  $z$  ( $z = 2,1$ ) wird  $x$  proportional  $1/\sqrt{P}$ , für  $z = 2$  wird  $x =$  konstant.] In die gleiche Darstellung sind ausgezogen die beobachteten Werte eingetragen. Man sieht, daß sich letztere bei hohen Polymerisationsgraden  $P = 2200$  und  $4000$  gut in die berechnete Kurvenschar einfügen. Bei den kleinen Polymerisationsgraden  $P = 500$  und  $900$  sind jedoch die beobachteten  $x$ -Werte gegenüber den berechneten zu klein.

Das ist wahrscheinlich auf einen experimentellen Fehler, nämlich auf ungenügende Einheitlichkeit der

<sup>4</sup> Vgl. die Zusammenfassung bei A. Münster, Kolloid-Z. **110**, 58 [1948], Gln. (75) u. (45).

<sup>5</sup> u. <sup>6</sup> siehe 4.

<sup>7</sup> Außer den angeführten Werten liefert (12) als Gleichung 3. Grades noch zwei weitere physikalisch sinnlose Lösungen [ $x < 0$  (im Grenzfall  $P = \infty$ ,  $x = 0$ ) und  $x > 1$ ].

<sup>8</sup> Zu einem irreführenden Ergebnis, das die Anwendbarkeit der Formel in Frage zu stellen scheint, gelangt man, wenn man schon vor den Differentiationen  $P = \infty$  setzt.

	<i>p</i> -Cymol	Butyl- alkohol	Propyl- alkohol	Chloro- form	Toluol
<i>z</i>	2,1	3,5	2,7	2,04	2,09
<i>A</i> · 10 <sup>2</sup>	1,42	6,54	5,27	0,7	1,3
− <i>Ω</i> (cal)	11,6	46,2	37,1	3,2	5,8

Tab. 6.<sup>9</sup> Koordinationszahl *z*, Faktor *A* (Gl. 13) und Differenz der Bindungsenergie *Ω* in den Lösungen des Polymethacrylesters in *p*-Cymol, *n*-Butylalkohol, *n*-Propylalkohol, Chloroform und Toluol.

Fractionen, zurückzuführen. Während in einer langkettigen Fraktion ein kleiner kurzketziger Anteil die Entmischungskurve kaum fälscht, weil die kurzen Ketten beim Abkühlen erst später ausfallen, wird bei einer kurzketzigen Fraktion, die lange Ketten enthält, an Stelle der Entmischung der kurzen Ketten mehr oder weniger die Entmischung der langen Ketten beobachtet, die zuerst ausfallen.

Sieht man die *x*-Werte der langkettigen Fraktion (*P* = 4000) als richtig an, so kann man aus Abb. 5 durch Extrapolation die in Tab. 6 aufgeführten Werte der Koordinationszahl *z* der verschiedenen LM entnehmen. Sie bewegen sich zwischen 2,04 und 3,5.

Zur Berechnung der *kritischen Temperatur* nach Gl. (6) verwendet man (7) und (10) und erhält

$$T_{\text{krit.}} = -\frac{\Omega}{R} \left[ \frac{4x[1 - (1 + q - rq)x + (1 - r)qx^2]}{(1 - r)(1 - q + rqx)} \right] = -\frac{\Omega}{R} \frac{1}{A} \quad (13)$$

und hieraus durch Umformen

$$\Omega = -RT_{\text{krit.}} \left[ \frac{(1 - r)(1 - q + rqx)}{4x[1 - (1 + q - rq)x + (1 - r)qx^2]} \right] = -RT_{\text{krit.}} A \quad (14)$$

*Ω* und *T* sind also nicht einander proportional, sondern es kommt noch ein Faktor *A* hinzu. In *A* kommen die Größen *r* = *f*(*z*), *q* = *f*(*P*) und *x* vor. *A* kann sich innerhalb einer Zehnerpotenz ändern.

Zur Berechnung von *A* entnimmt man den als richtig angenommenen gestrichelten Geraden der Abb. 5 bei gegebenem *q* und *x* den Wert *z* und rechnet damit *A* aus. Diese Faktoren *A* sind für *P* = 4000 in Tab. 5 eingetragen. Man erkennt, daß die Differenz der Bindungsenergien *Ω* auch nicht näherungsweise aus der kritischen Temperatur abgeschätzt werden kann, sondern daß dazu außerdem die kritische Zusammensetzung und der Polymerisationsgrad bekannt

<sup>9</sup> Aus den *Ω*-Werten kann noch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Entmischungstendenz und Weichmacherwirkung gefolgert werden.

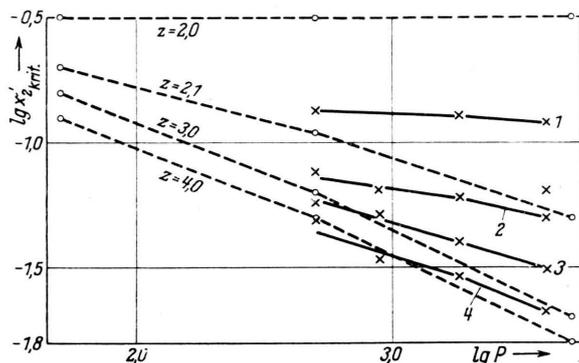


Abb. 5. Änderung der kritischen Zusammensetzung  $x_{2,\text{krit.}}$  mit dem Polymerisationsgrad *P* für verschiedene Koordinationszahlen *z* in logarithmischer Darstellung. Beobachtete Werte ausgezogen, nach Miller Gl. (9) berechnete Werte gestrichelt. 1 = Chloroform, 2 = *p*-Cymol, 3 = Propylalkohol, 4 = Butylalkohol, ein einzelner Punkt zwischen 1 und 2 = Toluol.

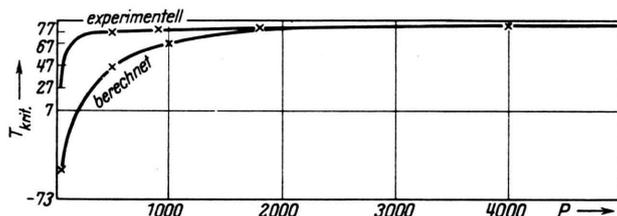


Abb. 6. Änderung der kritischen Temperatur  $T_{\text{krit.}}$  mit dem Polymerisationsgrad *P*, beobachtet und berechnet (Butylalkohol).

sein müssen. Mit Hilfe von *A* läßt sich leicht *Ω* berechnen, das ebenfalls in Tab. 5 angeführt ist.

Gemäß der Ableitung von (7) sollte *Ω* von der Kettenlänge unabhängig sein. Man kann daher auch mit *Ω* und  $x_{2,\text{krit.}}$  aus Abb. 5  $T_{\text{krit.}}$  als Funktion von *P* ausrechnen. Für das System Butylalkohol sind die berechneten Werte von  $T_{\text{krit.}}$  in Abb. 6 den gemessenen gegenübergestellt. Während sich aus  $T_{\text{krit.}}$  bei *P* = 4000 vorzüglich  $T_{\text{krit.}}$  bei *P* = 1800 errechnen läßt, besteht bei den kleineren Polymerisationsgraden *P* = 900 und 500 eine erhebliche Differenz. Sie dürfte auf dieselbe Ursache wie die abweichende kritische Zusammensetzung zurückzuführen sein<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> Es liegt nahe, die Lösungswärme nicht nur in quadratischer Abhängigkeit von *x* anzunehmen, sondern (8) durch ein kubisches Glied zu ergänzen, wie das auch von anderer Seite versucht wurde.

$$w_1 = -v_1 \Omega x_2'^2 (1 + kx_2')$$

Mit diesem Ansatz kommt man schließlich bei im übrigen unveränderter Rechnung auf eine Gleichung 4. Grades in *x*. Es scheint uns jedoch, daß sie die Abhängigkeit des *x*-Wertes von *P* nicht wesentlich anders wiedergibt als die Gleichung 3. Grades (12), die auf (7) zurückgeht.

Die früher<sup>2</sup> mitgeteilten Entmischungen von Styrol-Fractionen in den Lösungen von Octadecylalkohol und Cyclohexanol zeigten keine oder doch nur eine geringe Abnahme der kritischen Zusammensetzung mit steigendem Polymerisationsgrad. Möglicherweise sind diese Fractionen noch wesentlich schlechter getrennt gewesen als die hier benutzten PMA-Fractionen. Daher ändert sich  $x$  beim Polystyrol noch weniger als beim PMA.

#### b) Weitere thermodynamische Ansätze

Es seien noch einige weitere statistisch hergeleitete Formeln geprüft, die zur Berechnung der Eigenschaften hochmolekularer Lösungen mit Erfolg angewendet wurden. Wenn sie bei der Berechnung der Entmischung sämtlich in irgendeiner Weise versagen, so liegt das besonders an der notwendigen doppelten Differentiation, die außerordentlich empfindlich gegenüber der Richtigkeit der ursprünglichen Gleichung ist.

Nach Münster<sup>11</sup> gilt für die Entropie der Ausdrück

$$s_1 = \frac{-R}{(1+\alpha)P} \left[ \ln x_1' + \ln \left( 1 - \alpha \frac{x_2'}{x_1'} \right) \right], \quad (15)$$

wobei der Faktor  $\alpha$ , der hier als wesentlich angesehen wird, von der Form der Fadenmoleküle abhängen soll; er beträgt für

Kugelmoleküle

$$\alpha = 7,$$

starre Fadenmoleküle

$$\alpha = \frac{z-2}{z} P, \quad (16)$$

bewegliche<sup>12</sup> Fadenmoleküle

$$\alpha \cong \frac{z-2}{z} (zH-1).$$

Es bedeutet  $H$  die Segmentlänge, d. h. die Länge der beliebig gegeneinander verdrehbaren Teilstücke des Fadenmoleküls, ausgedrückt durch die Anzahl der Grundmoleküle;  $H$  ist daher ein Maß der inneren Beweglichkeit.

Berechnet man jetzt nach (1) die Aktivität und setzt man deren 1. und 2. Differentialquotienten gleich Null, so erhält man

$$x_{2 \text{ krit.}}' = \frac{1}{2} \frac{1}{1+\alpha}. \quad (17)$$

<sup>11</sup> A. Münster, Kolloid-Z. **112**, 15 [1949], Gl. (13).

<sup>12</sup> Nach G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a** 411 [1947],  $\alpha = 1,6H + 1$ .

$z$	$x_{2 \text{ krit.}}'$	
	$P = 500$	$P = 5000$
2,1	0,017	0,0017
2,01	0,143	0,019
2,001	0,400	0,143

Tab. 7. Nach Gl. (17) für starre Fadenmoleküle berechnete Werte  $x_{2 \text{ krit.}}'$ .

Weiter läßt sich die kritische Temperatur gemäß (6) aus (7) und (15) leicht zu

$$T_{\text{krit.}} = - \frac{v_1 \Omega}{R} P x_{2 \text{ krit.}}' = - \frac{v_1 \Omega}{2R} P \frac{1}{1+\alpha} \quad (18)$$

ermitteln.

Für starre Fadenmoleküle ergibt das eine geringe Zunahme von  $T_{\text{krit.}}$  mit  $P$ , die dem Experiment entsprechen könnte. (Die Annahme beweglicher Moleküle führt zu dem unmöglichen Resultat, daß  $T_{\text{krit.}}$  proportional  $P$  ansteigen sollte.) Die beobachteten Werte  $x_{2 \text{ krit.}}'$  sind jedoch nur mit  $z$ -Werten, die sehr wenig über 2 liegen, zu errechnen (Tab. 7).

Da im Fadenmolekül 2 Koordinationsstellen bereits vorgegeben sind, scheinen uns Koordinationszahlen  $z$ , die, noch dazu bei allen LM, so wenig über 2 liegen, physikalisch nicht sehr sinnvoll, wengleich oben in der Auswertung nach Miller für Chloroform ebenfalls ein kleiner  $z$ -Wert gefunden wurde. Auf die Problematik der starren Fadenmoleküle überhaupt sei hier nicht weiter eingegangen. — Wir möchten unter diesen Umständen auch die früher<sup>1</sup> im Anschluß an eine ähnliche Formel von Münster durchgeführte Berechnung nicht weiter verwenden.

Andere Berechnungen geben sofort die Aktivität an. Eine von Orr und Münster<sup>13</sup> aufgestellte Formel ist so unhandlich, daß wir sie zu einer Berechnung nicht verwendeten. Ihre Näherung durch eine Reihenentwicklung von der Form<sup>14</sup>

$$\ln a_1 = \frac{x_2'}{P} (1 + P k x_2') \quad (19)$$

führt nicht zur Entmischung, denn es lassen sich die Bedingungen

$$\frac{d \ln a_1}{dx_1'} = - \frac{1}{P} - 2k x_2' = 0, \quad (20)$$

$$\text{und} \quad \frac{d^2 \ln a_1}{dx_1'^2} = 2k = 0$$

<sup>13</sup> A. Münster, Kolloid-Z. **111**, 190 [1948], Gl. (60) u. (61).

<sup>14</sup> Auf die gleiche Form führt die Reihenentwicklung der Millerschen Gleichung (9).

nur für  $P = \infty$ , dann aber für alle Werte von  $x_2'$  erfüllen.

Schließlich sei noch der folgende halb empirische Ausdruck diskutiert, den Huggins<sup>15</sup> und Flory<sup>16</sup> früher angegeben haben,

$$\ln a_1 = \ln x_1' + \left(1 - \frac{1}{P}\right)x_2' + \mu x_2'^2. \quad (21)$$

Mit dem Faktor  $\mu$  soll nicht nur die Mischungswärme, sondern auch die Abweichung von der regellosen Verteilung und „andere Faktoren“ erfaßt werden. Man erhält

$$\frac{d \ln a_1}{dx_1'} = \frac{1}{x_1'} - \left(1 - \frac{1}{P}\right) - 2\mu x_2' = 0, \quad (22)$$

$$\frac{d^2 \ln a_1}{dx_1'^2} = -\frac{1}{x_1'^2} + 2\mu = 0 \quad (23)$$

<sup>15</sup> M. L. Huggins, J. chem. Physics **9**, 440 [1941]; J. phys. Chem. **46**, 151 [1942]; J. Amer. chem. Soc. **64**, 1712 [1942]; Ann. N.Y. Acad. Sci. **41**, 1 [1942].

und hieraus

$$x_{2' \text{ krit.}} = \frac{\sqrt{1/P}}{1 + \sqrt{1/P}}. \quad (24)$$

Hiermit und aus (22) erhält man  $T_{\text{krit.}}$ , wenn man noch mit Huggins  $\mu = a + \beta/T$  ansetzt, zu

$$T_{\text{krit.}} = \frac{2\beta}{(1 + \sqrt{1/P})^2 - 2a} \cong \frac{2\beta}{1 - 2a} \left[1 - \frac{2}{1 - 2a} \sqrt{1/P}\right]. \quad (25)$$

Mit den Experimenten stimmt die geringe und vielleicht linear mit  $\sqrt{1/P}$  laufende Änderung von  $T_{\text{krit.}}$  überein. Auch mag sich  $x_{2' \text{ krit.}}$  proportional mit  $\sqrt{1/P}$  ändern. Jedoch berechnet man  $x_{2' \text{ krit.}}$  nach (24) viel zu klein, und keinesfalls ist  $x_{2' \text{ krit.}}$  unabhängig vom LM, wie es die Rechnung, in der die hierfür charakteristische Konstante  $\mu$  herausfällt, angibt.

<sup>16</sup> P. J. Flory, J. chem. Physics **9**, 660 [1941]; **10**, 51 [1942].

## BERICHTE

### Zur Frage der Anwendung von Widerstandszellen

VON PAUL GÖRLICH

(Z. Naturforsch. **5a**, 563–568 [1950]; eingegangen am 20. Juni 1949)

#### A. Problemstellung

Es hat wieder Sinn bekommen, Widerstandszellen (das sind Zellen mit innerem lichtelektrischen Effekt) für die objektive Photometrie in Betracht zu ziehen, obwohl der Einwand, daß diese Zellen von allen bekannten Zellenarten am inkonstantesten sind, noch immer berechtigt ist. Das neuerwachte Interesse liegt darin begründet, daß

a) Zellen bekannt wurden, die im sichtbaren Gebiete viel empfindlicher sind als die bekannten, im gleichen Spektralbereich empfindlichen Zellen,

b) durch das Auffinden besonderer Herstellungsverfahren für ultrarotempfindliche Zellen lichtelektrische Messungen im ultraroten Gebiet bis  $\sim 5 \mu$  durchgeführt werden können.

Es ist zu prüfen, ob die unter a) und b) genannten Vorteile hinreichend groß sind, um den Nachteil der Inkonstanz kompensieren zu können. Wird die Frage nach der Abschätzung der Vorteile und Nachteile im positiven Sinne beantwortet, so folgt daraus die Notwendigkeit, die charakteristischen Eigenschaften der Widerstandszellen einer Prüfung zu unterziehen, um die für die Benutzung der Widerstandszellen in der objektiven Photometrie nötigen Vorsichtsmaßregeln treffen bzw. um abschätzen zu können, mit welcher Ungenauigkeit die Messungen behaftet sein werden.

#### B. Neuere Widerstandszellen

a) Widerstandszellen für das sichtbare Spektralgebiet. Durch die Anwendung des Sulfides, des Selenides und des Tellurides vom Cadmium konnte mit einem Schläge eine Empfindlichkeitssteigerung im sichtbaren Spektralbereich erzielt werden, die die Herstellung technischer Zellen nach sich zog. Die entscheidenden Versuche über den inneren lichtelektrischen Effekt am CdS stammen von Frerichs<sup>1</sup>, denen eine Anzahl weiterer Untersuchungen über CdS folgte<sup>2</sup>, die Versuche an CdSe und CdTe hingegen von Görlich und Heyne<sup>3</sup>.

Die Empfindlichkeiten von CdS- und CdSe-Widerstandszellen liegen über  $10^5 \mu\text{A/lm}$  (Farbtemperatur  $2848^\circ\text{K}$ ) und damit im sichtbaren Gebiete über den Empfindlichkeiten aller Zellen der gleichen Art, aber

<sup>1</sup> R. Frerichs, Vortrag Physik. Ges., Göttingen 1946; Physic. Rev. **72**, 594 [1947].

<sup>2</sup> Vgl. z. B. K. Weiß, Z. Naturforsch. **2a**, 650 [1947]; M. H. F. Wilkins u. G. F. J. Garlick, Nature [London] **161**, 565 [1948]; R. Frerichs u. A. J. F. Siegert, Physic. Rev. **74**, 1875 [1948]; J. Faßbender, Ann. Physik **5**, 33 [1949]; J. Faßbender u. H. Lehmann, Ann. Physik **6**, 215 [1949].

<sup>3</sup> P. Görlich u. I. Heyne, Optik **4**, 206 [1948/49].