

von 7–8 min ihr Maximum erreicht. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 38–40°, selten höher und hält sich längere Zeit in diesem Bereich. Dann erst erfolgt, unter zunehmender Klärung der Flüssigkeit, Temperaturumkehr. In diesem Stadium etwa stellt man das mittlerweile schon viscoser gewordene Polymerisat in einen Wärmeschrank und polymerisiert bei 48–52° innerhalb 8–12 h aus. Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, das Anfangspolymerisat vor dem Erwärmen zur Vermeidung eines zu stürmischen Verlaufes der Polymerisation gegebenenfalls 8–12 h stehen zu lassen. Man erhält so nach dem Entformen ein völlig farbloses, wasserklares Polymerisat, das sich auf Grund seiner harten Oberfläche wie Glas schleifen und polieren läßt und dessen Dichte 1,346 beträgt.

## Zusammenfassung

In großen Zügen wird das Gebiet der Poly-dioxolane umrissen, und die anwendungstechnischen Möglichkeiten dieser Körperklasse werden gezeigt. Viele Fragen harren noch der Beantwortung, manche Wünsche der Erfüllung. Das gilt vor allem auch in Bezug auf reaktionskinetische Messungen und Molekulargewichtsbestimmungen. Desgleichen bedarf das Verhalten ungesättigter Dioxolane bei der Lösungs- und Emulsionspolymerisation noch eines eingehenden Studiums.

Eingeg. am 16. August 1952 [A 451]

# Gute und schlechte Lösungsmittel für hochpolymere Stoffe

Von Prof. Dr. G. V. SCHULZ, Mainz\*)

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Polystyrol und Polymethacrylsäure-methylester werden in einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln aufgelöst und die Eigenschaften der Lösungen mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht. Das Ziel hierbei war, zunächst eine exakte und experimentell realisierbare Definition der Begriffe „gutes bzw. schlechtes Lösungsmittel“ zu gewinnen. Es wird gezeigt, daß die „Güte“ eines Lösungsmittels durch seine Affinität zum gelösten Stoff bestimmt ist, die in der Verdünnungsarbeit zum Ausdruck kommt. Man bestimmt diese durch osmotische Messungen (bzw. Dampfdruckmessungen) und erhält als Maß für die „Güte“ eines Lösungsmittels den 2. Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes  $B$ , der in einfacher Weise bestimmt werden kann. Fällbarkeit, Lösungswärme und Verdünnungswärme sind Lösungseigenschaften, die nicht geeignet zur Definition der „Güte“ sind, wenn sie auch wichtige Aufschlüsse über die Wechselwirkung der Lösungskomponenten geben. Dagegen ist die Viscositätszahl in auffallendem Maße dem 2. Virialkoeffizienten symmetrisch, so daß auch sie als Maß für die Güte eines Lösungsmittels gelten kann. Aus der Kombination der hier angewandten Untersuchungsmethoden lassen sich quantitative Schlüsse über die innere Struktur der Lösungen ziehen.

## I. Fragestellung

Bei der wissenschaftlichen Erforschung der Hochpolymeren sowie bei ihrer praktischen Handhabung in der Technik der Kunststoffe, Faserstoffe, Lacke usw. ist der gelöste Zustand von besonderer Bedeutung. Die Eigenschaften hochpolymerer Lösungen sind durch die Wechselwirkung zwischen dem polymeren Stoff und dem Lösungsmittel bedingt, die von der Konstitution der beiden Komponenten abhängt. Hierdurch ist eine außerordentliche Mannigfaltigkeit der Eigenschaften dieser Lösungen bedingt. Nachfolgend wird über eine Reihe von Arbeiten berichtet, deren Ziel es ist, Ordnung in diese Mannigfaltigkeit zu bringen.

Als Leitfaden diene der Begriff des guten bzw. schlechten Lösungsmittels. Es ist üblich, Lösungsmittel als gut, besser, schlecht usw. zu bezeichnen und verschiedene Lösungsmittel im Hinblick auf ihre „Güte“ miteinander zu vergleichen, obgleich bisher keine eindeutige Definition dieser Begriffe existiert. Man geht beim Vergleich von ganz verschiedenen Eigenschaften der Lösungen oder von wechselnden praktischen Bedürfnissen aus, und dasselbe Lösungsmittel kann daher als gut oder schlecht bezeichnet werden, je nachdem, mit welcher Eigenschaft es getestet wird bzw. zu welchem Zweck es verwendet werden soll.

In der niedermolekularen Chemie ist für einen bestimmten Stoff dasjenige Lösungsmittel das beste, in welchem er die größte Löslichkeit hat, d. h. in welchem seine Gleichgewichtskonzentration den höchsten Wert erreicht. Dieses Kriterium ist aber auf Lösungsmittel für Hochpolymere nicht übertragbar, da deren Löslichkeit einem Allesoder-Nichts-Gesetz gehorcht: Mit den meisten Lösungs-

mitteln ist ein bestimmter hochpolymerer Stoff entweder in jedem Verhältnis mischbar, oder er ist darin völlig unlöslich. Daher ist es naheliegend, das Kriterium der Löslichkeit durch das der Fällbarkeit zu ersetzen. Nach *Staudinger* und *Heuer*<sup>1)</sup> ist für einen bestimmten Stoff dasjenige Lösungsmittel das beste, dem die größte Menge eines Nichtlösungsmittels (Fällungsmittels) zugesetzt werden muß, um den Stoff auszufällen. Andere Autoren bringen die Güte eines Lösungsmittels in Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der Auflösung. Auch die Viscosität der Lösung kann zur Kennzeichnung der Güte eines Lösungsmittels dienen, wobei es aber offen bleibt, ob eine besonders hohe oder niedrige Viscosität für ein gutes Lösungsmittel charakteristisch sein soll. Theoretische Gesichtspunkte sprechen für eine hohe Viscosität (*Staudinger*), während vom Standpunkt der Praxis aus gelegentlich die Lösung mit geringster Viscosität als besonders „gut“ angesehen werden kann.

Um einen Überblick zu bekommen, wurden in unserem Institut eine größere Anzahl von Lösungseigenschaften untersucht, und zwar mit der speziellen Fragestellung: Welche Lösungseigenschaften ändern sich in gleichem Sinne, wenn man für einen bestimmten hochpolymeren Stoff verschiedene Lösungsmittel verwendet? Untersucht wurden folgende Eigenschaften:

1. Fällbarkeit (Fällungstitration).
2. Osmotischer Druck (chemisches Potential; Verdünnungsarbeit).
3. Lösungswärme. 4. Verdünnungswärme.
5. Verdünnungsentropie. 6. Viscositätszahl.
7. Temperaturabhängigkeit der Viscositätszahl.
8. Lichtstreuung.
9. Dichte in Lösung (partiell spezif. Volumen).

\*) 14. Mitteilung: Über den Lösungszustand makromol. Stoffe; 13. Mitteilung: G. V. Schulz u. G. Meyerhoff, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 56 [1952] im Druck.

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 [1943].

Wenn auch die Untersuchung noch keineswegs abgeschlossen ist, so lassen sich doch bereits wichtige Zusammenhänge erkennen. Insbesondere ergibt sich eine thermodynamisch exakte Definition der „Güte“ eines Lösungsmittels. Ferner ermöglicht die Kombination der verschiedenen hier angewandten Methoden einen recht differenzierten Einblick in die speziellen Wirkungen der verschiedenen Lösungsmittel auf hochpolymere Stoffe. Wir geben im folgenden einen kurzen Überblick über diese im Gang befindlichen Arbeiten.

## II. Löslichkeit und Fällbarkeit

Da wie erwähnt die Löslichkeit eines Hochpolymeren kein unterscheidendes Merkmal für verschiedene Lösungsmittel abgibt, hat man versucht, die Umkehrung dieser Eigenschaft, nämlich die Fällbarkeit, als Kennzeichen für die Lösefähigkeit eines Lösungsmittels zu verwenden. Man geht hierbei von der Beobachtung aus, daß hochpolymere Stoffe durch Zugabe einer bestimmten Menge eines Nichtlösungsmittels (Fällungsmittel) aus ihren Lösungen ausgeschieden werden und daß diese Menge mit der Art des verwendeten Lösungsmittels stark variiert. Als Maß der Fällbarkeit verwendet man den Volumenbruch  $\gamma^*$  des Fällungsmittels, bei welchem eben die Abscheidung beginnt. Die Größe  $\gamma^*$  ist einfach und genau zu bestimmen, indem man zu einer gegebenen Menge der Lösung aus einer Bürette (im Thermostaten) so lange das Fällungsmittel zutropfen läßt, bis eben eine bleibende Trübung entsteht. Dieses zuerst von *Staudinger* und *Heuer*<sup>1,1a)</sup> angewandte Verfahren erlaubt es, die für einen bestimmten hochpolymeren Stoff in Frage kommenden Lösungsmittel in eine Reihenfolge zu ordnen, derart, daß dasjenige Lösungsmittel das beste (schlechteste) ist, dem bis zum Trübungspunkt die größte (kleinste) Menge des Fällungsmittels zugesetzt werden muß.

In unserem Institut wurden von Dr. *Hellfritz* und Dr. *Doll* Versuche angesetzt mit der speziellen Frage, ob die so erhaltene Reihe der Lösungsmittel eindeutig ist, d. h. ob sie unabhängig vom benutzten Fällungsmittel ist. In den Tabellen 1 und 2 ist das Ergebnis solcher Versuche an Polystyrol und an Polymethacrylsäure-methylester zusammengestellt. Es wurden zwei verschiedene Fällungsmittel (ein Kohlenwasserstoff und ein Alkohol)

Nr.	Lösungsmittel	$\gamma^*$ (n-Hexan)	Lösungsmittel	$\gamma^*$ (Äthanol)
1	Methylenchlorid ...	0,777	Methylenchlorid ...	0,373
2	Chloroform .....	0,765	Chloroform .....	0,367
3	Styrol .....	0,689	Benzol .....	0,345
4	Benzol .....	0,670	Styrol .....	0,342
5	Glykolätheracetat..	0,667	Toluol .....	0,324
6	o-Xylol .....	0,650	o-Xylol .....	0,318
7	Toluol .....	0,646	Äthylbenzol .....	0,313
8	Äthylbenzol .....	0,640	m-Xylol .....	0,309
9	m-Xylol .....	0,628	p-Xylol .....	0,307
10	p-Xylol .....	0,616	Tetrachlorkohlenstoff	0,284
11	Methyläthylketon ..	0,612	Cyclohexan .....	0,272
12	Äthylacetat .....	0,597	Mesitylen .....	0,271
13	Tetrachlorkohlenstoff	0,589	Glykolätheracetat ..	0,205
14	Butylacetat .....	0,557	Methyläthylketon ..	0,181
15	Cyclohexan .....	0,553	Butylacetat .....	0,166
16	Mesitylen .....	0,519	Äthylacetat .....	0,162
17	Cyclohexan .....	0,167	Cyclohexan .....	0,161

Tabelle 1

Fällungstiteration von Polystyrol aus verschiedenen Lösungsmitteln mit n-Hexan und Äthanol (Ausgangskonzentration 5 g/l; Temp. 35° C; Molekulargew. 200 000)

<sup>1a)</sup> Vergl. auch G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 179, 321 [1937]; G. V. Schulz u. B. Jirgensons, ebenda (B) 46, 105 [1940].

verwendet. Ein Vergleich der 3. und 4. Spalten der Tabellen zeigt nun, daß die Reihenfolge der Lösungsmittel vom verwendeten Fällungsmittel abhängt, daß sie also nicht eindeutig ist. Fällt man Polystyrol mit Hexan, so ist beispielsweise p-Xylol ein besseres Lösungsmittel als Methyläthylketon; bei Fällung mit Äthanol ist es jedoch umgekehrt. Beim Methacrylsäureester ergibt sich, daß Aceton, wenn man mit Cyclohexan fällt, ein sehr gutes, dagegen wenn man mit Methanol fällt, ein sehr schlechtes Lösungsmittel ist.

Nr.	Lösungsmittel	$\gamma^*$ (Cyclohexan)	Lösungsmittel	$\gamma^*$ (Methanol)
1	Chloroform ....	0,788	Chloroform ....	0,841
2	Aceton .....	0,583	Dioxan .....	0,816
3	Dioxan .....	0,576	Benzol .....	0,801
4	Cyclohexanon ..	0,516	Toluol .....	0,790
5	Äthylacetat ...	0,488	Cyclohexanon ..	0,784
6	Diäthylketon ..	0,472	m-Xylol .....	0,774
7	Tetrahydrofuran	0,495	Tetrahydrofuran	0,730
8	Benzol .....	0,459	Diäthylketon ..	0,698
9	Toluol .....	0,313	Äthylacetat ...	0,669
10	m-Xylol .....	0,117	Aceton .....	0,661

Tabelle 2

Fällungstiteration von Polymethacrylsäure-methylester aus verschiedenen Lösungsmitteln mit Cyclohexan und Methanol (Ausgangskonzentration 20 g/l; Temp. 27° C; M = 24000)

Man übersieht den Zusammenhang noch etwas besser, wenn man das Ergebnis graphisch aufträgt. In den Bildern 1 und 2 sind die Fällbarkeiten mit je zwei Fällungsmitteln gegeneinander aufgetragen. Zu erwarten wäre, daß diese Art des Auftragens eine durch den Nullpunkt gehende Kurve ergibt; denn ein sehr schlechtes Lösungsmittel müßte mit beiden Fällungsmitteln einen kleinen, nahe dem Nullpunkt liegenden  $\gamma^*$ -Wert ergeben; und mit wachsender „Güte“ des Lösungsmittels müßten die  $\gamma^*$ -Werte beider Fällungsmittel proportional oder wenigstens symmetrisch anwachsen. Das ist jedoch, wie die Abbildungen zeigen, für beide Polymere nicht der Fall.

Eine genauere Diskussion dieses Ergebnisses zeigt folgendes. Beim Polystyrol liegen alle aromatischen Kohlenwasserstoffe und Chloroform ziemlich gut auf einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden, jedoch die sauerstoffhaltigen Lösungsmittel bilden eine abgesonderte Gruppe. Sie sind durch Äthanol relativ viel leichter fällbar als mit Hexan. Man kann es auch so ausdrücken, daß

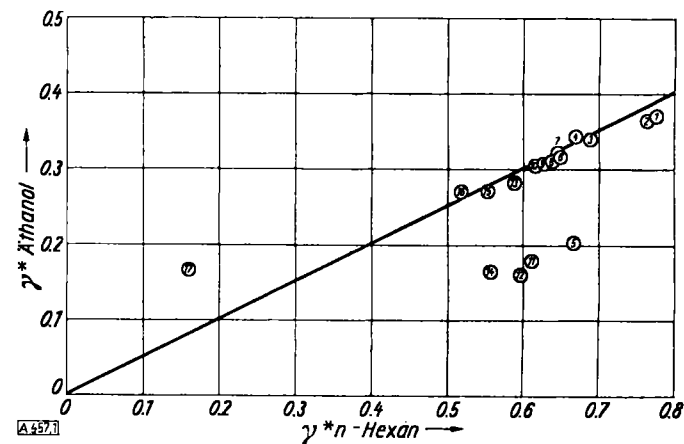


Bild 1

Fällbarkeit mit Äthanol gegen Fällbarkeit mit n-Hexan von Polystyrol aus verschiedenen Lösungsmitteln (die Zahlen beziehen sich auf die Lösungsmittel der 2. Spalte in Tabelle 1)<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> H. Hellfritz, unveröffentl. Versuche.

Alkohol in sauerstoff-haltigen Lösungsmitteln ein stärkeres Fällungsmittel ist als in Kohlenwasserstoffen. Den Grund hierfür kann man in der Tatsache vermuten, daß

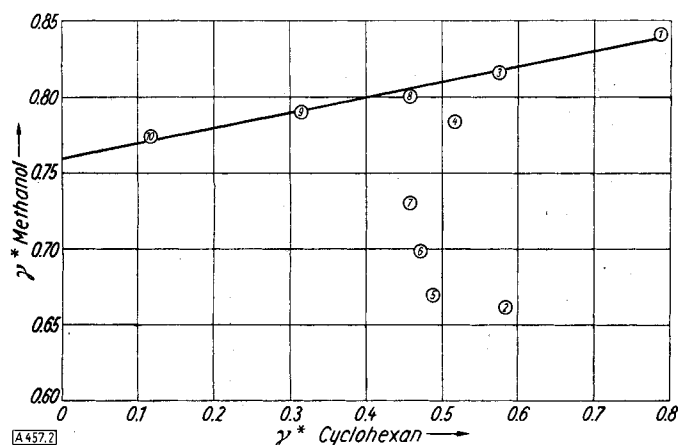


Bild 2. Fällbarkeit mit Methanol gegen Fällbarkeit mit Cyclohexan von Polymethacrylsäure-ester<sup>3)</sup>

Alkohole in Kohlenwasserstoffen stark assoziiert sind, dagegen in sauerstoff-haltigen Lösungsmitteln monomolekular gelöst sind<sup>4)</sup>.

Noch unübersichtlicher sind die Verhältnisse bei Polymethacrylsäure-methylester (Bild 2). Die Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol liegen hier zwar auf einer Linie, jedoch geht diese durchaus nicht durch den Nullpunkt. Aus m-Xylol (10) ist der Ester durch Cyclohexan sehr leicht zu fällen, dagegen ist eine sehr beträchtliche Menge Methanol zur Fällung notwendig. Wir vermuteten darauf, daß Methanol in Anteilen von weniger als 60 Volumenprozenten die Lösungseigenschaften von Kohlenwasserstoffen nicht verschlechtert sondern verbessert. In der Tat zeigte sich, daß Polymethacrylat in reinem Mesitylen unlöslich ist, dagegen in Mesitylen-Äthanol-Mischungen, die 26 bis 74 Volumenprozent des Alkohols enthalten, glatt in Lösung geht. Das liegt wahrscheinlich daran, daß Methanol die Ester-Gruppen solvatisiert; daß dieses aber nur dann zur Auflösung führt, wenn die Kohlenwasserstoff-Kette der Molekel zusätzlich durch ein anderes Lösungsmittel solvatisiert wird.

Beide Beispiele zeigen, daß die Fällungsmethode keine eindeutige Charakterisierung der Lösungsmittel nach ihrer „Güte“ ergibt. Der Grund hierfür ist ganz allgemein darin zu sehen, daß man zur Untersuchung der Wechselwirkung zweier Stoffe einen dritten Stoff hinzufügt, also das Zweistoffsystem in ein Dreistoffsystem mit seinen komplizierteren Eigenschaften verwandelt. Wir wollen uns daher in den nächsten Abschnitten wieder den Eigenschaften der Zweistoffsysteme zuwenden und wollen versuchen, eine Größe zu finden, welche eine eindeutige Charakterisierung der Wirkung eines Lösungsmittels auf einen hochpolymeren Stoff erlaubt.

### III. Thermodynamische Charakterisierung der Lösungsmittel

Es hat sich bisher immer als zweckmäßig erwiesen, bei der Lösung physikalisch-chemischer Probleme die Thermodynamik heranzuziehen. Man kann die Thermodynamik als diejenige Wissenschaft betrachten, welche das Verhältnis von Wärme- und Arbeitsgrößen untersucht. Auf Lösungen angewandt erlaubt sie, folgende drei charakteristi-

schen Größen, die experimentell verhältnismäßig leicht zugänglich sind, zu unterscheiden:

1. Die differentiale Verdünnungsarbeit (das chemische Potential des Lösungsmittels in der Lösung)  $\Delta\mu_1$ .
2. Die differentiale Verdünnungswärme  $\Delta h_1$ .
3. Die differentiale Verdünnungsentropie  $\Delta s_1$ .

Die drei Größen sind so definiert, daß sie dann auftreten, wenn man zu einer sehr großen Menge der Lösung 1 Mol Lösungsmittel hinzufügt. Die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung setzt sie in folgende Beziehung zueinander:

$$\Delta\mu_1 = \Delta h_1 - T\Delta s_1. \quad (1)$$

Die Verdünnungsarbeit ist ein Maß für die Affinität zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Sie kann unmittelbar durch Messung des osmotischen Druckes  $p$  bestimmt werden, denn es gilt

$$\Delta\mu_1 = -p\bar{v}_1, \quad (2)$$

wobei  $\bar{v}_1$  das Molvolumen des Lösungsmittels in der Lösung (partielles Molvolumen) ist. Mißt man die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes (bzw. des chemischen Potentials), so erhält man die Verdünnungswärme und die Verdünnungsentropie nach den aus den Hauptsätzen folgenden Gleichungen

$$\Delta h_1 = \frac{d(\Delta\mu_1/T)}{d(1/T)} \quad (3)$$

und

$$\Delta s_1 = -d\Delta\mu_1/dT. \quad (4)$$

In konzentrierten Lösungen bzw. Gelen tritt an die Stelle der osmotischen Messung zweckmäßig eine Messung des Dampfdruckes. Im folgenden wollen wir uns jedoch mit relativ verdünnten Lösungen beschäftigen; es ist also die Frage zu stellen: In welcher Weise zeigt der osmotische Druck hochpolymerer Lösungen charakteristische Unterschiede verschiedener Lösungsmittel an?

Zunächst ist zu sagen, daß für den Fall idealer Lösungen kein Unterschied zwischen verschiedenen Lösungsmitteln auftreten kann, denn in solchen gehorcht der osmotische Druck der *van t'Hoff*schen Gleichung

$$p = RTc/M, \quad (5)$$

in welcher neben der universellen Gaskonstante  $R$  nur das Molekulargewicht  $M$ , eine Konstante des hochpolymeren gelösten Stoffes vorkommt. Erfahrungsgemäß sind aber hochpolymere Lösungen nicht ideal; ihr osmotischer Druck hängt nicht linear von der Konzentration ab. Man entwickelt dann den osmotischen Druck in eine Potenzreihe, die man meistens nach dem 2. Glied abbrechen kann:

$$p = \frac{RT}{M}c + Bc^2 \quad (6a)$$

bzw.

$$\frac{p}{c} = \frac{RT}{M} + Bc. \quad (6b)$$

Hierin ist der „1. Virialkoeffizient“  $RT/M$  eine Größe, die nur vom gelösten Stoff abhängt und uns nicht unmittelbar interessiert. Der „2. Virialkoeffizient“  $B$  dagegen hängt von der Wechselwirkung zwischen Hochpolymerem und Lösungsmittel ab, er ist also geeignet, ein bestimmtes Lösungsmittel in Bezug auf einen bestimmten hochpolymeren Stoff zu charakterisieren.

Praktisch ergibt sich folgendes: Gleichung (6b) ist eine lineare Beziehung zwischen dem „reduzierten osmotischen Druck“  $p/c$  und der Konzentration. Tragen wir  $p/c$  gegen  $c$  auf, so ergibt sich bei Gültigkeit von (6b) eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt  $RT/M$  und der Neigung  $B$ . Zeichnen wir in die Figur osmotische Messungen an Lösungen desselben Hochpolymeren in verschiedenen Lösungsmitteln ein, so muß ein Fächer von Geraden entstehen, die

<sup>3)</sup> H. Doll, unveröffentl. Versuche.

<sup>4)</sup> Vgl. die Arbeiten von K. L. Wolf und Mitarb., Z. physik. Chem. (B) 36, 237 [1937]; 44, 359 [1939].

sich alle auf einem Punkt der Ordinate schneiden. Derartige Kurven fand erstmals A. Dobry im Jahre 1935.

In Bild 3 ist eine solche Meßreihe an einem Polymethacrylsäure-methylester, in Bild 4 an einem Polystyrol für eine Anzahl verschiedener Lösungsmittel aufgetragen. Man erkennt zunächst, daß der 1. Virialkoeffizient und damit das Molekulargewicht des gelösten Stoffes vom Lösungsmittel unabhängig ist. Man sieht ferner, daß sich die

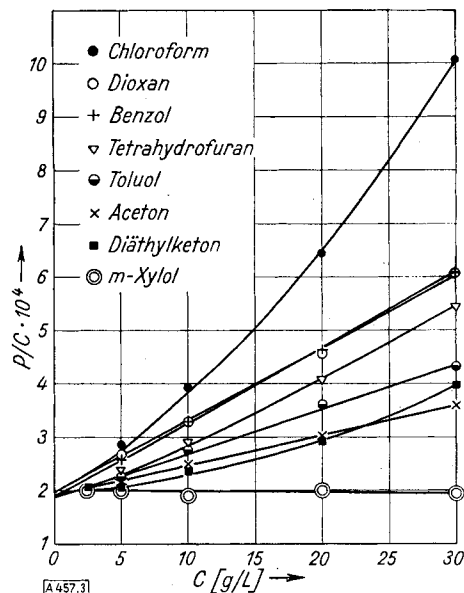


Bild 3. Konzentrationsabhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von Polymethacrylsäure-methylester ( $M = 128000$ ) in 8 Lösungsmitteln<sup>5)</sup>

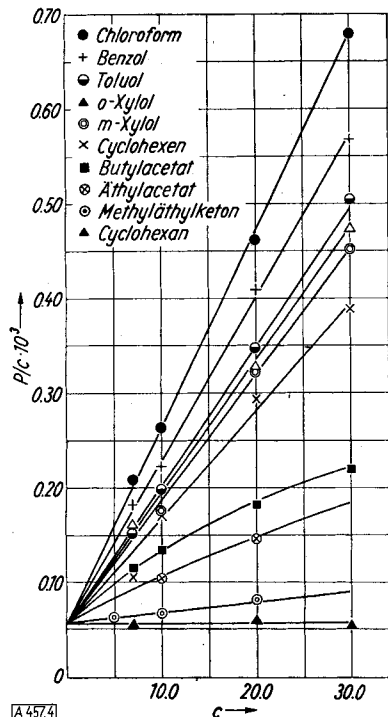


Bild 4. Konzentrationsabhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von Polystyrol ( $M = 430000$ ) in 10 Lösungsmitteln<sup>6)</sup>

<sup>5)</sup> G. V. Schulz u. H. Doll, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 56, 248 [1952].

<sup>6)</sup> H. Hellfritz, unveröffentlichte Messungen. — In einigen Fällen sind die  $p/c(c)$ -Kurven gekrümmt; die Potenzreihe (6) ist dann um ein weiteres Glied, den 3. Virialkoeffizienten zu vermehren. Um die verschiedenen Lösungsmittel vergleichen zu können, müssen sie aber gleichartig behandelt werden. Wir erfaßten dann den durchgemessenen Bereich durch einen mittleren 2. Virialkoeffizienten, den wir mit  $\bar{B}$  bezeichnen.

verschiedenen Lösungsmittel in ihrer Steigung sehr stark unterscheiden. In der 2. Spalte der Tabellen 3 und 4 sind die aus den Messungen entnommenen B-Werte zusammengestellt.

Lösungsmittel	B bzw. $\bar{B}^5)$ $\text{Atm. l}^2 \text{ g}^{-2}$	$\Delta h_1 \cdot 10^4$ $\text{cal. cm}^{-3}$	$\Delta s_1 \cdot 10^6$ $\text{cal. cm}^{-3} \text{ Grad}^{-1}$	$Z_\eta \cdot 10^3$ $\text{l/g}$	$\frac{dZ_\eta}{dT} \cdot \frac{T}{Z_\eta}$
Chloroform .....	2,87	-3,2	+1,38	1,87	-0,37
Benzol .....	1,40	-0,7	+1,26	1,39	-0,24
Dioxan .....	1,36	+1,7	+2,03	1,51	-0,06
Tetrahydrofuran .....	1,22	+1,1	+1,68	1,43	+0,06
Toluol .....	0,81	+0,9	+1,36	1,25	+0,21
Diäthylketon ...	0,73	+1,8	+1,54	1,11	+0,23
Aceton .....	0,56	+1,3	+1,35	1,04	+0,57
m-Xylol .....	-0,02	+5,4	+2,26	0,96	+0,70

Tabelle 3  
Charakteristische Daten für Lösungen von Polymethacrylsäure-methylester in 8 verschiedenen Lösungsmitteln<sup>5)</sup>

Lösungsmittel	$B \cdot 10^5$	Lösungswärme $\text{cal/g}$	$Z_\eta \cdot 10^3$ $\text{l/g}$	$\frac{dZ_\eta}{dT} \cdot \frac{T}{Z_\eta}$ $c = 10$
Chloroform .....	2,07	-4,4	11,2	-0,83
Benzol .....	1,73	-3,69	11,0	-0,42
Tetrachlorkohlenstoff .....	1,5	—	10,5	-0,50
Toluol .....	1,46	-3,99	10,1	-0,46
o-Xylol .....	1,39	-3,20	9,7	-0,32
m-Xylol .....	1,32	-2,88	9,5	-0,33
Cyclohexen .....	1,18	-2,24	8,6	-0,20
Butylacetat .....	0,62	-3,16	6,3	-0,35
Äthylacetat .....	0,47	-2,62	5,2	-0,21
Methyläthylketon ..	0,12 <sup>6)</sup>	-3,65	5,6	-0,80
Cyclohexan .....	0,0	+0,59	4,9	+0,37

Tabelle 4  
Charakteristische Daten für Lösungen von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln<sup>7)</sup>

Die Reihenfolge der Lösungsmittel, wie sie in den beiden Tabellen nach ihren B-Werten geordnet sind, ist die Reihenfolge ihrer thermodynamisch definierten Güte. Entsprechend dieser Definition ist sowohl für Polymethacrylsäure-methylester als auch für Polystyrol das beste Lösungsmittel der Reihe Chloroform in Übereinstimmung mit den Fällungsversuchen. Die anderen Lösungsmittel schließen sich nur z. T. den Fällungsreihen an. Da aber in den osmotischen Versuchen die thermodynamisch definierte Affinität zwischen den Lösungskomponenten direkt an Zweistoffsystemen gemessen wird, sehen wir das daraus abgeleitete Gütemaß als das fundamentale an. Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, daß auch das mechanische Verhalten der Lösungen, soweit es sich in der Viskosität zeigt, weitgehend dem gleichen Maßstab unterliegt.

Wir erinnern uns daran, daß B eine auf die Verdünnungsarbeit bezogene Größe ist, wie aus den Gleichungen (2) und (6) hervorgeht. Man könnte selbstverständlich als Maß der Güte auch die Verdünnungswärme oder die Lösungswärme verwenden. In der 3. Spalte der Tabellen 3 und 4 sind diese Größen eingetragen (negatives Vorzeichen bedeutet einen exothermen Prozeß). Man erkennt, daß hierbei wieder eine andere Reihenfolge herauskommt. Wir halten jedoch eine Messung der Lösungsmittel-Güte durch Wärmetönungen nicht für sinnvoll. Man würde hierbei denselben Fehler machen, wie wenn man nach dem Berthelotschen Prinzip als Maß der chemischen Affinität die Reaktionswärme statt der Reaktionsarbeit verwendet. Die Lösungswärme hat noch einen weiteren Nachteil: Sie ist nach den in unserem Institut von Dr. Hellfritz<sup>8)</sup> und Herrn von Günnner an Polystyrol ausgeführten Messungen

<sup>7)</sup> H. Hellfritz, unveröffentl. Versuche.

<sup>8)</sup> H. Hellfritz, Makromol. Chemie 7, 191 [1951].

von den Herstellungsbedingungen des hochpolymeren Stoffes abhängig. Sie ist ebenso ein Maß für die Dichte der Packung der Makromolekeln wie für die Wechselwirkung der beiden Lösungskomponenten.

Auf einen Zusammenhang zwischen der Größe  $B$  und der Löslichkeit bzw. Fällbarkeit sei hier kurz hingewiesen. Nach Scott<sup>9)</sup> tritt begrenzte Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit auf, wenn  $B \leq 0$  ist. Man kann durch osmotische Messungen zeigen, daß bei Zusatz eines Fällungsmittels zu einem Lösungsmittel der  $B$ -Wert erniedrigt wird. In Bild 5 ist das Ergebnis einer solchen Meßreihe<sup>10)</sup> graphisch dargestellt. Es wurde der osmotische Druck eines Polystyrols in Benzol-Methanol-Mischungen gemessen und aus den Kurven die  $B$ -Werte wie in den Bildern 3 und 4 entnommen. Man sieht, daß  $B$  ungefähr linear mit steigendem Methanol-Gehalt der Lösung abnimmt und etwa beim Volumenbruch 0,245 den Wert 0 erreicht. Zu Übereinstimmung damit findet man durch Fällungstitration, daß bei  $\gamma^* = 0,252$  dasselbe Polystyrol aus 1-prozentiger Lösung ausfällt.

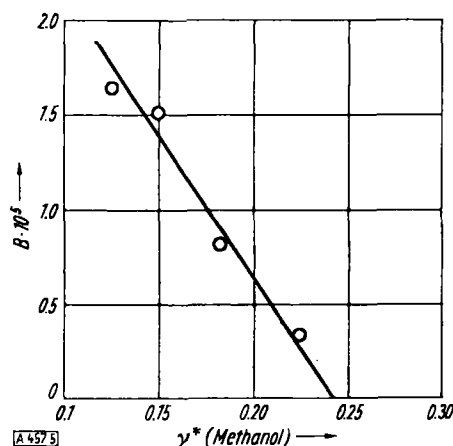


Bild 5. 2. Virialkoeffizient eines Polystyrols ( $M = 80000$ ) in Benzol-Methanol-Mischungen verschiedenen Methanol-Gehaltes

Einen ähnlichen Versuch zur Charakterisierung der Lösungsmittel machte Huggins<sup>11)</sup> durch Einführung seines  $\mu$ -Wertes. Das Hugginssche  $\mu$  steht mit dem 2. Virialkoeffizienten in der Beziehung  $\mu = \frac{1}{2} \frac{B V_1}{RT}$ . Die Größe  $\mu$  tritt in statistisch-thermodynamischen Gleichungen auf, liefert indessen wegen des engen Zusammenhangs mit  $B$  nichts grundsätzlich anderes. Es scheint mir daher, daß die Verwendung von  $B$  wegen des unmittelbaren Zusammenhangs mit dem Experiment und der geringeren Belastung durch theoretische Vorstellungen dem Hugginsschen  $\mu$ -Wert vorzuziehen ist.

Nach Gleichung (1) ist die Verdünnungsarbeit aus zwei Anteilen zusammengesetzt, und entsprechendes gilt für die damit zusammenhängende Größe  $B$ . Die sich im osmotischen Druck äußernde Tendenz der Lösung, weiteres Lösungsmittel unter Arbeitsleistung aufzunehmen, geht demgemäß auf zwei verschiedenartige Einflüsse zurück:

- 1) Die Wirkung *van der Waals*scher Kräfte zwischen den beiden Lösungskomponenten, die sich in der Wärmetönung äußert.
- 2) Die Herstellung eines wahrscheinlicheren Zustandes, die zu einer Entropievermehrung führt und mit den Ordnungszuständen in der Lösung zusammenhängt.

Indem man unter Verwendung der Gleichungen (3) und (4) Verdünnungswärme und -entropie bestimmt, kann man diese Einflüsse trennen und so einen tieferen Einblick in die Wirkung der Lösungsmittel erhalten. Man sieht z. B. aus Tabelle 3, daß Dioxan besonders deshalb ein gutes Lösungsmittel ist, weil seine Aufnahme unter erheblicher Entropievermehrung verläuft. Die relativ hohe endotherme Verdünnungswärme allein würde es eher zu einem schlechten Lösungsmittel machen. Wir kommen auf diese eingehendere Analyse der Lösungsmittel-Wirkungen noch einmal im letzten Abschnitt zurück.

<sup>9)</sup> R. L. Scott, J. Chem. Phys. 13, 178 [1945]; vergl. auch Hildebrand-Scott: Solubility of Nonelectrolytes, 3. Aufl. New York 1950.

<sup>10)</sup> G. V. Schulz, unveröffentl. Messungen.

<sup>11)</sup> M. L. Huggins, Ann. New York Akad. Sci. 44, 431 [1943].

#### IV. Die Viscositätszahl

Es ist bekannt, daß die Viscositätszahl eines bestimmten Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln differiert, und schon Staudinger und Heuer<sup>1)</sup> stellten die These auf, daß die Viscositätszahl umso höher ist, je besser das Lösungsmittel ist. Die Autoren machten ferner die Beobachtung, daß in den guten Lösungsmitteln (mit hoher Viscositätszahl) die Viscositätszahl bei Temperaturerhöhung abnimmt und in schlechten Lösungsmitteln zunimmt. Wir prüften nach, in welcher Weise sich diese beiden Erscheinungen in den hier untersuchten Zusammenhang einfügen.

In der Tabelle 3 und 4 sind die Viscositätszahlen<sup>12)</sup> von Polystyrol bzw. Polymethacrylsäure-ester in den verschiedenen Lösungsmitteln mit eingetragen. Man sieht, daß beim Polystyrol vollständige Symbasie mit dem  $B$ -Wert vorliegt; beim Polymethacrylsäure-ester gilt dasselbe mit Ausnahme des Benzols, das von der 2. an die 4. Stelle rückt. Es ergibt sich hieraus, daß die Messung der Güte eines Lösungsmittels durch die Viscositätszahl zu fast dem gleichen Resultat führt, wie die Messung durch den osmotischen  $B$ -Wert. Dieses Ergebnis erscheint zunächst als sehr überraschend, denn von vorn herein ist kaum zu erwarten, daß eine mechanisch-dynamische Größe (Viscosität) einen derartig engen Zusammenhang mit einer Größe zeigt, die aus der Thermodynamik der Gleichgewichte entnommen ist. Dieser Zusammenhang kann jedoch verstanden werden, wenn man sich genauere Modellvorstellungen über den Aufbau der hochpolymeren Lösungen, insbesondere über die in ihnen vorliegende Gestalt der Makromolekeln macht.

Man weiß heute, daß Fadenmolekeln in Lösung die Gestalt eines lockeren, annähernd kugelförmigen Knäuels annehmen. Der Durchmesser  $d_{st}$  eines solchen statistischen Knäuels ist etwa gleich dem von W. Kuhn eingeführten mittleren quadratischen Fadenendenabstand  $\sqrt{r^2}$ . Das Volumen des Knäuels ist also

$$\Omega = \frac{\pi}{6} d_{st}^3 \quad (7)$$

Wie Debye und Bueche<sup>13)</sup> zeigten, ist die Viscositätszahl eines Hochpolymeren in Lösung durch die Gleichung

$$Z_\eta = \frac{\Omega N_L}{M} \Phi(\sigma) \quad (8)$$

bestimmt.  $M/N_L$  ist die Masse einer einzelnen Molekel und  $\Phi(\sigma)$  ein Maß für die Durchspülbarkeit eines solchen Knäuels. Im Fall völlig undurchspülter Knäuel ist  $\Phi(\sigma) = 2,5$  und Gleichung (8) geht in die bekannte Einsteinsche Gleichung

$$Z_\eta = 2,5 v_{sp}$$

über, in welcher  $v_{sp}$  das Volumen ist, welches 1 g gelöster Substanz zusammen mit dem gebundenen bzw. immobilisierten Lösungsmittel einnimmt.

Man erkennt hieraus, daß die Viscositätszahl durch das Volumen der Molekelknäuel und ihren Durchlässigkeitsgrad bestimmt wird, wobei der ersterwähnte Einfluß der stärkere ist. Den Zahlenwert  $\Phi(\sigma)$  kann man für jedes Lösungsmittel nach Debye und Bueche oder genauer nach Kirkwood und Riseman<sup>14)</sup> ermitteln, wenn man die Beziehung zwischen Viscositätszahl und Molekulargewicht experimentell bestimmt.

<sup>12)</sup> Viscositätszahl  $Z_\eta \equiv [\eta_{sp}/c]_{c=0}$ ;  $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ .

<sup>13)</sup> P. Debye u. A. M. Bueche, J. Chem. Phys. 16, 565 [1948].

<sup>14)</sup> J. G. Kirkwood u. J. Riseman, ebenda 16, 565 [1948]. Der Formalismus bei Kirkwood ist etwas anders als bei Debye und Bueche, jedoch lassen sich auch seine Gleichungen in die Form von Gleichung (8) bringen. An Stelle des Debyeschen  $\Phi(\sigma)$  steht dann bei Kirkwood  $(\pi/6)^{1/3} \cdot x \cdot F(x)$ . Der Zahlenwert dieser Funktion wird ebenso wie bei Debye und Bueche aus der gemessenen  $Z_\eta$ - $M$ -Funktion ermittelt; er ist ungefähr um den Faktor 2 größer als nach Debye; vgl. auch <sup>13)</sup>.

Derartige Messungen an Polymethacrylsäure-estern wurden von G. V. Schulz und G. Meyerhoff<sup>15, 16)</sup> ausgeführt. Das Messergebnis ist in Bild 6 dargestellt. Man sieht hier

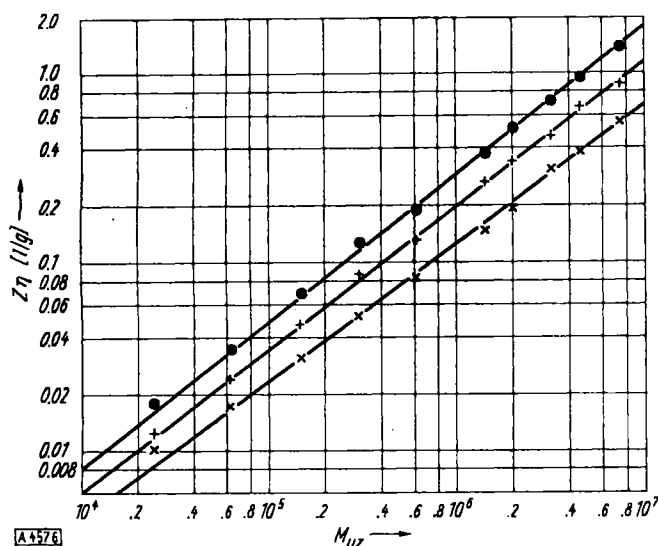


Bild 6. Viscositätszahl von Polymethacrylsäure-methylestern in Abhängigkeit vom Molekulargewicht in 3 Lösungsmitteln

die Viscositätszahl von 10 fraktionierten Polymethacrylsäure-estern, deren Molekulargewicht über 3 Größenordnungen variiert, in drei Lösungsmitteln gegen das mit der Ultrazentrifuge bestimmte Molekulargewicht aufgetragen (im doppeltlogarithmischen Netz). Es zeigt sich, daß die Neigung der Kurven für die verschiedenen Lösungsmittel etwas differiert. Aus den Neigungswerten  $\alpha$  ergibt sich nach Kirkwood-Riseman für jedes Lösungsmittel ein bestimmter  $\Phi(\sigma)$ -Wert, der in Tabelle 5 eingetragen ist. Aus diesem und dem gemessenen  $Z\eta$ -Wert ergibt sich dann nach (7) und (8) der Knäueldurchmesser  $d_{st}$ , der für das Molekulargewicht 1000000 in der vorletzten Spalte der Tabelle 5 steht. Da wir Wert darauf legten, diese wichtige molekulare Größe mit voller Sicherheit zu ermitteln, wurde sie am gleichen System von H.-J. Cantow<sup>17)</sup> mit der Lichtstreuungsmethode bestimmt. Das Ergebnis für Aceton ist in der letzten Spalte von Tab. 5 eingetragen.

Lösungsmittel	$\alpha$	$\Phi(\sigma)$	Durchmesser in Å	
			aus Reibung	aus Lichtstr.
Chloroform ....	0,79	0,80	1310	—
Benzol .....	0,76	0,94	1100	—
Aceton .....	0,73	1,07	908	900

Tabelle 5

Reibungsdaten und Knäueldurchmesser für Polymethacrylsäure-methylester ( $M = 10^6$ ) in 3 Lösungsmitteln

Vergleicht man die Zahlen der letzten und vorletzten Spalte von Tab. 5 mit der 2. Spalte von Tab. 3 und ferner jeweils die 2. mit der vorletzten Spalte in den Tabellen 3 und 4, so erkennt man, daß in dem nach der thermodynamischen Methode besseren Lösungsmittel der Molekelknäuel auch den größeren Durchmesser besitzt. Jedoch besteht keine durchgängige Parallelität zur Lösungs- oder Verdünnungswärme. Es ist bemerkenswert, daß sich die energetischen Verhältnisse, die wir an der Lösung sozusagen von außen messen, fast ohne Einschränkung auf das Innere der Molekelknäuel übertragen lassen.

<sup>15)</sup> G. V. Schulz u. G. Meyerhoff, Z. Elektrochem. allgem. physik. Chem. 56 im Druck.

<sup>16)</sup> G. Meyerhoff u. G. V. Schulz, Makromol. Chem. 7, 294 [1952].

<sup>17)</sup> G. V. Schulz, H.-J. Cantow u. G. Meyerhoff, J. Polymer. Sci. 8, Dezemberheft [1952]; H.-J. Cantow u. G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 57 [1953].

Wir bestimmten noch den relativen Temperaturkoeffizienten der Viscositätszahl, der durch die Gleichung

$$(\text{TK})_{\eta} = \frac{\Delta Z_{\eta}}{\Delta T} \cdot \frac{T}{Z_{\eta}} (1 + \alpha \Delta T) \quad (9)$$

gegeben ist. Es ist die prozentuale Erhöhung der Viscositätszahl dividiert durch die prozentuale Erhöhung der absoluten Temperatur. In der Klammer steht ein Korrekturfaktor für die durch die Wärmeausdehnung verminderte Konzentration. In der letzten Spalte der Tabellen 3 und 4 sind die so erhaltenen Zahlen eingetragen. Der Befund von Staudinger und Heuer<sup>1)</sup>, daß in guten Lösungsmitteln ein negativer, in schlechten Lösungsmitteln ein positiver Temperaturkoeffizient der Viscositätszahl auftritt, wird, wie man sieht, einigermaßen bestätigt. Beim Polystyrol besteht allerdings ein engerer Zusammenhang mit der Lösungswärme als mit dem B-Wert, was übrigens auch theoretisch zu erwarten ist. Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf die Arbeit von G. V. Schulz und H. Doll<sup>5)</sup> verwiesen, sowie auf eine demnächst erscheinende ausführlichere Arbeit.

## V. Differenziertere Untersuchung der Lösungsmittelwirkungen

Im vorangehenden wurde gezeigt, daß man durch den 2. osmotischen Virialkoeffizienten B die Affinität zwischen Hochpolymeren und Lösungsmittel erfassen kann und damit eine thermodynamisch begründete Meßgröße für die „Güte“ eines Lösungsmittels erhält. Sämtliche für einen bestimmten hochpolymeren Stoff geeigneten Lösungsmittel lassen sich hierdurch entsprechend ihrer „Güte“ in eine eindeutige Reihenfolge bringen. Die Zweckmäßigkeit dieses Verfahrens zeigt sich u. a. darin, daß auch die mechanischen Eigenschaften der Fadenmolekeln in Lösung vorwiegend durch den B-Wert bestimmt werden.

Durch die Messung der Affinität sind indessen nicht alle Probleme gelöst, welche die Wechselwirkung eines Lösungsmittels mit einem Hochpolymeren betreffen. Ein Blick auf Tabelle 3 zeigt beispielsweise, daß Dioxan und Benzol annähernd den gleichen B-Wert gegenüber Polymethacrylsäure-ester haben; vergleicht man jedoch die Zahlenwerte der 3. und 4. Spalte derselben Tabelle, so sieht man, daß die Verdünnungswärmen der beiden Lösungsmittel entgegengesetztes Vorzeichen haben, daß die Attraktion also bei Dioxan durch einen hohen Entropiewert, bei Benzol dagegen durch Überlagerung eines exothermen Energiewertes mit dem Entropietherm zustandekommt. Hier zeigen sich Einflüsse der speziellen Konstitution, die auf Wirkungen mannigfaltiger Art, als daß sie durch eine einzige Meßzahl erfaßt werden könnten, schließen lassen.

Benutzt man, um hier weiterzukommen, die Thermodynamik als Leitfaden, so wäre z. B. danach zu fragen, wodurch die oben erwähnten Entropieeffekte zustandekommen. Sie deuten auf Ordnungseffekte in der Schicht hin, an welcher sich die Lösungsmittel-Molekeln mit den Makromolekeln berühren. Je nachdem, wie die Molekeln der beiden Komponenten räumlich zusammenpassen und wie sich die Kraftfelder überlagern, die durch etwa vorhandene Dipole und die Polarisierbarkeiten in den verschiedenen Raumrichtungen bedingt sind, werden Orientierungen und mehr oder weniger dichte Packungen resultieren. Einen interessanten Zusammenhang zwischen Verdünnungsentropie und Orientierung leitete kürzlich Münster<sup>18)</sup> ab. In unserem Institut untersuchte Herr Gerrens<sup>19)</sup>

<sup>18)</sup> A. Münster, Naturwiss. 35, 343 [1948]; Trans. Faraday Soc. 46, 165 [1950].

<sup>19)</sup> H. Gerrens, Diplomarbeit, Mainz 1951.

den Packungseffekt durch Präzisionsdichtebestimmungen. Die Dichte wurde in Lösung nach der Schwimmermethode und im gequollenen Zustand pyknometrisch gemessen. Einige dieser Zahlen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Lösungsmittel	Zustand	$\bar{\rho}_2$	B · 10 <sup>5</sup>
Chloroform . . . .	Lösung (1–3%)	1,104	2,07
Toluol . . . . .	„	1,088	1,47
Cyclohexan . . . .	„	1,082	0,42
n-Heptan . . . . .	Gel	1,078	<0
Methanol . . . . .	„	1,065	≤0

Tabelle 6

Scheinbare Dichte ( $\bar{\rho}_2$ ) von Polystyrol in verschiedenen Lösungs- bzw. Quellmitteln

Es zeigt sich, daß die scheinbare Dichte des Polystyrols mit dem B-Wert symbar geht (weniger gut mit der Lösungswärme). In n-Heptan löst sich Polystyrol nicht; dieses Lösungsmittel muß also einen negativen B-Wert haben. Wegen der chemischen Ähnlichkeit von Cyclohexan und Heptan kann man annehmen, daß sich diese beiden Lösungsmittel, im B-Wert nur wenig unterscheiden, zwischen ihnen liegt aber gerade die Grenze zwischen einem Lösungsmittel und einem Quellmittel. Die Dichten unterscheiden sich demgemäß trotz des verschiedenen Aggregatzustandes (Sol bzw. Gel) nur wenig. Derartige Präzisionsbestimmungen werden jetzt auf breiter Basis ausgeführt und wir hoffen, dadurch weitere Aufschlüsse über die Wechselwirkung zwischen Hochpolymeren und Flüssigkeiten zu erhalten.

Es bereitet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten, von den verdünnten Systemen, die wir in dieser Arbeit behandelt haben, zu konzentrierten Lösungen überzugehen, wobei dann an die Stelle der osmotischen Messungen Dampfdruckmessungen zu treten haben. Es ist zu erwarten, daß man hierdurch u. a. einer exakteren Beherrschung der Weichmacherwirkungen näher kommt. In erster Näherung darf wohl angenommen werden, daß ein Stoff umso besser als Weichmacher geeignet ist, je niedriger sein B-Wert ist, da ein hoher B-Wert ähnlich wie auf die Fadenmolekel so auch auf die Masse des Hochpolymeren versteifend wirkt. Andererseits darf der B-Wert des zugesetzten Stoffes nicht so niedrig sein, daß er ausgeschieden wird. Aus demselben Grund muß auch sein Dampfdruck niedrig sein. Die speziellen Zusammenhänge zwischen Konstitution und Weichmacherwirkung sind aber voraussichtlich erst dann sicher zu erfassen, wenn man die Verdünnungs- bzw. Quellungsarbeit in den Energie- und den Entropieterm zerlegt und ferner die Packungsverhältnisse, die sich in der Dichte äußern, erforscht.

*Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Forschungsfonds der Marshall-Hilfe und dem Fonds der Chemie für die großzügige Förderung dieser Arbeiten. Besonders möchte ich aber meinen Mitarbeitern dafür danken, daß sie in aufopferungsvoller Arbeit das Institut aufgebaut und die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, durchgeführt haben.*

Eingeg. am 8. September 1952 [A 457]

## Versamlungsberichte

### Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, Tübingen

#### 4. Jahrestagung vom 6. - 9. Juni 1952 in Tübingen

In Tübingen fand vom 6. bis 9. Juni 1952 die 4. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie statt. Die Zahl von 80 Vorträgen zeigt wohl eindeutig die große Bedeutung der Elektronenmikroskopie, worauf auch der Vorsitzende der Gesellschaft, Prof. U. Hofmann, Darmstadt, in seinen Eröffnungsworten hinwies. Als zwei Zukunftswünsche aus den Reihen der Experimentatoren bezeichnete der Vorsitzende die Hoffnung auf noch einfachere und noch betriebssicherere Instrumente und andererseits auf eine größere Sicherheit, um die Beziehungen zwischen den erreichten Bildern und den gesuchten Erscheinungen frei von Nebeneffekten zu deuten.

Soweit bei den Einzelvorträgen Berührungspunkte mit der Chemie im weitesten Sinn auftraten, ist im folgenden ein kurzer Bericht hierüber gegeben.

U. HOFMANN, Darmstadt: *Elektronenmikroskopische Behandlung anorganisch chemischer Probleme.*

Nach einem Überblick über die Arbeiten von Kubaschewski, Fricke und dessen Schüler Eberspächer, Kohlschütter, König und Böttcher zeigte Vortr. an eigenen Arbeiten die große Bedeutung des Elektronenmikroskopes für die anorganische Chemie. Als großes Arbeitsgebiet steht das Neuland der Reaktionen im festen Zustand noch offen. Hier sind es vor allem die Reaktionen an kleinen Teilchen, die auf Grund einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit für eine Beobachtung günstig sind. Wobei gerade das Elektronenmikroskop zum idealen Forschungsmittel wird. Am Beispiel der Ruße wurde gezeigt, wie bedeutungsvoll die Teilchengröße für ihre Eigenschaften ist. Selbst bei der Graphitierung ändert sich zwar die Größe der Kristallite, aber die Korngröße und damit einige wichtige Eigenschaften bleiben erhalten. Parallel dazu geht die Unabhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit der Kohle vom Grade der Graphitierung bei der Herstellung von HBr. An verschiedenen Kautschukfüllstoffen konnte gezeigt werden, daß auch hier im wesentlichen nur die Teilchengröße und nicht der chemische Charakter der Füllstoffe die mechanischen Eigenschaften des Kautschuks beeinflußt. Die Bedeutung des Elektronenmikroskopes für Eichzwecke wurde am Beispiel der Größenbestimmung von Oberflächen erläutert.

Im Vergleich mit der Größenbestimmung durch Adsorption von Methylenblau fallen die elektronenmikroskopischen Messungen immer etwa doppelt so hoch aus.

W. BERNHARD, Paris: *Elektronenmikroskopische Studien zellphysiologischer Probleme.*

Es wurde eine Reihe von sehr schönen Aufnahmen gezeigt, Kenntnisse über die Feinstruktur der Zellen zu sammeln. Vergleichsaufnahmen an Krebszellen zeigen zwar noch keine entscheidenden Ergebnisse für das Krebsproblem, doch wurde auf eine auffallende Anarchie auf den Aufnahmen an Krebszellen hingewiesen.

K. MÜHLETHALER, Zürich: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Pflanzenzellen mit Hilfe von Schnitten.*

Es wurde über ein Mikrotomgerät zur Herstellung feinsten Schnitte berichtet. Das Präparat wird hierbei durch die veränderte Wärmeausdehnung eines Messingstückes beim Anblasen mit CO<sub>2</sub> in feinen Abstufungen bewegt, während ein feiner Glaskeil den Schnitt ausführt. Anschließend wurden einige so hergestellte Aufnahmen an Pflanzenzellen gezeigt. Es wurden je nach dem pH-Wert bei der Fixierung verschiedene Strukturen des Protoplasmas beobachtet, so daß bei Deutungsversuchen Vorsicht am Platze ist. Ferner zeigen die Bilder teilweise weniger Kontraste an den Begrenzungen der Zellteile als die lichtoptischen Beobachtungen. Dies wurde in der anschließenden Diskussion mit dem Vorgang bei der Dehydratisierung in Beziehung gesetzt.

M. FAHNENBROCK und W. LIESE, Düsseldorf: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Nadelholztracheiden.*

Mit einem Plexiglas-Abdruckverfahren mit anschließender SiO<sub>2</sub>-Bedampfung wurden die Hoftüpfel einiger Holzarten untersucht. Dabei zeigen sich gemeinsame Gruppen der Hölzer, die in der Feinstruktur der Hoftüpfel und in den Imprägnierungseigenschaften ähnlich sind.