

140. Die Frage nach der Aufrollung von Fadenmolekeln in strömenden Lösungen

von Werner Kuhn und Hans Kuhn.

(26. VI. 43.)

1. Qualitatives über das Problem der Entknäuelung von Fadenmolekeln in strömenden Lösungen.

Sobald man die Vorstellung zugrunde legt, dass Fadenmolekeln wie etwa die Molekeln von Polystyrol in einer ruhenden Lösung infolge von Valenzwinkelung und infolge von vollkommener oder teilweiser freier Drehbarkeit sehr verschiedene, energetisch gleichwertige Konstellationen besitzen können, so ergibt sich, dass in der ruhenden Lösung die verschiedensten Konstellationen nebeneinander verwirklicht sind und dass sie in stetigem Wechsel ineinander übergehen. Dabei werden aus statistischen — nicht aus energetischen — Gründen gewisse äussere Abmessungen der sich bildenden Knäuelformen besonders häufig, andere dagegen seltener vorkommen¹⁾.

Es stellt sich nun die Frage, wie weit Konstellationen, die in der ruhenden Lösung gleiche Energie und gleiches statistisches Gewicht hatten und die dementsprechend gleich häufig waren, die energetische Gleichwertigkeit und die Eigenschaft, gleich häufig zu sein, behalten werden, wenn in der Lösung ein Strömungsgefälle erzeugt wird. In der Tat haben alle Autoren, welche sich qualitativ oder quantitativ mit der statistischen Gestalt fadenförmiger Molekeln in Lösung befasst haben, die Vermutung ausgesprochen, dass die Gestalt der Fadenmolekeln in strömender Lösung, besonders bei Vorhandensein eines starken Strömungsgefälles, von der mittleren Gestalt in ruhender Lösung mehr oder weniger abweichen wird. Die zu erwartende Abweichung dürfte in einer teilweisen Entknäuelung der Molekelfäden bestehen.

Um die Notwendigkeit solcher Effekte zu erkennen, brauchen wir nur eine Fadenmolekel, die eine statistisch wahrscheinliche Gestalt besitzt, in eine strömende Lösung zu bringen und dann nach der Bewegung der umgebenden Flüssigkeit relativ zu den Teilen des Molekelfadens zu fragen. Wir wissen darüber²⁾ erstens, dass sich der Schwerpunkt des Molekelfadens mit der strömenden Flüssigkeit fort-

¹⁾ W. Kuhn, Koll. Z. **68**, 2 (1934); siehe auch ungefähr gleichzeitig: E. Guth und H. Mark, M. **65**, 93 (1934).

²⁾ W. Kuhn, Z. physikal. Ch. [A] **161**, 1 (1932); Koll. Z. **62**, 269 (1933), im folgenden als l. c. I bezeichnet; siehe auch Wo. Ostwald, Koll. Z. **53**, 190 (1927) und W. Haller, Koll. Z. **56**, 257 (1931).

bewegt und dass sich zweitens dieser Translation eine dauernd fortschreitende Änderung der Richtung, welche die Längsachse der Fadenmolekel im Strömungsfelde einnimmt (Umwirbeln der Längsachse) überlagert.

Denken wir uns einen Beobachter im Schwerpunkt der Fadenmolekel, welcher also sowohl die Translation dieses Schwerpunktes, als auch die Richtungsänderung der Molekelachse mitmacht, so wissen wir drittens, dass die die Molekel umgebende Flüssigkeit für den genannten Beobachter längs der Molekelachse wegströmt bzw. auf ihn zuströmt. Es ist sofort klar, dass eine solche Relativbewegung der umgebenden Flüssigkeit zu den Teilen der betrachteten Fadenmolekel in der Lage ist, Kräfte im Sinne einer Streckung, also einer Entknäuelung bzw. einer Zusammenstauchung des Molekelfadens herbeizuführen.

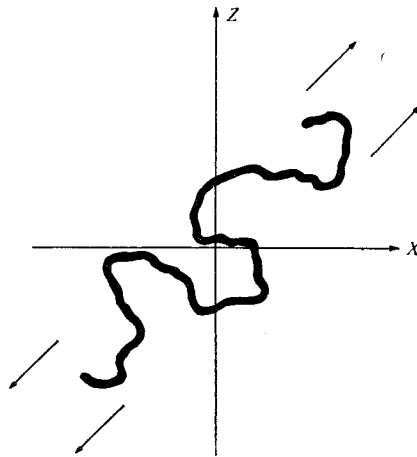


Fig. 1.

Fadenmolekel in Flüssigkeit mit Strömungsgefälle. Relativ-Bewegung von Faden und Flüssigkeit, beobachtet von einem auf der Molekel festen Koordinatensystem (welches die Translation und die Drehbewegung der Fadenachse mitmacht).

So einfach und so zwingend eine derartige qualitative Überlegung ist, so gross scheinen die Schwierigkeiten zu sein, sie quantitativ zu fassen. Die vorliegende Mitteilung soll nun zeigen, dass es, in gewissen Fällen wenigstens, möglich ist, quantitative Ansätze für die Aufrollung von geknäuelten Fadenmolekeln in strömender Lösung zu finden.

Wie in andern Fällen zeigt es sich, dass es bei der Behandlung des vorgelegten Problems nicht zweckmässig ist, nach einer für alle Arten von Fadenmolekeln gleichartigen Lösung zu suchen. Die Diskussion hat vielmehr von verschiedenen Grenzfällen auszugehen.

2. Die Grenzfälle: Gleichmässig bespülter Faden und undurchspültes Knäuel.

Wenn wir das vorhin entworfene qualitative Bild betrachten, so sehen wir nämlich, dass die Kräfte auf die Fadenmolekel und damit die Entknäuelung von der genauen Beschaffenheit der relativen Bewegung der umgebenden Flüssigkeit zu den einzelnen Teilen der hervorgehobenen Molekel abhängen muss. Diese relative Bewegung wird aber ganz verschiedenen ausfallen, je nachdem es sich um einen gebogenen Faden handelt, zwischen dessen Teilen die umgebende Flüssigkeit frei hindurchströmt (**gleichmässig bespülter Faden**), oder ob es sich um ein stark verfilztes Gebilde handelt, bei dem das zwischen den Teilen des netzartig verhakten Körpers liegende Lösungsmittel immobilisiert¹⁾ ist (**undurchspültes Knäuel**).

Im Falle des völlig durchspülten Fadens ist offenbar die auf jeden einzelnen Teil des Fadens wirkende Kraft proportional der Relativgeschwindigkeit des betreffenden Fadenteils zu der ihn umgebenden Lösung; im zweiten Falle (nicht von Flüssigkeit durchspülter Knäuel) kann dagegen nur die äussere Knäuelform als ganzes einem Druck oder Zug durch die umgebende Flüssigkeit ausgesetzt sein²⁾.

Es ist klar, dass jeder der geschilderten Extremfälle verwirklicht sein kann und getrennt behandelt werden muss.

3. Experimentelle Kriterien zur Unterscheidung der Grenzfälle.

Ebenso wichtig wie die theoretische Erkenntnis, wonach der Fall des durchspülten von dem des nichtdurchspülten Knäuels unterschieden werden muss, sind die Kriterien, welche uns in die Lage setzen, zu entscheiden, ob eine vorgelegte Substanz dem einen oder dem anderen Grenzfalle näher steht. Es wird sich zeigen, dass ungefähr alle an den Lösungen festzustellenden Erscheinungen für die Entscheidung herangezogen werden können, z. B. der Betrag und die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung sowie die Viskosität. Im vorliegenden Abschnitt zeigen wir den Unterschied an zwei besonders einfachen Fällen, nämlich an der Sedimentationsgeschwindigkeit im Schwerefeld einer Ultrazentrifuge und sodann an der Diffusionskonstanten der Glieder einer polymerhomologen Reihe.

a) Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge.

Bei jeder Translationsbewegung eines völlig durchspülten Fadens, insbesondere auch beim Absinken im Schwerefeld, wird jeder

¹⁾ Vgl. hiezu *Wo. Ostwald*, Koll. Z. **46**, 248 (1928); **49**, 60 (1929).

²⁾ *W. Kuhn*, Z. physikal. Ch. [A] **161**, 427 (1932).

Teil des durchspülten Fadens gegenüber der ihn unmittelbar umgebenden Flüssigkeit dieselbe Relativgeschwindigkeit erhalten. Es ist in diesem Falle klar, dass etwa bei einer Verdoppelung der Fadenlänge sowohl die das Absinken fördernde Wirkung der Schwerkraft als auch die das Absinken hindernde Reibungskraft je verdoppelt wird. Das Ergebnis wird sein, dass die Geschwindigkeit des Absinkens von der Fadenlänge, also vom Molekulargewicht oder vom Polymerisationsgrad unabhängig wird.

Zum Vergleich betrachten wir das Absinken einer statistisch geknäuelten Molekel, bei welcher infolge enger filziger Struktur keine Durchspülung des Knäuels beim Absinken in der Flüssigkeit stattfindet. Hier ist die das Absinken befördernde Schwere proportional dem Molekulargewicht (genau wie beim durchspülten Knäuel). Die bei der Absinkgeschwindigkeit u auftretende Reibungskraft aber wird (nach dem Gesetz von *Stokes*) proportional der mittleren Querabmessung \bar{h} des Knäuels, welchen wir uns in diesem Falle mitsamt dem eingeschlossenen Lösungsmittel als einheitlichen Körper vorzustellen haben. Bekanntlich ist nun aber die mittlere Querabmessung \bar{h} des Knäuels proportional der Quadratwurzel aus der Kettengliederzahl (siehe unten, Gl. 4) und damit proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht M der Fadenmolekel. Somit ist die das Absinken befördernde Schwere proportional M , die Reibung proportional $u \cdot \sqrt{M}$. Die Gleichsetzung von Schwere und Reibungskraft ergibt daher, dass die Absinkgeschwindigkeit u in einem gegebenen Gravitationsfeld proportional \sqrt{M} sein wird.

Das nichtdurchspülte Knäuel hat also eine proportional \sqrt{M} ansteigende, das völlig durchspülte eine vom Molekulargewicht unabhängige Absinkgeschwindigkeit u .

Es ist interessant, dass es, um festzustellen, dass der Fall völliger Durchspülung der Fadenmolekeln vorliegt, gegebenenfalls genügt, zu zeigen, dass homologe Präparate, die sich in M stark unterscheiden, eine gleich grosse Sedimentationsgeschwindigkeit haben, und dass es dabei gar nicht notwendig ist, die Molekular-Gewichte M , deren Bestimmung immer eine schwierige Sache sein wird, genau zu kennen.

Im Gegensatz dazu ist eine genauere Kenntnis der Molekulargewichte erforderlich, wenn der Nachweis dafür, dass nichtdurchspülte Fadenmolekeln vorliegen, gebracht werden soll. In diesem Fall muss ja die Sedimentationsgeschwindigkeit proportional \sqrt{M} sein.

Nach Angaben von *H. Mosimann*¹⁾ scheint nun bei einer Reihe von aus Fadenmolekeln bestehenden Stoffen eine von M nur wenig abhängige Sedimentationsgeschwindigkeit und damit der Fall vorwiegend durchspülter Fadenmolekeln vorzuliegen. Aus den experimentellen Ergebnissen dieses Autors finden wir nämlich, dass die auf unendliche Verdünnung extrapolierte Sedimentationsgeschwindigkeit u von polymerhomologen Nitrocellulosen in Aceton proportional

¹⁾ *H. Mosimann*, *Helv.* **26**, 61 (1943).

$1 + 1,4 \times 10^{-2} \sqrt{M}$ ist¹⁾). Bei Berücksichtigung der Zahlenkoeffizienten dieser Formel sieht man, dass bei den höchstmolekularen Gliedern der von *Mosimann* untersuchten Reihe ($M = 613000$) typisch undurchspülte Knäuel vorliegen (Sedimentationsgeschwindigkeit proportional \sqrt{M}), während Homologe, deren Molekulargewicht in der Nähe von 2500 oder darunter liegt, praktisch genommen als durchspülte Fadenmolekeln zu betrachten sind (Sedimentationsgeschwindigkeit praktisch unabhängig von M).

b) Diffusionskonstante.

Bei einer gegebenen Temperatur T ist bekanntlich für eine bestimmte Molekelsorte die Diffusionskonstante D gleich kT multipliziert mit der Translationsgeschwindigkeit μ , welche die Molekel unter Wirkung einer treibenden Kraft von 1 Dyn in dem gegebenen Lösungsmittel erhält (siehe auch unten Gl. 11g).

Da wir nun gesehen haben, dass im Falle eines völlig durchspülten Fadens die die Translation behindernde Reibungskraft bei Verdoppelung der Fadenlänge ebenfalls genau verdoppelt wird, so wird offenbar die unter Wirkung von 1 Dyn zu erzielende Translationsgeschwindigkeit μ und damit auch die Diffusionskonstante D durch eine Verdoppelung der Fadenlänge auf die Hälfte herabgesetzt oder allgemeiner: es wird in einer polymerhomologen Reihe durchspülter Fadenmolekeln die Diffusionskonstante D umgekehrt proportional dem Molekulargewicht M der Substanz.

Im Unterschied dazu wächst, wie wir ebenfalls vorhin gesehen haben, im Falle nichtdurchspülter Fadenknäuel die Reibungskraft proportional mit der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht M an und es wird dementsprechend beim nichtdurchspülten Knäuel die unter der Wirkung von 1 Dyn zu erzielende Translationsgeschwindigkeit μ und damit auch die Diffusionskonstante D umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht M .

Wir können dieses Kriterium auf Lösungen von Methylcellulose in Wasser anwenden und zwar unter Benützung von Diffusionsmessungen, welche von *A. Polson* mit Präparaten vom Molekulargewicht 14100 bis 38100 durchgeführt wurden²⁾. Die Diskussion dieser Ergebnisse zeigt, dass die Methylcellulose bis zu den höchsten der untersuchten Molekulargewichte aus vorwiegend durchspülten Fäden bestehen dürfte, indem der reziproke Wert der Diffusionskonstanten nur wenig schwächer als proportional dem Molekulargewicht ansteigt.

¹⁾ Über eine genauere theoretische Begründung dieser empirischen Formel soll später berichtet werden.

²⁾ *A. Polson*, Koll. Z. **83**, 173 (1938).

Dieses Ergebnis steht seinerseits in Übereinstimmung mit Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit, welche an den gleichen Substanzen von *Signer* und *Tavel*¹⁾ durchgeführt wurden: bei diesen letzteren Messungen konnte eine Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit vom Molekulargewicht innerhalb der allerdings recht beträchtlichen Fehlergrenzen nicht beobachtet werden.

c) Verallgemeinerung.

Man überlegt sich leicht, dass die Folgerungen, die vorstehend an Hand spezieller Beispiele aus der Sedimentationsgeschwindigkeit und der Diffusionskonstanten gezogen wurden, verallgemeinert werden können, und zwar insbesondere der Teil der Folgerungen, welcher sich für den Grad der Durchspülung der niedrigen und der höheren Glieder einer gegebenen polymerhomologen Reihe ergeben hatte:

Praktisch völlig durchspülte Fäden werden wir in der Regel dann finden, wenn die Fäden relativ kurz, der Polymerisationsgrad nicht allzu hoch ist. Im übrigen werden wir völlige Durchspülung bis zu umso höheren Polymerisationsgraden erwarten, je lockerer und je mehr sperrig das Knäuel gebaut ist, insbesondere also in den Fällen, bei welchen der Valenzwinkel, unter dem sich aufeinanderfolgende Kettenglieder aneinanderfügen, von 180° nur wenig abweicht.

Diesem Falle der völlig durchspülten Knäuel werden wir uns in der vorliegenden Arbeit besonders zuwenden, indem der Fall des nichtdurchspülten Knäuels in einer früheren Arbeit von *W. Kuhn* bereits weitgehend behandelt wurde²⁾.

Bevor wir zur genaueren Betrachtung des durchspülten Fadens übergehen, machen wir nochmals darauf aufmerksam, dass die Ergebnisse auf den Fall des durchspülten Knäuels beschränkt sein werden und dass, wie das angegebene Beispiel der Nitrocellulosen zeigt, in einer homologen Reihe die niedrigen Glieder praktisch genommen durchspült, die höheren dagegen undurchspült sein können. Wir werden sehen, dass dieser Hinweis durch die Diskussion der viskosimetrischen Daten eine weitere Stütze erhält (Abschnitt 9).

4. Modell des völlig durchspülten Fadens; die statistischen, optischen und mechanischen Eigenschaften desselben.

a) Das statistische Fadenelement.

Die Fadenmolekel, mit deren Eigenschaften wir uns im folgenden beschäftigen werden, sei aus *Z* monomeren Resten aufgebaut. (Beispiel *Z* Molekeln Styrol in einer Makromolekel Polystyrol.)

¹⁾ *R. Signer* und *P. v. Tavel*, *Helv.* **21**, 535 (1938).

²⁾ *W. Kuhn*, *Koll. Z.* **68**, 2 (1934).

Der einzelne monomere Rest ist in vielen Fällen ein einfaches Gebilde (CH_2 -Gruppe im Falle von Paraffin); er kann aber auch selbst aus j einzelnen unter sich gleichen oder ungleichen Kettengliedern zusammengesetzt sein ($j = 2$ bei Styrol, $j = 4$ bei Isopren usw.). Da die monomeren Reste infolge beschränkter freier Drehbarkeit und teilweiser Festlegung von Valenzwinkeln nicht völlig unabhängig voneinander sind, ersetzen wir die aus Z monomeren Resten aufgebauten Molekel durch einen Faden, welcher aus $N = Z/s$ statistischen Fadenelementen, je von der Länge A , aufgebaut ist.

Dabei ist ein statistisches Fadenelement ein aus s monomeren Resten zusammengesetzter Abschnitt der Fadenmolekel. Seine wesentliche Eigenschaft besteht darin, dass in einer sich selbst überlassenen Molekel beim Fortschreiten entlang dem Molekelfaden die Fortschreitungsrichtung, die in einem herausgegriffenen statistischen Element angetroffen wird, von den Fortschreitungsrichtungen im vorhergehenden und im nachfolgenden statistischen Fadenelement als unabhängig betrachtet werden darf¹⁾.

In der eben erwähnten Arbeit wurde die Vermutung ausgesprochen, dass die Zahl s von monomeren Resten, welche zu einem statistischen Fadenelement zusammenzufassen sind, bei den meisten organischen Verbindungen mindestens etwa 5 bis 7 sein dürfte und es wurde gezeigt, dass diese Zahl umso grösser gewählt werden muss, je näher der Valenzwinkel aufeinanderfolgender Kettenglieder an 180° liegt.

Die Grösse A des einzelnen statistischen Fadenelementes hängt von der in gewissen Grenzen willkürlichen Wahl von s ab; besteht der monomere Rest aus j Kettengliedern der mittleren Länge l und ist der Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Kettengliedern gleich $180 - \beta$, so ist bei Vernachlässigung des Raumerfüllungseffektes

$$A^2 = js l^2 \frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta} = js l^2 \cotg^2 \frac{\beta}{2} \quad (1)$$

Wir sprechen in diesem Falle, also wenn $j \cdot s$ grösser als eins ist, von zusammengesetzten statistischen Fadenelementen.

Ist der Valenzwinkel β nicht festgelegt (völlige freie Drehbarkeit der einzelnen Kettenglieder gegeneinander nach allen Richtungen), so fallen die Begriffe Kettenglied und statistisches Fadenelement zusammen. In diesem und nur in diesem Falle kann $A = s$ und $N = j \cdot Z$ gesetzt werden. Wir sprechen in diesem Falle von einfachen statistischen Fadenelementen.

¹⁾ Vgl. *W. Kuhn*, Koll. Z. **63**, 2 (1934), im folgenden als l. c. II bezeichnet; *W. Kuhn* und *F. Grün*, Koll. Z. **101**, 248 (1942), im folgenden als l. c. IV bezeichnet.

b) Häufigkeit verschiedener Konstellationen des Gesamtfadens.

Unabhängig davon, ob der Faden aus einfachen oder aus zusammengesetzten statistischen Fadenelementen aufgebaut ist, lassen sich in allen Fällen Aussagen über die Häufigkeit (oder Wahrscheinlichkeit), mit welcher die verschiedenen energetisch gleichwertigen Konstellationen zu treffen sind, gewinnen. Sind etwa pro cm^3 einer Lösung G Fadenmolekeln der beschriebenen Art vorhanden, so erhalten wir für die Anzahl $dG_{h, h+dh}$ von Fäden, deren Anfangspunkt vom Endpunkt in einem Abstände, welcher zwischen h und $h+dh$ liegt, entfernt ist, den Ausdruck

$$dG_{h, h+dh} = G \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{2}{3}NA^2}} \right)^3 \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{h^2}{\frac{2}{3}NA^2}} h^2 dh \quad (2)$$

oder auch: die Wahrscheinlichkeit $W(h)$ für das Auftreten eines Abstandes h zwischen Anfangs- und Endpunkt ist

$$W(h) dh = \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{2}{3}NA^2}} \right)^3 \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{h^2}{\frac{2}{3}NA^2}} h^2 dh \quad (3)$$

Der Mittelwert des Quadrates dieses Abstandes wurde hieraus (l. c. II) bestimmt zu:

$$\overline{h^2} = NA^2 \quad (4)$$

Es ist also das mittlere Abstandsquadrat $\overline{h^2}$ proportional der Zahl N der pro Faden vorhandenen statistischen Fadenelemente; \overline{h} selber, d. h. die mittlere lineare Abmessung des Knäuels ist also proportional \sqrt{N} , eine Beziehung, von der wir im vorigen, bei der Diskussion der Sedimentationsgeschwindigkeit und der Diffusionskonstanten nicht durchspülter Knäuel Gebrauch gemacht haben.

Für das zur Diskussion stehende Verhalten von Fadenmolekeln in Lösung sind die Gleichungen (1) bis (4) insofern von Interesse, als damit der Zustand der in der ruhenden Lösung befindlichen Fadenmolekeln genauer umschrieben wird.

c) Entropie und mechanische Rückstellkraft an der einzelnen Fadenmolekel.

Die genannten Beziehungen sind aber auch für die nachfolgende Betrachtung über das Verhalten in strömenden Lösungen von Bedeutung: Auf Grund der bekannten Zusammenhänge zwischen Entropie S und Wahrscheinlichkeit W :

$$S = k \ln W \quad (5)$$

wurde nämlich in einer weiteren Arbeit von *W. Kuhn* darauf hingewiesen¹⁾, dass jeder einzelnen Fadenmolekel, deren Anfangspunkt

¹⁾ *W. Kuhn*, Koll. Z. **76**, 258 (1936), im folgenden als l. c. III bezeichnet.

vom Endpunkt um eine Strecke h entfernt liegt (auch wenn h^2 nicht gleich \bar{h}^2 ist), eine Entropie

$$S = k \ln W(h) \quad (6)$$

zuzuordnen ist. $W(h)$ ist dabei aus (3) zu entnehmen. Auf Grund der Beziehung zwischen Entropie und freier Energie folgte dann die weitere Aussage: die Kraft \mathfrak{R} , welche auf die Endpunkte in Richtung des Vektors h anzuwenden ist, damit der Faden sich nicht zusammenzieht, ist gleich

$$\mathfrak{R} = kT \frac{3h}{NA^2} \quad (7)$$

\mathfrak{R} ist also die Spannung einer Fadenmolekel in Richtung der Fadenachse, wenn die Fadenendpunkte im Abstände h voneinander festgehalten werden.

Auf Grund der bei der Ableitung von (3) benützten Näherungen ist der Ausdruck (7) so lange richtig, als h sehr viel kleiner als NA ist, also viel kleiner als die maximale Länge, welche der Faden bei völliger Ausrichtung aller Glieder annehmen würde.

Für das Problem der Entknäuelung in der strömenden Lösung ist die Angabe (7) deswegen von Wichtigkeit, weil sie uns offensichtlich gestattet, den elastischen Widerstand, den die Fadenmolekel einer Entknäuelung entgegensetzt, quantitativ anzugeben. Wir sehen in der Tat, dass die Kraft, mit der die Fadenenden zusammenstreben, umso grösser ist, je grösser der Abstand h ist, auf den die beiden Fadenenden auseinandergezogen sind.

In der ruhenden Lösung ist die Verteilung (3) aufzufassen als das dynamische Gleichgewicht, welches erreicht wird, einerseits unter der Wirkung der Kraft (7), andererseits unter der Wirkung der Wärmebewegung. Die letztere würde, wenn die Kraft (7) ihr nicht entgegenwirken würde, eine von h unabhängige Verteilung des Fadenendpunktes (relativ zum Fadenanfangspunkt) herbeiführen. In der strömenden Lösung werden sich diesen Tendenzen die durch die Flüssigkeitsströmung bewirkten deformierenden und orientierenden Wirkungen überlagern.

d) Richtungsverteilung der statistischen Fadenelemente in teilweise entknäuelten Molekeln.

Die Betrachtungen über das Verhalten von aus N statistischen Fadenelementen aufgebauten Fadenmolekeln haben in einer kürzlich erschienenen Arbeit von *W. Kuhn* und *F. Gr \ddot{u} n*¹⁾ eine Ergänzung und Verfeinerung erfahren. Sie ist für das Problem der Entknäuelung in Lösung insofern von Bedeutung, als sie gestattet, zwischen dem Grade der Entknäuelung und der optisch zu beobachtenden Strömungsdoppelbrechung einen quantitativen Zusammenhang zu finden.

¹⁾ l. c. IV.

Das Wichtigste über jene Ergänzung der statistischen Betrachtung sei daher nachstehend angegeben:

Wir denken den Anfangs- und Endpunkt der N-gliedrigen Molekel in einem beliebigen aber zunächst fest gewählten Abstände h (welcher von $\sqrt{h^2}$, Gleichung (4), verschieden sein kann) festgehalten. Wir fragen dann nach dem Winkel φ , den die Richtung der einzelnen statistischen Fadenelemente mit dem Vektor h bilden. Die Antwort lautet: von N statistischen Fadenelementen werden

$$dN_{\varphi, \varphi+d\varphi} = e^{\alpha} \cdot e^{\beta \cos \varphi} \cdot \frac{\sin \varphi}{2} d\varphi \quad (8)$$

mit dem Vektor h einen Winkel, der zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegt, einschliessen. Das ist eine Beziehung (Verteilungsfunktion), welche offenbar zu Gleichung (2) analog ist. Es ist dabei

$$e^{\alpha} = \frac{N\beta}{\mathcal{E} \sin \beta} \quad (8a)$$

und

$$\beta = \mathcal{Q}^* \left(\frac{h}{NA} \right) \quad (8b)$$

Dabei bedeutet \mathcal{Q}^* die inverse *Langevin*'sche Funktion, deren Reihenentwicklung lautet:

$$\beta = 3 \frac{h}{NA} + \frac{9}{5} \left(\frac{h}{NA} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{h}{NA} \right)^5 + \frac{1539}{875} \left(\frac{h}{NA} \right)^7 + \dots \quad (8c)$$

e) Doppelbrechung und Rückstellkraft bei teilweise entknäuelten Molekeln.

Wir nehmen nun an, dass das einzelne statistische Fadenelement optisch anisotrop sei; die Polarisierbarkeiten parallel und senkrecht zur Richtung der Achse des einzelnen statistischen Elementes seien gleich α_1 und α_2 . Dann aber ist uns die optische Anisotropie des einzelnen statistischen Fadenelementes, zudem aber gemäss (8) auch die Orientierung der statistischen Fadenelemente zur Achse des Gesamtfadens (zum Vektor h) bekannt und es ist dann möglich, auch die optische Anisotropie des Gesamtfadens in Abhängigkeit von der Länge des Vektors h anzugeben.

Bezeichnen wir die optische Polarisierbarkeit des (N-gliedrigen) Gesamtfadens parallel zum Vektor h mit γ_1 , die senkrecht zu h mit γ_2 , so finden wir (l. c. IV).

$$\gamma_1 - \gamma_2 = N(\alpha_1 - \alpha_2) \left[\frac{3}{5} \left(\frac{h}{NA} \right)^2 + \frac{36}{175} \left(\frac{h}{NA} \right)^4 + \frac{108}{875} \left(\frac{h}{NA} \right)^6 + \dots \right] \quad (9)$$

In erster Näherung ist also

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{3}{5} \frac{h^2}{NA^2} \quad (9a)$$

Für die Diskussion der Eigenschaften von Fadenmolekeln in strömenden Lösungen ist das deswegen wichtig, weil wir nun offenbar in der Lage sind, die optischen Eigenschaften der Lösung anzugeben,

insbesondere die Doppelbrechung der strömenden Lösung, falls wir angeben können:

1. wie viele Fadenmolekeln in der Lösung so orientiert sind, dass der Vektor h mit der Strömungsrichtung einen Winkel ϑ einschliesst, und

2. wie gross bei gegebenem Winkel ϑ der Betrag des Vektors h (infolge teilweiser Entknäuelung) sein wird.

Beiläufig sei bemerkt, dass die Verfeinerung der Statistik, welche in den Beziehungen (8) zum Ausdruck gebracht wurde, auch hinsichtlich des Betrages der mechanischen Rückstellkraft eine über die Näherung (7) hinausgehende Aussage gestattet. Analog zum Übergang von der Beziehung (2) zur Beziehung (7) erhalten wir nämlich auf Grund von (8):

$$\mathfrak{R} = \frac{kT}{A} \mathfrak{Q}^* \left(\frac{h}{NA} \right) \quad (10)$$

oder in Reihen entwickelt

$$\mathfrak{R} = kT \frac{3h}{NA^2} + \frac{kT}{A} \left[\left(\frac{h}{NA} \right)^3 \frac{9}{5} + \left(\frac{h}{NA} \right)^5 \frac{297}{175} + \left(\frac{h}{NA} \right)^7 \frac{1539}{875} + \dots \right] \quad (10a)$$

Man sieht, dass in der Tat die erste Näherung von (10) bzw. (10a) mit dem in (7) angegebenen Wert übereinstimmt.

Wie l. c. IV auseinandergesetzt wurde, können im übrigen die Beziehungen (9) und (10) genaue Gültigkeit nur beanspruchen bei Fäden, die aus einfachen, nicht aber bei solchen, die aus zusammengesetzten statistischen Fadenelementen aufgebaut sind. Bei stärkeren Dehnungen werden die zusammengesetzten statistischen Fadenelemente, welche selber kleine gewinkelte Gebilde darstellen, teilweise gestreckt und es ist dann die in (9) und (10) auftretende Grösse A (Länge des statistischen Fadenelementes) keine Konstante mehr. Das ist eine Einschränkung, welche bei einfachen statistischen Fadenelementen nicht auftritt. Trotzdem werden auch im allgemeinen Falle die Beziehungen (9a) und (10a) eine gewisse Orientierung über das, was bei hohem Dehnungsgrade geschehen wird, gestatten.

Wie unten noch gezeigt wird, ist es jedoch möglich, für A einen Vorzugswert A_m (und entsprechend für s einen Vorzugswert s_m) zu finden, mit folgender Eigenschaft: Die Abschnitte, welche aus s_m monomeren Resten bestehen und je die Länge A_m besitzen, werden die an statistische Fadenelemente zu stellenden Forderungen in genügender Weise befriedigen und dabei ausserdem die Bedingung erfüllen, dass

$$N \cdot A_m = \frac{Z}{s_m} \cdot A_m$$

gleich wird der Fadenlänge L , die wir bei völliger, jedoch ohne Deformation von Valenzwinkeln bewirkter Streckung der Fadenmolekel erzielen können. Bei Benützung dieser Vorzugswerte dürften sowohl die optischen als auch die mechanischen und hydrodynamischen

Eigenschaften der Fadenmolekeln bei kleinen und grossen Dehnungen gut durch das Modell wiedergegeben werden. Wie gesagt, ist hierfür eine sorgfältige Betrachtung notwendig und es ist unzulässig, wenn, wie es von *J. J. Hermans* getan worden ist¹⁾, aus der Verteilungsfunktion (9) ohne weiteres genaue Folgerungen für hohe Dehnungsgrade bei Molekeln mit zusammengesetzten statistischen Faden-elementen gesucht werden.

5. Die auf den durchspülten Faden in der Lösung wirkenden Kräfte.

Eine Fadenmolekel der vorhin beschriebenen Art werde in eine Lösung gebracht, in welcher ein Strömungsgefälle q in der x -Richtung vorhanden ist. Die Strömung selbst erfolgt in der z -Richtung.

Wie bei einer früheren Behandlung des Problems der Strömungsdoppelbrechung (l. c. I) beschränken wir uns auf die Bewegungen eines in der x, z -Ebene liegenden Fadens.

Wie wir schon im ersten Abschnitt erwähnten, passt sich die Bewegung der Fadenmolekel der Flüssigkeitsströmung zunächst so an, dass der Schwerpunkt der Fadenmolekel die Translationsgeschwindigkeit der ihn umgebenden Flüssigkeit annimmt. Faden-teile, die sich in Fig. 2 rechts vom Schwerpunkt befinden, finden sich dann in Flüssigkeitsteilen, welche sich in der positiven, Faden-teile, die sich links vom Schwerpunkt befinden, in Flüssigkeitsteilen, welche sich in der negativen z -Richtung bewegen.

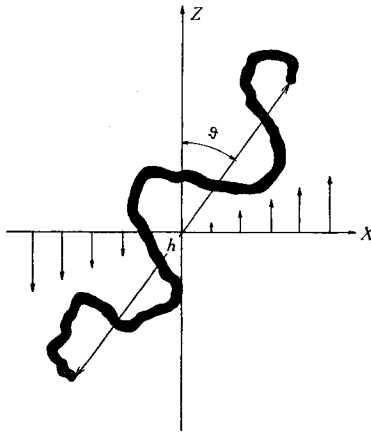


Fig. 2.

Fadenmolekel in Flüssigkeit mit Strömungsgefälle. Relativbewegung von Faden und Flüssigkeit, beobachtet von einem Koordinatensystem, dessen Ursprung im Schwerpunkt der Fadenmolekel liegt und welches die Translation des Schwerpunktes, jedoch nicht die Richtungsänderungen der Fadenachse mitmacht. Die Strömung erfolgt in der z -Richtung; das Strömungsgefälle liegt in der x -Richtung.

Dieser Bewegung passt sich die Fadenmolekel durch Um-wirbeln der Längsachse an. Für eine langgestreckte Molekel wäre die

¹⁾ *J. J. Hermans*, Koll. Z. **103**, 210 (1943).

Geschwindigkeit ϑ , mit der sich der Winkel ϑ zwischen Molekelachse und z-Richtung (Fig. 2) ändert gleich $\vartheta' = -q \sin^2 \vartheta$.

Im Falle einer starren Molekel würde nun nach Berücksichtigung dieser beiden Bewegungen noch eine relative Bewegung zwischen den Teilen der Fadenmolekel und der umgebenden Flüssigkeit übrigbleiben. Sie würde, wie in Fig. 1 angedeutet wurde, in einer Bewegung der Flüssigkeit längs der Fadenachse bestehen und sie würde relativ zu einem Fadenelement, das sich in einem Abstände g vom Molekelschwerpunkt, aber in der Nähe der Fadenachse befindet, den Betrag $v = g \cdot q \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta$ haben. Die Kraft, die auf ein Fadenelement von der Länge dL ausgeübt wird, wenn es sich mit der Geschwindigkeit v durch eine Flüssigkeit von der Viskosität η_0 hindurchbewegt, ist nach einer von *W. Kuhn* durchgeführten Näherungsbetrachtung¹⁾ ungefähr gleich

$$dF = dL \cdot \frac{3\pi}{2} \eta_0 \cdot v \quad (11)$$

Diese Grösse wäre also die von der umgebenden Flüssigkeit auf das Fadenelement in der Richtung der Fadenachse in der strömenden Lösung ausgeübte Zugkraft.

Es ist hier beizufügen, dass die Kraft (11) in Wirklichkeit etwas verschieden ist, je nachdem das in Frage stehende Fadenelement longitudinal oder transversal durch die Flüssigkeit bewegt wird. Der in Gleichung (11) vorkommende Faktor $3\pi/2$ entspricht einem Mittelwert; es wird sich aber zeigen, dass der genaue Betrag, den wir für diesen Faktor wählen, sich bei vielen Betrachtungen wieder heraushebt. Um dies auch äusserlich in Erscheinung treten zu lassen, können wir der Beziehung (11) die Form geben

$$dF = \eta_0 \cdot v \cdot \lambda \cdot dL \quad (11a)$$

mit der Bemerkung, dass der Faktor λ einen Zahlenwert etwa von der Grösse

$$\lambda = \frac{3\pi}{2} \quad (11b)$$

besitzen wird.

Durch Summierung der Kräfte (11) bzw. (11a) über die gesamte Fadenlänge wird schliesslich die auf den Faden insgesamt ausgeübte deformierende Kraft erhalten.

Bemerkung: Zur Präzisierung der Vorstellungen ist es weiter zweckmässig, sich klar zu machen, dass unter der Länge dL eines Fadenelementes bzw. unter der Gesamtlänge L des Fadens die hydrodynamisch wirksame, d. h. die in bezug auf die Reibungsvorgänge bei der Translation in der Flüssigkeit wirksame Länge zu verstehen ist. Da nun die Reibung eines in einer Flüssigkeit bewegten langgestreckten Ellipsoids oder Stabes einfach proportional der Länge und unabhängig von der Dicke ist

¹⁾ l. c. I.

(solange die Länge viel grösser als die Dicke bleibt), so sehen wir, dass die hydrodynamische Länge L eines statistisch geknäuelten, aber völlig gespülten Fadens praktisch genommen identisch sein muss mit der Länge der ohne Beanspruchung von Valenzwinkeln gestreckten Zickzackkette.

Ist der Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Kettengliedern gleich $180 - \beta$ und besteht die Fadenmolekel aus Z monomeren Resten zu je j Gliedern, also insgesamt aus $Z \cdot j$ Kettengliedern der Länge l , so wäre die hydrodynamische Länge L des Gesamtfadens gleich

$$L = Zjl \cos \frac{\beta}{2} \quad (11e)$$

oder auch, wenn wir mit b die hydrodynamische Länge des monomeren Restes bezeichnen:

$$L = Z \cdot b \quad (11d)$$

Eine Überschlagsrechnung hat weiter gezeigt, dass die mit den geschilderten Ansätzen erhaltene deformierende Kraft und deren Auswirkungen mit guter Näherung dieselben sind, wenn wir uns vorstellen, dass die deformierende Kraft, anstatt sich auf den ganzen Faden zu verteilen, an den Fadenenden angreift und dass wir die Grösse dieser Kraft erhalten, wenn wir uns, was den hydrodynamischen Widerstand betrifft, je $\frac{1}{4}$ des Gesamtfadens an den beiden Fadenenden lokalisiert denken.

Wenn sich die Flüssigkeit relativ zum Fadenendpunkt mit einer Geschwindigkeit v bewegt, so wird sie demgemäss auf den Fadenendpunkt eine Kraft

$$F_2 = \frac{L}{4} \cdot \lambda \eta_0 v \simeq \frac{L}{4} \cdot \frac{3\pi}{2} \eta_0 v \quad (11e)$$

in Richtung der Relativgeschwindigkeit v ausüben.

Umgekehrt (und das wird der für das Folgende wichtige Ansatz sein) ist die Geschwindigkeit, welche der Fadenendpunkt in der Flüssigkeit erhält, wenn auf diesen eine Kraft 1 Dyn wirkt, gleich

$$\mu = \frac{v}{F_2} = \frac{4}{\lambda L \eta_0} \simeq \frac{8}{3\pi} \frac{1}{\eta_0 L}$$

Dieser Beweglichkeit proportional, nämlich gleich

$$kT \mu = kT \cdot \frac{v}{F_2}$$

ist bekanntlich die Diffusionskonstante D , welche wir dem im Endpunkte vereinigt gedachten Viertel des Gesamtfadens zuzuordnen haben, also:

$$D = \frac{4 kT}{\lambda L \eta_0} \simeq \frac{8 kT}{3\pi \eta_0 L} \quad (11f)$$

allgemeiner:

$$D = \mu kT; \quad \mu = \frac{D}{kT} \quad (11g)$$

6. *Das Zusammenwirken von Flüssigkeitsströmung, statistischer Rückstellkraft und Brown'scher Drehbewegung der Fadenmolekeln.*

Wir haben schon darauf aufmerksam gemacht, dass die Verteilungsfunktion (2) bzw. (15a) (vgl. unten) für den Betrag von h in der ruhenden Lösung betrachtet werden kann als Ergebnis einer Überlagerung der *Brown'schen* Bewegung des Fadenendes, welche eine Gleichverteilung der Fadenenden anstrebt, mit der durch (7) bzw. durch (10) gegebenen statistischen Rückstellkraft. Wir erwähnten schon dort, dass sich diesen beiden Einflüssen in der strömenden Lösung die durch die Flüssigkeitsströmung hervorgebrachten Effekte überlagern. Diese Effekte bestehen einerseits in der Fadenachse aufgezwungenen Richtungsänderungen, andererseits in Änderungen des Abstandes h , wobei ergänzend zu sagen ist, dass die letzteren von der jeweiligen Orientierung der Fadenachse zur Strömung (vom Winkel ϑ) abhängen werden.

Nun ist das Zusammenspiel der erzwungenen Orientierungsänderungen mit der *Brown'schen* Bewegung der Teilchenachse für den Fall von strömenden Suspensionen, welche starre Stäbchen enthalten, bereits durchgeführt worden¹⁾. Die nachstehenden Betrachtungen werden sich daher teilweise an jene Überlegungen anlehnen können.

Wir betrachten demgemäss die folgende Problemstellung: Wenn sich G Fäden (zu je N statistischen Fadenelementen) in einem Kubikzentimeter der Flüssigkeit befinden, so denken wir uns die Anfangspunkte aller dieser Fäden in den Nullpunkt eines x - z -Koordinatensystems gelegt. Die z -Richtung des Koordinatensystems falle wieder mit der Strömungsrichtung zusammen. Die Orientierung der Fadenmolekel in der Lösung sowie der Grad der Entknäuelung ist dann (vgl. Fig. 3) durch die x - und z -Koordinate des Endpunktes oder auch durch den Betrag des Vektors h und den Winkel ϑ gegeben. Die Orientierung und Entknäuelung der Fadenmolekeln in der strömenden Lösung ist offenbar quantitativ erfasst, wenn wir angeben können, wieviele Fadenendpunkte im stationären Zustande in einem Flächenelement $dx \cdot dz$ der Fig. 3 enthalten sein werden, wenn wir also sagen können, dass im Flächenelement $dx \cdot dz$

$$dG_{x, x+dx; z, z+dz} = \sigma(x, z) \cdot dx \cdot dz \quad (12)$$

Fadenendpunkte liegen werden. Die Funktion $\sigma(x, z)$ oder in Polarkoordinaten: $\sigma(h, \vartheta)$ ist die gesuchte Verteilungsfunktion der Fadenendpunkte in der strömenden Lösung.

Zu ihrer Bestimmung können wir folgendermassen vorgehen: Wir fragen darnach, wieviele Fadenmolekeln pro Zeiteinheit eine solche Änderung ihrer Richtung und des Betrages von h erfahren

¹⁾ l. c. I, ebenso *P. Boeder*, *Z. Physik* **75**, 258 (1932).

werden, dass der Zustandspunkt in das Flächenelement $dx \cdot dz$ hinein- bzw. aus dem Flächenelement $dx \cdot dz$ hinauswandert. Die Summe der hinein- und hinauswandernden Zustandspunkte muss dann im stationären Zustande gleich 0 sein. Durch die Begrenzungslinie 1 des in Fig. 3 angedeuteten Flächenelementes werden nun pro Zeiteinheit Zustandspunkte von Molekeln in das Flächenelement hineinwandern:

a) infolge Strömung. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Fadenendpunkte relativ zum Anfangspunkt durch die Flüssigkeitsströmung in die z-Richtung getrieben werden, ist gleich $q \cdot h \cdot \sin \vartheta$. Daher erhalten wir für die gesuchte Anzahl beispielsweise

$$\frac{dn_a}{dt} = \sigma(h, \vartheta) \cdot qh \cdot \sin \vartheta \cdot dx \quad (13a)$$

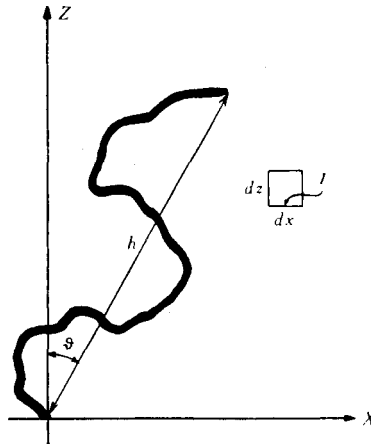


Fig. 3.

Durchspülte Fadenmolekel in strömender Lösung. Neben einer Änderung der Orientierung (Winkel ϑ) der Fadenachse finden Änderungen der Länge des Vektors h (Abstand vom Molekelanfangs- und endpunkt) statt.

b) infolge Diffusion. (Bestreben der Fadenendpunkte, durch Diffusion eine von x und z unabhängige, gleichmässige Verteilung der Fadenendpunkte herbeizuführen.) Diese Anzahl ist

$$\frac{dn_b}{dt} = - \frac{\delta \sigma}{\delta z} \cdot D \cdot dx \quad (13b)$$

c) infolge der durch Gleichung (7) (genauer durch Gl. (10)) gegebenen mechanischen Rückstellkraft \mathfrak{R} . Sie zieht die Molekelendpunkte, falls h zu gross wird, gegen den Nullpunkt des Koordinatensystems zurück. Diese Anzahl ist unter Berücksichtigung von (7) und (11 g) gleich

$$\frac{dn_c}{dt} = - \sigma(x, z) \cdot \mathfrak{R} \cos \vartheta \cdot \mu dx = - \sigma(x, z) \mathfrak{R} \cos \vartheta \frac{D}{kT} dx \quad (13c)$$

Die entsprechenden Ausdrücke haben wir für die übrigen Begrenzungs-elemente des Flächenelementes $dx \cdot dz$ (Fig. 3) zu schreiben und darauf die Summe gleich 0 zu setzen. Wir erhalten dann, falls wir für \mathfrak{R} den Wert (7) einsetzen, zur Bestimmung der Verteilungsfunktion (12), auf Polarkoordinaten (h , ϑ) umgeschrieben, die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \ln \sigma}{\partial h^2} + \frac{\partial \ln \sigma}{\partial h} \left[\frac{\partial \ln \sigma}{\partial h} + \frac{2h}{\frac{2}{3} NA^2} + \frac{1}{h} - 2\alpha h \sin^2 \vartheta \right] + \frac{1}{h^2} \frac{\partial^2 \ln \sigma}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \vartheta} \left[\frac{1}{h^2} \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \vartheta} + 4\alpha \sin^2 \vartheta \right] + \frac{4}{\frac{2}{3} NA^2} = 0 \quad (13)$$

Dabei ist zur Abkürzung

$$\alpha = \frac{q}{4D} = \frac{\lambda L}{16} \frac{\eta_0 q}{kT} = \frac{q}{4\mu kT} \approx \frac{3\pi}{32} \frac{q\eta_0}{kT} L \quad (14)$$

gesetzt.

Für die ruhende Flüssigkeit, d. h. für $q = 0$ und demgemäss für $\alpha = 0$ erhält man als Lösung von (13) die Verteilung

$$\sigma_0 = \frac{G}{\pi \frac{2}{3} NA^2} e^{-\frac{h^2}{\frac{2}{3} NA^2}} \quad (15)$$

Benützt man für \mathfrak{R} anstatt der Näherung (7) den genaueren Wert (10), so liefert die entsprechende Differentialgleichung für den Fall $q = 0$ die genauere Verteilungsfunktion

$$\sigma_0 = \text{const } e^{-\frac{h^2}{\frac{2}{3} NA^2} \left[1 + \frac{3}{10} \left(\frac{h}{NA} \right)^2 + \frac{33}{175} \left(\frac{h}{NA} \right)^4 + \frac{1939}{10500} \left(\frac{h}{NA} \right)^6 + \dots \right]} \quad (15a)$$

Aus (15) ergibt sich übrigens für den Fall einer ebenen Verteilung der Fadenendpunkte (Verteilung in der x - z -Ebene) der Mittelwert

$$\overline{h_0^2} = \frac{2}{3} NA^2 \quad (16)$$

Anstelle von (15) können wir deshalb auch schreiben:

$$\sigma_0 = \frac{G}{\pi h_0^2} \cdot e^{-\frac{h^2}{h_0^2}} \quad (15b)$$

Für die strömende Flüssigkeit (q nicht gleich 0, also auch α nicht gleich 0) lautet die Lösung der Differentialgleichung (13):

$$\sigma(h, \vartheta) = \frac{G}{\pi h_0^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + (\alpha h_0^2)^2}} \cdot e^{-\frac{h^2}{h_0^2} \left[1 - \alpha \frac{\overline{h_0^2}}{h_0^2} \frac{\sin 2\vartheta + \alpha \overline{h_0^2} \cos 2\vartheta}{1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2} \right]} \quad (17)$$

Auf Grund dieser Gleichung, welche wie gesagt eine exakte Lösung der Differentialgleichung (13) ist, sind wir in der Lage, jede Frage betreffend den Grad der Orientierung und den Grad der Entknäuelung von Fadenmolekeln in strömenden Lösungen zu beant-

worten, in den Grenzen natürlich, innerhalb deren wir das zugrunde gelegte Modell als zulässiges Nachbild der tatsächlichen Fadenmolekeln ansehen dürfen. Die Idealisierung besteht, um es zu wiederholen, darin, dass wir uns, was die Diffusionsfähigkeit der Fadenenden betrifft, je $\frac{1}{4}$ des Gesamfadens an den Endpunkten lokalisiert denken, während die Kraft, mit welcher sich diese Endpunkte anziehen, durch (7) gegeben ist.

Die für dieses Modell gewonnene Aussage (17) geht dahin, dass wir für ein beliebiges Strömungsgefälle q (beliebiger Wert von α , Definition Gleichung (14)) angeben können, dass unter den G pro cm^3 der Lösung enthaltenen Molekeln auf Grund von (17) genau die Anzahl

$$dG_{\vartheta, \vartheta+d\vartheta} = \sigma(h, \vartheta) \cdot h \, dh \, d\vartheta \quad (18)$$

$h, h+dh$

die Eigenschaft besitzt, dass die Fadenachse (Vektor h) mit der Strömungsrichtung einen Winkel einschliesst, welcher zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, während gleichzeitig der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt der Molekel zwischen h und $h + dh$ liegt.

Alle weiteren Aussagen sind aus (17) und (18) leicht abzuleiten.

Indem wir (18) hinsichtlich h integrieren (mit den Grenzen h gleich 0 bis unendlich), erhalten wir beispielsweise die Aussage, dass die Anzahl von Fäden, deren Achse mit der Strömungsrichtung einen Winkel, der zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, einschliesst, gleich ist

$$dG_{\vartheta, \vartheta+d\vartheta} = \varrho(\vartheta) d\vartheta \quad (19)$$

mit

$$\varrho(\vartheta) = \frac{G}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{1 + (\alpha h_0^2)^2}} \frac{1}{1 - \alpha h_0^2 \frac{\sin 2\vartheta + (\alpha h_0^2) \cos 2\vartheta}{1 + (\alpha h_0^2)^2}} \quad (19a)$$

Bei kleinem Strömungsgefälle, also kleinem Wert der Grösse α , hat diese Funktion ein Maximum bei $\vartheta = 45^\circ$; mit wachsendem α verschiebt sich das Maximum in der Richtung zu kleinerem ϑ . (Vgl. auch unten Fig. 4.)

Der Wert $\vartheta = \vartheta_{\max}$, welcher die Funktion $\varrho(\vartheta)$ zu einem Maximum macht, bestimmt sich nämlich auf Grund von (19a) zu

$$\text{tg } 2\vartheta_{\max} = \frac{1}{\alpha h_0^2} \quad (20)$$

Wenn also

$$\vartheta_{\max} = \frac{1}{2} \text{arc tg} \left(\frac{1}{\alpha h_0^2} \right) \quad (20a)$$

ist, wird die Funktion (19a) zu einem Maximum. Unter dieser Winkelstellung sind relativ die meisten Fadenachsen zur Strömungsrichtung orientiert.

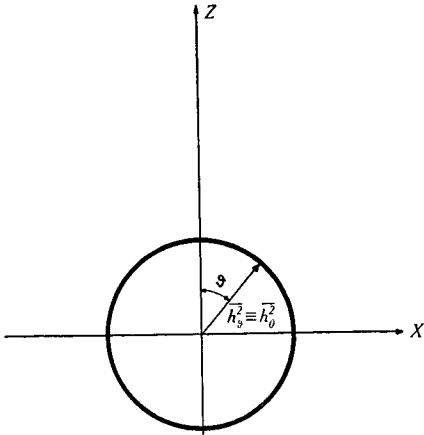


Fig. 4a.
 $\overline{h_0^2} = 0$

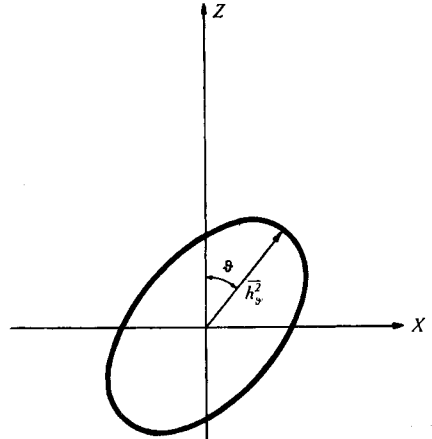


Fig. 4b.
 $\overline{h_0^2} = 1/4$

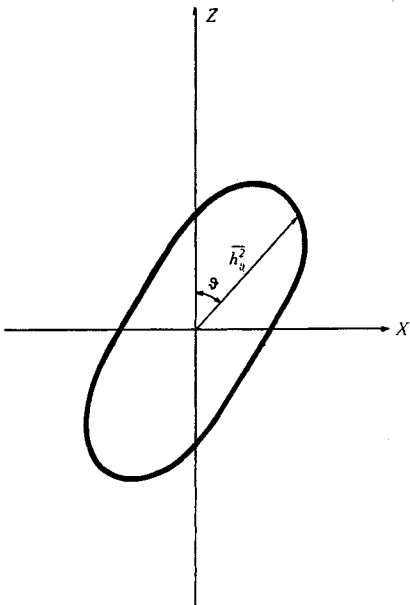


Fig. 4c.
 $\overline{h_0^2} = 1/2$

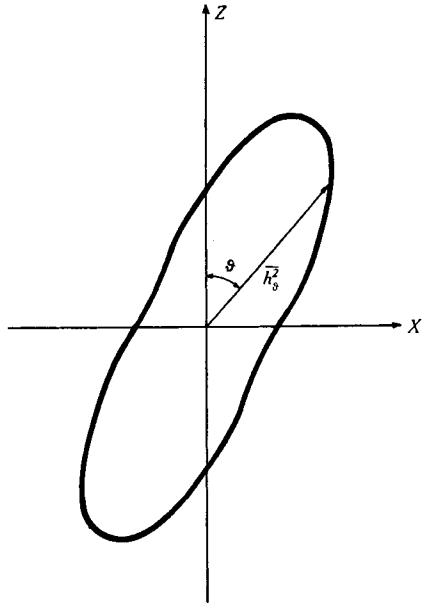


Fig. 4d.
 $\overline{h_0^2} = 3/4$

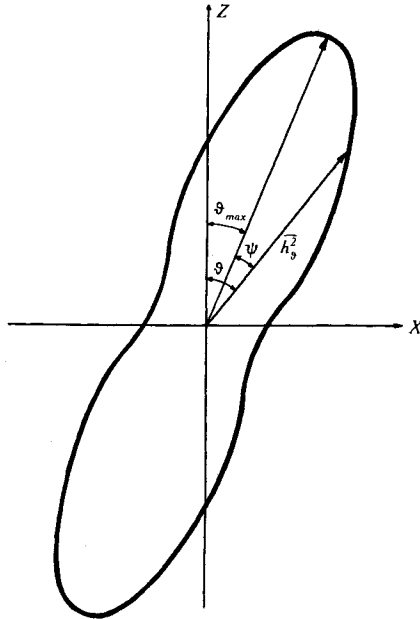


Fig. 4e.
 $\alpha \overline{h_0^2} = 1.$

Abhängigkeit des mittleren Abstandquadrates $\overline{h_\vartheta^2}$ von der Orientierung (Winkel ϑ) der Fadenachse für verschiedene Werte des Parameters $\alpha \overline{h_0^2}$ (nach Gl. 21).

Genau dieselben Bilder erhält man, wenn anstatt $\overline{h_\vartheta^2}$ die Werte von $\varrho(\vartheta)$ für dieselben Werte des Parameters $\alpha \overline{h_0^2}$ in Abhängigkeit von ϑ aufgetragen werden, d. h. die Relativhäufigkeit, mit der die Fadenachsen bei verschiedenen Winkelstellungen ϑ gefunden werden (nach Gl. 19a).

Auf Grund der Beziehungen (17) und (18) sind wir auch in der Lage, etwa bei konstant gehaltenem Werte von ϑ den Mittelwert $\overline{h_\vartheta}$ oder den Mittelwert $\overline{h_\vartheta^2}$ zu bestimmen. Die einfache Rechnung gibt das Ergebnis

$$\overline{h_\vartheta^2} = \frac{\overline{h_0^2}}{1 - (\alpha \overline{h_0^2}) \frac{\sin 2\vartheta + \alpha \overline{h_0^2} (\cos 2\vartheta)}{1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2}} \quad (21)$$

Für diejenigen Winkelstellungen, für die der Nenner (21) kleiner als 1 ist, ist $\overline{h_\vartheta^2} > \overline{h_0^2}$; für diese Winkelstellungen liegt also im Mittel eine Entknäuelung der Fadenmolekel vor; für die Winkelstellungen, für die der Nenner von (21) grösser als 1 ist, liegt umgekehrt eine Zusammenstauchung der Molekelfäden in Richtung der Fadenachse vor, indem dort $\overline{h_\vartheta^2} < \overline{h_0^2}$ ist. Diese Zusammenhänge sind in Fig. 4a,

b, c, d und e veranschaulicht und zwar für die Werte $\alpha \overline{h_0^2} = 0; 1/4; 1/2; 3/4$ und 1. Die Kurven geben direkt die Abhängigkeit des Betrages $\overline{h_\vartheta^2}$ in Abhängigkeit von dem jeweils betrachteten Orientierungswinkel ϑ .

Es ist erwähnenswert, dass die Funktion (21) hinsichtlich der Abhängigkeit von ϑ mit (19a) genau übereinstimmt. Das bedeutet, dass die Werte von ϑ , für welche eine maximale Entknäuelung der Molekelfäden getroffen wird, ebenfalls durch (20a) gegeben sind. Der Wert von ϑ , unter welchem wir die meisten Fadenachsen orientiert vorfinden, ist identisch mit dem Werte von ϑ , unter welchem die Fäden am stärksten entknäuel sind.

Den vom Nullpunkt nach den Kurvenpunkten der Fig. 4a bis 4e gezogenen Radiusvektoren können wir daher anstatt die Bedeutung $\overline{h_\vartheta^2}$, bis auf einen konstanten, von ϑ unabhängigen Faktor, auch die Bedeutung $\varrho(\vartheta)$ zumessen. Wir können also auch in der Länge jener Radiusvektoren einen Masstab für die Häufigkeit erblicken, mit welcher die Fadenachsen unter dem betreffenden Winkel zu finden sind.

Es lässt sich leicht zeigen, dass die Funktionen $\sigma(h, \vartheta)$ (Gleichung 17), $\varrho(\vartheta)$ (Gleichung 19a) und $\overline{h^2}(\vartheta)$ (Gleichung 21) symmetrisch sind, wenn man ϑ_{\max} als Bezugsachse wählt.

Beschreibt man nämlich die Orientierung der Fadenachse anstatt durch den Winkel ϑ , den diese mit der z-Richtung einschliesst, durch den Winkel $\psi = \vartheta - \vartheta_{\max}$, den die Fadenachse mit der Richtung von ϑ_{\max} einschliesst (vgl. Fig. 4e), so ergibt sich unter Berücksichtigung der Beziehung $\cotg 2 \vartheta_{\max} = \alpha \overline{h_0^2}$ (Gleichung 20) aus (17):

$$\sigma(h, \psi) = \frac{G}{\pi \overline{h_0^2}} \cdot \sin 2 \vartheta_{\max} e^{-\frac{h^2}{\overline{h_0^2}} [1 - \cos 2 \vartheta_{\max} \cos 2 \psi]} = \frac{G}{\pi \overline{h_0^2}} \frac{1}{\sqrt{1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2}} e^{-\frac{h^2}{\overline{h_0^2}} \left[1 - \frac{\alpha \overline{h_0^2} \cos 2 \psi}{\sqrt{1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2}} \right]} \quad (17a)$$

Aus (19a) erhält man analog

$$\varrho(\psi) = \frac{G}{2\pi} \frac{\sin 2 \vartheta_{\max}}{1 - \cos 2 \vartheta_{\max} \cos 2 \psi} = \frac{G}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\alpha \overline{h_0^2}}{\sqrt{1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2}} \cos 2 \psi} \quad (19b)$$

und für $\overline{h_\psi^2}$ aus (21):

$$\overline{h_\psi^2} = \frac{\overline{h_0^2}}{1 - \cos 2 \vartheta_{\max} \cos 2 \psi} = \frac{\overline{h_0^2}}{1 - \frac{\alpha \overline{h_0^2}}{\sqrt{1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2}} \cos 2 \psi} \quad (21a)$$

In allen diesen Gleichungen kommt die Abhängigkeit von der Orientierung (Winkel ψ) ausschliesslich durch das Auftreten der Funktion $\cos 2\psi$ zum Ausdruck. Aus der Tatsache, dass $\cos 2\psi = \cos(-2\psi)$ ist, folgt dann sofort die Gleichwertigkeit positiver und negativer ψ -Werte, d. h. die behauptete Symmetrie hinsichtlich ϑ_{\max} als Bezugsordinate.

Anschliessend an diese Feststellung sei bemerkt, dass Beziehungen, welche den Funktionen (19a) oder (19b) entsprechen, auch angegeben werden können für die Häufigkeit, mit der die Orientierungswinkel der Teilchenachsen bei Suspensionen von Stäbchen in strömenden Flüssigkeiten zu finden sind. Die Orientierung bei Stäbchensolen erweist sich im Gegensatz zu (19b) als nicht symmetrisch bezogen auf ϑ_{\max} .

Setzen wir den Wert (20a) in (21) ein, so finden wir das mittlere Abstandsquadrat zwischen Molekel-Anfangs- und -Endpunkt bei derjenigen Winkelstellung, bei welcher die maximale Entknäuelung vorliegt. Sein Betrag ist

$$\overline{h_{\vartheta_{\max}}^2} = \frac{\overline{h_0^2}}{1 - \frac{\alpha \overline{h_0^2}}{\sqrt{1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2}}} \quad (22)$$

Anstatt nach dem Mittelwert von h^2 bei festgehaltenem Winkel ϑ zu suchen, können wir auch nach dem Mittelwert von h^2 fragen, welcher sich ergibt, wenn wir nicht nur über die unter bestimmtem Winkel ϑ orientierten, sondern über sämtliche in der Lösung, also über teilweise ganz verschieden orientierte Molekeln mitteln.

Dieser Mittelwert wird

$$\overline{h_{\text{gesamt}}^2} = \overline{h_0^2} \left(1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2 \right) \quad (23)$$

Den Wert

$$\frac{\overline{h_{\text{gesamt}}^2}}{\overline{h_0^2}} = 1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2 \quad (23a)$$

können wir als Mass der mittleren Entknäuelung der Fadenmolekeln ansprechen. Wir sehen, dass $\overline{h_{\text{gesamt}}^2}$ immer grösser als $\overline{h_0^2}$ ist, dass also bei der Bildung des Mittelwertes von h^2 die Entknäuelung in gewissen Winkelbereichen stärker als die Stauchung des Fadens in andern Winkelbereichen zur Auswirkung kommt.

Es fällt dabei immerhin auf, dass gemäss (23a) eine Entknäuelung in der ersten Näherung nicht auftritt (Fehlen eines in α linearen Gliedes). Dieses bedeutet, dass bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten der Verlängerung des Vektors h , welche in einzelnen Winkelbereichen ϑ gemäss (21) getroffen wird, eine gleich grosse Verkürzung (Stauchung) des Vektors h in andern Winkelbereichen gegenübersteht. Erst bei höherem Strömungsgefälle (grössere Werte von α) überwiegt die Streckung über die Stauchung.

7. *Optische Eigenschaften von strömenden Lösungen mit teilweise entknäuelten Fadenmolekeln.*

Auf Grund der in Abschnitt 4 angegebenen Betrachtungen ist es nicht schwer, sowohl die Grösse als auch die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung anzugeben, weil von jeder Fadenmolekel, deren Fadenachse die Länge h besitzt, die optische Anisotropie gemäss Gleichung (9) bestimmt ist und weil andererseits die Anzahl von Fadenmolekeln, welche die Länge h und den Orientierungswinkel ϑ besitzen, durch die Beziehungen (17) und (18) gegeben ist.

a. Betrag der Strömungsdoppelbrechung.

Um auf Grund dieser Angaben den Betrag der Strömungsdoppelbrechung zu finden und quantitativ anzugeben, gehen wir in ähnlicher Weise, wie es l. c. IV geschehen ist, von den Polarisierbarkeiten zu den Brechungsindizes über. Das Ergebnis können wir in folgender Form festhalten:

Es ist der Unterschied $n_1 - n_2$ der beiden Hauptbrechungsindizes, welche wir in der Richtung ϑ_{\max} (Richtung grösster Entknäuelung und vorzugsweiser Orientierung der Fadenachsen) einerseits (n_1) und senkrecht dazu andererseits (n_2) beobachten, gleich

$$n_1 - n_2 = -\frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{4 \pi}{3} \cdot \frac{2}{5} G \alpha \overline{h_0^2} \sqrt{1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (24)$$

Dabei ist n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels, G wie schon erwähnt die Anzahl von Fäden (zu je N statistischen Gliedern) pro cm^3 Lösung,

$$\alpha = \frac{q}{4 D}; \overline{h_0^2} = 2/3 N A^2$$

das mittlere Längenquadrat jedes Gesamtfadens in ruhender Flüssigkeit; α_1 und α_2 sind die Polarisierbarkeiten des einzelnen statistischen Fadenelementes parallel und senkrecht zur Achse desselben.

In Gleichung (24) sind die durch die geometrische Form der Fadenelemente hervorgebrachten Effekte (Stäbchendoppelbrechung, Anisotropie des inneren Feldes) noch nicht berücksichtigt.

Berücksichtigt man diese Effekte in der Weise, dass man jedes einzelne statistische Fadenelement als langgestrecktes Ellipsoid je vom Volumen v und den Polarisierbarkeiten

$\alpha_1 = \frac{v(n_a^2 - 1)}{4 \pi}$ und $\alpha_2 = -\frac{v(n_b^2 - 1)}{4 \pi}$ betrachtet, wo n_a und n_b die Brechungsindizes der homogenen Substanz parallel und senkrecht zur Längsachse des (mikroskopisch zu denckenden) Ellipsoids bedeuten, so erhält man anstatt (24):

$$n_1 - n_2 = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{8 \pi}{15} G \alpha \overline{h_0^2} \sqrt{1 + (\alpha \overline{h_0^2})^2} \left[n_a^2 - n_b^2 + \frac{(n_b^2 - n_0^2)^2}{n_b^2 - n_0^2} \right] \frac{v}{4 \pi} \quad (24a)$$

Bekanntlich existieren in der Literatur zur Berücksichtigung des inneren Feldes eine Reihe von Ansätzen, welche verschiedene Zahlenfaktoren liefern, wobei es aber zur Zeit schwer ist, zwischen den einzelnen Möglichkeiten eine sichere Entscheidung zu treffen.

Wenn der mit der Anisotropie des innern Feldes zusammenhängende Zahlenfaktor geeignet eingesetzt ist, enthält die Gleichung (24) bzw. (24a) alles was wir über die Abhängigkeit des Betrages der Strömungsdoppelbrechung bei Lösungen völlig bespülter Fadenmolekeln werden aussagen können.

Tatsächlich ist die in (24) vorkommende Grösse α nach Gleichung (14) gleich

$$\alpha = \frac{q}{4D} = \frac{\lambda L}{16} \frac{q \eta_0}{kT} \approx \frac{3\pi}{32} \frac{\eta_0 q}{kT} L$$

Sie ist also von der Viskosität η_0 des Lösungsmittels, dem angewendeten Strömungsgefälle q und von der hydrodynamischen Länge L des Gesamfadens abhängig. Die ebenfalls in (24) vorkommende Grösse $\overline{h_0^2}$ ist nach Gleichung (16) gleich $2/3 NA^2$, hängt also ebenfalls vom Polymerisationsgrade ab. Damit und durch die Anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ des statistischen Fadenelementes ist die Abhängigkeit des Betrages der Doppelbrechung von den Strömungsbedingungen und den Molekeleigenschaften festgelegt, allerdings in einer Form, welche für den Vergleich mit der Erfahrung noch übersichtlicher gemacht werden kann.

Für eine erste Übersicht beschränken wir uns auf den Fall von kleinem Strömungsgefälle (kleine Werte von $\alpha \overline{h_0^2}$). In diesem Falle geht (24) über in

$$n_1 - n_2 = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{8\pi}{15} G \alpha \overline{h_0^2} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (24b)$$

wobei der Faktor $\alpha_1 - \alpha_2$, d. h. die Anisotropie des einzelnen statistischen Fadenelementes gegebenenfalls durch die Grösse

$$\left[n_a^2 - n_b^2 + \frac{(n_b^2 - n_0^2)^2}{n_b^2 + n_0^2} \right] \frac{v}{4\pi}$$

welche in (24a) vorkommt, zu ersetzen wäre, oder auch durch einen andern entsprechenden Ausdruck, welcher der Anisotropie des innern Feldes Rechnung trägt.

Wir befassen uns zuerst mit der in (24b) vorkommenden Grösse $\alpha \overline{h_0^2}$ und erhalten hierfür, wenn wir für α und für $\overline{h_0^2}$ die vorstehenden in Erinnerung gebrachten Werte gemäss (14) und (16) einsetzen:

$$\alpha \overline{h_0^2} = \frac{\lambda L}{16} \frac{q \eta_0}{kT} \frac{2}{3} NA^2 \quad (25)$$

Hierin ersetzen wir weiter die Anzahl N von statistischen Fadenelementen pro Fadenmolekel durch Z/s , wo Z den Polymerisationsgrad, s die Zahl von monomeren Resten pro statistisches Fadenelement bedeutet. Es ist dann

$$\alpha \overline{h_0^2} = \frac{\lambda L}{16} \frac{q \eta_0}{kT} \frac{2}{3} \frac{Z}{s} A^2 \quad (25a)$$

Für die weitere Auswertung ist es bequem, die hydrodynamische Länge L des Gesamtfadens aus Gleichung (11c) oder (11d) einzusetzen, also

$$L = Z \cdot j l \cos \frac{\beta}{2} \text{ oder } L = Z \cdot b$$

wo Z den Polymerisationsgrad, d. h. die Zahl der monomeren Reste pro Fadenmolekel, j die Anzahl Kettenglieder im einzelnen monomeren Rest, l deren mittlere Länge, $180 - \beta$ den mittleren Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Kettengliedern, b die hydrodynamische Länge des monomeren Restes bedeutet. Aus (25a) erhalten wir dann

$$\overline{\alpha h_0^2} = \frac{1}{24} \lambda \frac{q \eta_0}{kT} \frac{A^2}{s} b Z^2 \quad (25b)$$

oder

$$\overline{\alpha h_0^2} = \frac{1}{24} \lambda \frac{q \eta_0}{kT} \frac{A^2}{s} j l \cos \frac{\beta}{2} Z^2 \quad (25c)$$

und wenn wir für A^2/s den Wert aus (1) einsetzen:

$$\overline{\alpha h_0^2} = \frac{1}{24} \lambda \frac{q \eta_0}{kT} j^2 l^3 \cos \frac{\beta}{2} \cotg^2 \frac{\beta}{2} Z^2 \quad (25d)$$

Gleichzeitig sei darauf hingewiesen, dass in allen diesen Gleichungen der Faktor λ nach (11b) ungefähr gleich $3\pi/2$ gesetzt werden kann.

Wir setzen jetzt beispielsweise den Wert (25b) in (24b) ein; gleichzeitig setzen wir λ gleich $3\pi/2$ und schliesslich führen wir zur Vereinfachung des Vergleichs mit der Erfahrung anstelle von G (in 24b) (Anzahl von Fadenmolekeln pro cm^3 Lösung) die Konzentration des gelösten Stoffes c in Grundmol pro Liter ein, wobei offenbar gilt

$$G = \frac{c}{10^3} \frac{N_L}{Z} \quad (26)$$

($N_L = \text{Loschmidt'sche Zahl pro Mol}$, $Z = \text{Polymerisationsgrad}$)

Gleichzeitig dividieren wir (24b) beiderseits durch $q \eta_0 c$ und erhalten:

$$\left(\frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} \right)_{\text{limes } c \rightarrow 0; \eta_0 q = 0} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{\pi^2}{30} \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{kT} \frac{A^2}{s} b Z (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (27)$$

Die in (27) rechts stehende Grösse ist offenbar eine für die untersuchte Substanz von gegebenem Polymerisationsgrade Z in einem vorgegebenen Lösungsmittel charakteristische Grösse; in der Tat hängt ja die rechte Seite von (27) nicht mehr vom Strömungsgefälle und von der gewählten Konzentration, ebenso nicht von der Viskosität ab und hängt vom Lösungsmittel nur infolge des Einflusses des Brechungsindex des Einbettungsmediums ab. In Analogie zu der bei der Viskosität definierten Viskositätszahl werden wir daher die in (27) links stehende Grösse mit ν bezeichnen; also

$$\nu = \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} \quad (27a)$$

Wir werden sie als die Strömungsdoppelbrechungszahl ν be-
nennen.

Da (27) für den Fall kleiner Werte von α und damit für kleine
Werte von $\eta_0 q$ gilt (Gl. 14), ebenso für kleine Werte von c (damit die
Molekelfäden sich gegenseitig nicht stören), können wir die vor-
stehenden Umformungen des Ergebnisses (24) zusammenfassen in
der Aussage

$$\nu = \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} = K_\nu \cdot Z \quad (\text{im limes } c = 0; q \eta_0 = 0) \quad (28)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$K_\nu = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\pi^2}{30} \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{kT} \frac{A^2}{s} b \quad (29)$$

oder auch auf Grund von (1) und (11c, 11d):

$$K_\nu = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\pi^2}{30} \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{kT} j^2 l^3 \cos \frac{\beta}{2} \cot g^2 \frac{\beta}{2} \quad (29a)$$

Nach (29) oder (29a) ist die in (28) vorkommende Proportio-
nalitätskonstante K_ν , ausser vom Brechungsindex des Lösungsmittels
nur von Eigenschaften der Bausteine, welche eine Fadenmolekel
aufbauen, nicht aber von deren Zahl abhängig, für eine polymer-
homologe Reihe also konstant.

In Worten besagt daher die Beziehung (28):

Für durchspülte Fadenmolekeln einer polymerhomo-
logen Reihe ist die Strömungsdoppelbrechungszahl ν
direkt proportional dem Polymerisationsgrad Z ; die Pro-
portionalitätskonstante K_ν ist vom Brechungsindex des
Lösungsmittels abhängig, sonst aber für die polymer-
homologe Reihe spezifisch.

Die Prüfung des in den Beziehungen (28) und (29) niedergelegten
Ergebnisses wird sich nun beziehen können:

1. auf die Proportionalität von ν mit Z gemäss (28) und 2. auf den
Zahlenwert der Konstanten K_ν gemäss (29) oder (29a).

1. Proportionalität von ν mit Z . Die Tatsache, dass die
nach (28) geforderte Proportionalität von ν mit Z wirklich vorhanden
ist, ist aus Fig. 5 zu ersehen. Die Kurven zeigen die beobachteten
Werte von

$$\nu = \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} \quad (\text{Ordinate})$$

in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrade Z (Abszisse) für polymer-
homologe Polystyrole einerseits und Methylcellulose andererseits.
Die Angaben über Methylcellulose sind einer Arbeit von *Wissler*¹⁾
entnommen und zeigen die Proportionalität zwischen ν und Z in

¹⁾ A. *Wissler*, Diss. Bern 1941.

ausgezeichneter Weise (Kurve 2)¹⁾. Dies bedeutet offenbar, dass die Strömungsdoppelbrechungszahl ν nach Festlegung der Konstanten K_ν zur Bestimmung von Molekulargewichten verwendet werden kann in ähnlicher Weise, wie dies nach *Staudinger* mit der Viskositätszahl der Fall ist. Die Polystyrolkurve (Kurve 1) zeigt die von *Signer* und *Gross*²⁾ empirisch gefundenen ν -Werte ebenfalls in Abhängigkeit von dem (mit der Ultrazentrifuge ermittelten)³⁾ Polymerisationsgrade Z .

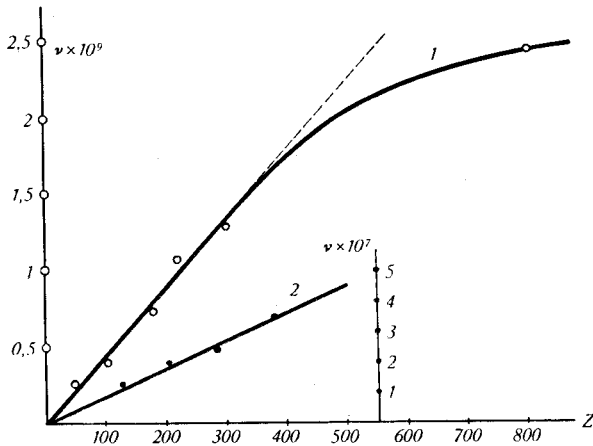


Fig. 5.

Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechungszahl $r = \frac{n_1 - n_2}{d \eta_0 c}$ vom Polymerisationsgrad Kurve 1 (Ordinate links) für Polystyrol. Kurve 2 (Ordinate rechts) für Methylcellulose.

Bei höheren Werten von Z tritt im Falle von Polystyrol (Kurve 1) ein deutlich schwächer als proportionaler Anstieg der Strömungsdoppelbrechung (ν) mit dem Polymerisationsgrade Z ein. Dies ist aber — genau wie bei der Viskositätszahl (vgl. unten) — durchaus zu erwarten: wir gelangen bei grossem Z ins Gebiet des undurchspülten Knäuels, für den wir einen schwächer als proportionalen Anstieg voraussehen müssen.

2. Zahlenwert der Konstanten K_ν nach (29) und (29a). Zur Berechnung von K_ν setzen wir in (29a) ein: als Wert von $\alpha_1 - \alpha_2$ (Differenz der Polarisierbarkeiten des statistischen Fadenelementes) den von *W. Kuhn* und *F. Grün* (l. c. IV) aus der Dehnungsdoppelbrechung von lösungsmittelfreiem Polystyrol, also auf ganz anderem Wege ermittelten Betrag von $\alpha_1 - \alpha_2 = -180 \times 10^{-25}$; für l (Länge eines Kettengliedes) den Wert $1,55 \times 10^{-8}$ cm (C—C-Abstand), für j

¹⁾ Die Gesetzmässigkeit ist umso mehr hervorzuheben als sie den Autoren der Messungen selbst entgangen ist.

²⁾ *R. Signer* und *H. Gross*, Z. physikal. Ch. [A] **165**, 161 (1933).

³⁾ *R. Signer* und *H. Gross*, Helv. **17**, 59 (1934).

(Zahl der Kettenglieder im monomeren Rest) den Wert 2, und für β (Abweichung des Valenzwinkels von 180°) den Wert 70° . K_1 wird dann (nach 29a) gleich 4×10^{-12} . Angewendet auf ein Polystyrol vom Polymerisationsgrade $Z = 300$ ($M = 30000$) wird dann durch Einsetzen in (28):

$$v_{\text{ber}} = 12 \times 10^{-10} \quad (30)$$

während der für dieses Polystyrol von *Signer* und *Gross* gemessene v -Wert gleich ist

$$v_{\text{beob}} = 12,8 \times 10^{-10} \quad (30a)$$

Der Vergleich von (30) und (30a) zeigt eine Übereinstimmung, welche sogar weit besser ist, als in Anbetracht der benützten Näherungen und der idealisierten Modellvorstellungen erwartet werden darf und deren Genauigkeit daher zu einem Teil als zufällig zu bezeichnen ist¹⁾.

Tabelle 1 enthält die von *Signer* und *Gross* für eine Reihe weiterer Polystyrole gemessene Strömungsdoppelbrechungszahl

$$v = \frac{n_1 - n_2}{q\eta_0 c} \quad (\text{Kolonne 3})$$

und daneben (in Kolonne 4) die aus (28) und (29a) berechneten v -Werte. Die letzte Kolonne enthält die Quotienten $v_{\text{beob}}/v_{\text{ber}}$. Sie liegen alle nahe bei 1 und zeigen damit in derselben Weise wie Fig. 5 und wie der Vergleich von (30) und (30a) die Übereinstimmung der Beziehungen (28) und (29) mit der Erfahrung.

Tabelle 1.

$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$	Z	$v_{\text{beob}} \times 10^{10}$	$v_{\text{ber}} \times 10^{10}$ nach Formel (28) und (29a)	$\frac{v_{\text{beob}}}{v_{\text{ber}}}$
0,6	52	2,5	2,1	1,2
1,0	110	3,9	4,1	1,0
1,6	180	7,2	7,1	1,0
2,2	220	10,9	8,6	1,3
2,7	300	12,8	12	1,1
5,6	800	24,4	33	0,7

Für die höchsten Homologen der in Tabelle 1 beschriebenen Polystyrole dürfte wie schon erwähnt das Vorliegen völlig bespülter Fäden schon fraglich sein.

¹⁾ Tatsächlich werden wir unten (Abschnitt 10a) sehen, dass die (negative) Eigendoppelbrechung des Polystyrols gerade im Lösungsmittel Cyclohexanon weitgehend durch die (stets positive) Stäbchendoppelbrechung kompensiert wird. Wir haben daher für $\alpha_1 - \alpha_2$ einen zu hohen Wert eingesetzt. Dieser Fehler hob sich weg, indem auch der Raumerfüllungseffekt, welcher sich auf den Winkel β auswirken würde, nicht berücksichtigt wurde.

b) Vergleich mit dem Betrage der Strömungsdoppelbrechung bei Stäbchensolen.

Um die Ergebnisse, die wir bei Zugrundelegung von durchspülten, geknäuelten Fadenmolekeln erhalten haben, mit den Doppelbrechungswerten zu vergleichen, die wir erwarten müssten, wenn die Fadenmolekeln in Lösungen aus starren Stäben bestehen würden, seien die nachstehenden Bemerkungen angefügt:

Nach der bereits mehrmals zitierten Arbeit von *W. Kuhn* (l. c. I) ist die Doppelbrechung $n_1 - n_2$ einer Lösung, welche pro Kubikzentimeter G starre Stäbchen von der Länge L enthält, gleich

$$n_1 - n_2 = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \cdot \frac{4 \pi}{3} \cdot \frac{\pi}{64} G \frac{q \eta_0}{kT} (\delta_1 - \delta_2) L^3. \quad (31)$$

η_0 ist wieder die Viskosität, n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels, q das Strömungsgefälle; $\delta_1 - \delta_2$ ist die Anisotropie der Polarisierbarkeiten des einzelnen Stäbchens. Sie ist, wenn es sich um ein gerades Stäbchen handelt, gleich $Z (\beta_1 - \beta_2)$ zu setzen, wenn $\beta_1 - \beta_2$ die Anisotropie der Grundmolekel ist. Im Falle von Styrol wäre schätzungsweise: $\beta_1 - \beta_2 = -50 \times 10^{-25}$. Im übrigen setzen wir in (31) die Werte von G aus Gleichung (26) und L aus (11c) ein, dividieren beiderseits durch $\eta_0 q c$ und erhalten

$$\frac{n_1 - n_2}{\eta_0 q c} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \cdot \frac{\pi^2}{48} \cdot \frac{N_L}{10^3} \cdot \frac{1}{kT} (\beta_1 - \beta_2) Z^3 j^3 \cos^3 \frac{\beta}{2} \quad (31a)$$

Das wäre eine Strömungsdoppelbrechungszahl

$$v_{\text{Stab}} = K'_{v, \text{Stab}} \cdot Z^3 \quad (31b)$$

mit

$$K'_{v, \text{Stab}} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \cdot \frac{\pi^2}{48} \cdot \frac{N_L}{10^3} \cdot \frac{1}{kT} j^3 (\beta_1 - \beta_2) \cos^3 \frac{\beta}{2} \quad (31c)$$

Bei Stäbchensolen müssten also die Strömungsdoppelbrechungszahlen

$$v = \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c}$$

proportional der dritten Potenz des Polymerisationsgrades Z ansteigen, mit einer Proportionalitätskonstanten $K'_{v, \text{Stab}}$, welche sich bei- läufig bemerkt für die meisten in Frage kommenden Valenzwinkel ($180 - \beta$) von den Werten $K_{v, \text{Knäuel}}$, (Gl. 29a) nur wenig unterscheidet.

Für das vorhin betrachtete Beispiel eines Polystyrols vom Polymerisationsgrade 300 folgt daraus sofort, dass man bei Annahme starrer Stäbchen und sofern man $K'_{v, \text{Stab}}$, von (31 c) ungefähr gleich $K_{v, \text{Knäuel}}$, von (29a) setzt, Strömungsdoppelbrechungszahlen erwarten müsste, welche um einen Faktor 300², also rund um einen Faktor 10⁵ grösser als die nach Tabelle 1 beobachteten Werte sind. Es dürfte nicht möglich sein, eine solche Diskrepanz durch plausible Abänderung der numerischen Konstanten in (31 c) zu beseitigen.

Ausser dem Betrag der bei einem bestimmten Polymerisationsgrade beobachteten Strömungsdoppelbrechung ist natürlich auch der Umstand wichtig, dass ν_{beob} den für durchspülte Knäuel charakteristischen Anstieg proportional Z und nicht den für Stäbchen charakteristischen Anstieg proportional Z^3 aufweist. Er spricht ebenfalls gegen die Annahme, dass Polystyrol in Gestalt von gestreckten starren Stäbchen in der Lösung vorliegt.

c) Orientierung der Strömungsdoppelbrechung bei Lösungen völlig gespülter Fäden.

Die Richtung maximaler (bzw. minimaler) Brechung ist durch die Beziehung (20) gegeben.

Sie lautet:

$$\operatorname{tg} 2 \vartheta_{\max} = \frac{1}{\alpha \bar{h}_0^2} \quad (20)$$

Dabei ist die Abhängigkeit der Grösse $\alpha \bar{h}_0^2$ vom Strömungsgefälle q , von der Viskosität η_0 des Lösungsmittels und von den die Fadenmolekel kennzeichnenden Parametern durch die Beziehungen (25) bis (25d) bereits beschrieben worden. Wir ersehen daraus sofort, dass für schwaches Strömungsgefälle q und damit für kleine Werte von α der Wert von $\operatorname{tg} 2 \vartheta_{\max} = \infty$ und somit $2 \vartheta_{\max} = \pi/2$, oder $\vartheta_{\max} = \pi/4$ wird. Bei schwachem Strömungsgefälle liegt also die Doppelbrechung unter 45° zur Strömungsrichtung und sie wird bei stärkerem Strömungsgefälle mehr und mehr parallel zur Strömungsrichtung orientiert.

Im übrigen fällt die Richtung von ϑ_{\max} mit der Richtung zusammen, in welcher die meisten Fadenachsen orientiert sind und diese mit der Richtung, in welcher die Achsen am stärksten entknäueln sind (siehe Gl. 19a und 21, sowie das dort Gesagte).

Für die weitere Diskussion des Orientierungswinkels wollen wir einerseits von den Ausdrücken (25—25d) für $\alpha \bar{h}_0^2$ Gebrauch machen, andererseits die Orientierung der Doppelbrechung anstatt durch den Winkel ϑ_{\max} durch

$$\omega = \frac{\pi}{4} - \vartheta_{\max} \quad (32)$$

messen.

Wir haben soeben gesehen, dass bei sehr kleinem Strömungsgefälle $\vartheta_{\max} = \pi/4$ wird und der Übergang zu (32) bedeutet also: wir betrachten als Mass der Orientierung bei gesteigerter Strömungsgeschwindigkeit q den Winkel, den die Doppelbrechung dann einnimmt, gegenüber dem Winkel $\pi/4$, welcher im limes $q = 0$ beobachtet wird, oder auch: es ist ω der Winkel, den die Strömungsdoppelbrechung mit der 45° -Richtung bildet. (Fig. 6.)

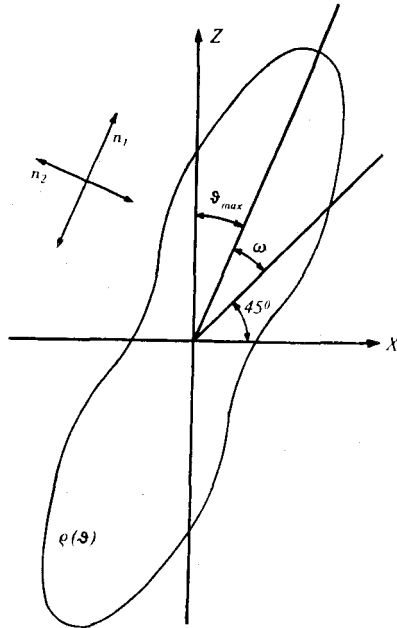


Fig. 6.

Die Orientierung bei gesteigertem Strömungsgefälle q wird gemessen durch Angabe des Winkels ω , den die Strömungsdoppelbrechung mit der 45° -Richtung bildet.

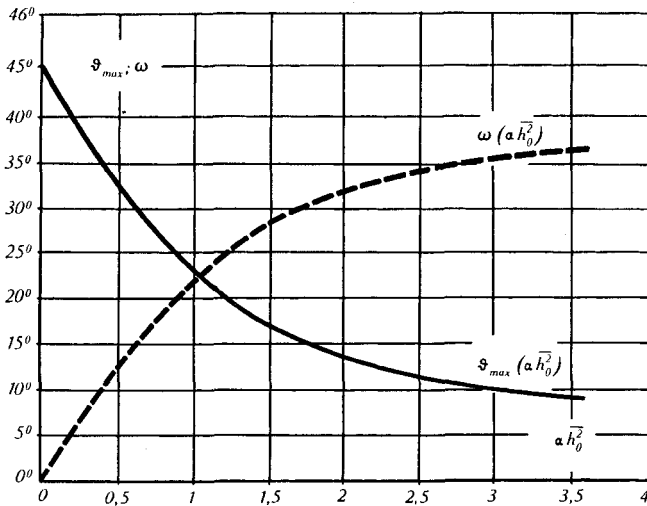


Fig. 7.

Abhängigkeit der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung von αh_0^2 (α ist proportional dem Strömungsgefälle). φ_{\max} ist der Winkel zwischen Strömungsdoppelbrechung und Strömungsrichtung; $\omega = \frac{\pi}{4} - \varphi_{\max}$ = Winkel zwischen Strömungsdoppelbrechung und 45° -Richtung (siehe Fig. 6).

Auf Grund von (20) und der Definition (32) erhalten wir sofort:

$$\operatorname{tg} 2 \omega = \operatorname{ctg} \left(\frac{\pi}{2} - 2 \omega \right) = \operatorname{ctg} 2 \vartheta_{\max} = \frac{1}{\operatorname{tg} 2 \vartheta_{\max}} = \alpha \overline{h_0^2} \quad (32a)$$

Die Winkel

$$\vartheta_{\max} = \frac{1}{2} \cdot \operatorname{arctg} \frac{1}{\alpha \overline{h_0^2}}$$

bzw.

$$\omega = \frac{\pi}{4} - \vartheta_{\max} = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \alpha \overline{h_0^2} \quad (32b)$$

sind in Abhängigkeit von $\alpha \overline{h_0^2}$ in Fig. 7 für beliebige Werte des Argumentes $\alpha \overline{h_0^2}$ graphisch dargestellt. Wir werden auf den Verlauf dieser Kurven weiter unten zurückkommen.

Für kleine Winkel ω , also für relativ kleines Strömungsgefälle, können wir $\operatorname{tg} 2 \omega$ durch das Argument, also durch 2ω (ausgedrückt in Bogenmass) ersetzen. Wir erhalten so:

$$\omega = \frac{\alpha \overline{h_0^2}}{2} \quad (\text{im limes } \eta_0 q = 0) \quad (32b)$$

Indem wir hierin α aus (14) einsetzen, oder auch indem wir die Werte von $\alpha \overline{h_0^2}$ aus (25) bis (25d) einsetzen und beiderseits durch $q \eta_0$ teilen, erhalten wir offenbar:

$$\left(\frac{\omega}{q \eta_0} \right)_{\text{limes } q \eta_0 = 0} = \frac{\lambda}{32} \frac{L \overline{h_0^2}}{kT} \simeq \frac{3 \pi}{64} \frac{L \overline{h_0^2}}{kT} \quad (33)$$

bzw.

$$\left(\frac{\omega}{q \eta_0} \right)_{\text{limes } q \eta_0 = 0} = \frac{\lambda}{48} \frac{1}{kT} \frac{A^2}{s} b Z^2 \simeq \frac{\pi}{32} \frac{1}{kT} \frac{A^2}{s} b Z^2 \quad (33a)$$

oder

$$\left(\frac{\omega}{q \eta_0} \right)_{\text{limes } q \eta_0 = 0} = \frac{\lambda}{48} \frac{1}{kT} l^3 j^2 \cos \frac{\beta}{2} \operatorname{cotg}^2 \frac{\beta}{2} Z^2 \simeq \frac{\pi}{32} \frac{l^3 j^2}{kT} \cdot Z^2 \cos \frac{\beta}{2} \operatorname{cotg}^2 \frac{\beta}{2} \quad (33b)$$

Die rechte Seite der Gleichungen (33) ist proportional Z^2 , wobei die Proportionalitätskonstante ähnlich wie bei Gleichung (28) nur von den Eigenschaften der Bausteine, aber nicht von deren Zahl abhängt und somit für eine polymerhomologe Reihe konstant ist. Wir schreiben daher an Stelle von (33a und b):

$$\left(\frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\text{limes } q \eta_0 = 0} = K_\omega \cdot Z^2 \quad (34)$$

mit

$$K_\omega = \frac{\lambda}{48} \frac{A^2 b}{s \cdot kT} \simeq \frac{\pi}{32} \frac{A^2 b}{s kT} \quad (34a)$$

bzw.

$$K_\omega = \frac{\lambda}{48} \frac{l^3 j^2}{kT} \cos \frac{\beta}{2} \operatorname{cotg}^2 \frac{\beta}{2} \simeq \frac{\pi}{32} \frac{l^3 j^2}{kT} \cos \frac{\beta}{2} \operatorname{cotg}^2 \frac{\beta}{2} \quad (34b)$$

Den Ausdruck

$$\left(\frac{\omega}{q \eta_0} \right)_{\text{limes } q \eta_0 = 0; c = 0}$$

also den Wert des Orientierungswinkels ω geteilt durch $\eta_0 q$ in der Grenze von kleinem Strömungsgefälle q (und grosser Verdünnung) wollen wir in Analogie zu der Grösse ν in (28) die Orientierungszahl nennen. Die Gleichungen (34) sagen dann aus: für durchspülte Fadenmolekeln einer polymerhomologen Reihe ist die Orientierungszahl proportional dem Quadrat des Polymerisationsgrades Z .

Eine Möglichkeit, diese Aussage zu prüfen, bieten die bereits erwähnten von *A. Wissler*¹⁾ an polymerhomologen Methylcellulosen gemachten Untersuchungen. Das Ergebnis ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Die erste Kolonne gibt den für die einzelnen Präparate mit Hilfe der Ultrazentrifuge ermittelten Wert des Polymerisationsgrades Z , die zweite den beobachteten Wert von

$$\left(\frac{\omega}{\eta_0 q}\right)_{\text{limes } \eta_0 q = 0; c = 0}^2)$$

In der dritten Kolonne finden sich die Werte

$$\frac{1}{Z^2} \frac{\omega}{\eta_0 q} = K_\omega,$$

für jedes Präparat berechnet aus den in Kolonne 1 und 2 angegebenen Zahlenwerten. Man sieht, dass die so berechneten Zahlenwerte von K_ω tatsächlich für polymerhomologe Reihen konstant sind, während die in der vierten Kolonne enthaltenen Werte

$$\frac{1}{Z^3} \frac{\omega}{\eta_0 q} = K'_\omega$$

welche für den Fall des Vorliegens gerader starrer Stäbchen konstant sein müssten (vgl. unten, Abschnitt e, Gl. 39 und 40), mit steigendem Z abnehmen.

¹⁾ *A. Wissler*, Diss. Bern 1941.

²⁾ Unter experimentellen Verhältnissen hat man stets Lösungen endlicher Verdünnung vor sich, so dass deren Viskosität η von der Viskosität η_0 des reinen Lösungsmittels verschieden ist. Dabei hat sich erfahrungsgemäss gezeigt (siehe z. B. *Wissler*, l. c.), dass bei genügender Verdünnung der Quotient

$$\left(\frac{\omega}{\eta q}\right)_{\text{limes } \eta q = 0}$$

von der Konzentration der Lösung unabhängig ist. Es besteht also die Beziehung

$$\left(\frac{\omega}{\eta q}\right)_{\text{limes } \eta q = 0} \approx \left(\frac{\omega}{\eta_0 q}\right)_{\text{limes } \eta_0 q = 0; c = 0},$$

die eine einfache Ermittlung der Orientierungszahl ermöglicht. Mit einer ganz analogen Extrapolationsformel findet man die Strömungsdoppelbrechungszahl. Es ist bei genügender Verdünnung

$$\left(\frac{n_1 - n_2}{\eta q c}\right)_{\text{lim } \eta q = 0} \approx \left(\frac{n_1 - n_2}{\eta_0 q c}\right)_{\text{lim } \eta_0 q = 0; c = 0}$$

Diese Regelmässigkeiten bedeuten nichts anderes, als dass sich die Wirkung der Nachbarmolekeln auf eine herausgegriffene Molekel in erster Näherung lediglich durch die auch makroskopisch festzustellende Erhöhung der Viskosität des Einbettungsmediums bemerkbar macht.

Tabelle 2.

Z	$\left(\frac{\omega}{\eta_0 q}\right)_{\text{limes } \eta_0 q = 0; c = 0}$	$K_\omega = \frac{1}{Z^2} \frac{\omega}{\eta_0 q}$	$K'_\omega = \frac{1}{Z^3} \cdot \frac{\omega}{\eta_0 q}$
129	$1,4 \times 10^{-4}$	$0,84 \times 10^{-8}$	$6,5 \times 10^{-11}$
284	$5,7 \times 10^{-4}$	$0,71 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-11}$
379	$10,5 \times 10^{-4}$	$0,73 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-11}$

Ähnlich wie bei (28) ist es offenbar möglich, die Beziehung (34) und damit den Winkel ω der Strömungsdoppelbrechung nach Festlegung der Konstanten K_ω zur Molekulargewichtsbestimmung zu verwenden.

Nach (34b) muss es weiter möglich sein, die Konstante K_ω aus den die monomeren Reste kennzeichnenden Konstanten l, j, β zu berechnen.

Eine besondere Unsicherheit bildet dabei die Berücksichtigung der Raumerfüllung der Kettenglieder, welche diejenigen Molekelkonstellationen von der Verwirklichung ausschliesst, bei welchen verschiedene Kettenglieder denselben Raum beanspruchen würden. In ihren Auswirkungen läuft die Raumerfüllung auf eine Erniedrigung der effektiven β -Werte (Abweichung des Valenzwinkels von 180°), also auf eine Streckung der Molekel, einen sperrigen Bau, eine losere Knäuelung hinaus, ein Effekt, dessen Grösse aber schwer abzuschätzen ist. Es zeigt sich nun, dass die Analyse der Erscheinungen der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität eine Möglichkeit gibt, diese Grössen (Knäuelungsgrad der Molekel) aus den Versuchsdaten selbst zu entnehmen.

Wir ziehen es daher vor, aus der Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q$ zunächst mit Hilfe von (33) die Grösse $L \bar{h}_0^2$ zu bestimmen und an diesen Zahlenwert die weiteren Diskussionen anzuschliessen. Dabei wird sich zeigen, dass wir dazu geführt werden, die bisherige Willkür in der Aufteilung des aus Z monomeren Resten bestehenden Fadens in $Z/s = N$ statistische Fadenelemente (vgl. oben, § 4) zum Teil aufzuheben. Es wird möglich sein, der Zahl s (Zahl der monomeren Reste im einzelnen statistischen Fadenelement) einen Vorzugswert s_m und damit der Zahl N einen Vorzugswert $N_m = Z/s_m$ zu geben und dadurch die wichtigsten Fadeneigenschaften besonders einfach zu beschreiben.

d) Einführung von Vorzugswerten für Grösse und Abmessung der statistischen Fadenelemente.

Wir betrachten als Beispiel die zweite der in Tabelle 2 angeführten Methylcellulosen (Polymerisationsgrad $Z = 284$). Wir setzen den für diese Substanz beobachteten Wert der Orientierungszahl

$$\frac{\omega}{\eta_0 q} = 5,7 \times 10^{-4}$$

in (33) ein und erhalten

$$L \bar{h}_0^2 = 1,6 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \quad (35)$$

Dabei ist L die hydrodynamische Länge des Gesamtfadens (siehe Gl. 11c, 11d), $\overline{h_0^2}$ das mittlere Abstandsquadrat von Fadenanfangs- und -endpunkt in der ruhenden Lösung (Gl. 16). Von diesen beiden Grössen können wir aber, wenn Z bekannt ist, die eine, nämlich L , als gegeben betrachten: Nach *Röntgen*-Untersuchungen beträgt die lineare Abmessung eines Glucoserestes in der Fadenrichtung (also bereits unter Einbeziehung der Valenzwinkel innerhalb des Restes und bei dessen Verknüpfung mit den Nachbarn) etwa $b = 5,15 \times 10^{-8}$ cm. Sie ist nach dem, was im Anschluss an (11c) und (11d) gesagt wurde, sachlich mit der hydrodynamischen Länge des monomeren Restes identisch und damit ist auch die hydrodynamische Länge L der Gesamtmolekel (sie ist gleich $b \cdot Z$) festgelegt, in unserem Falle zu

$$L = 284 \times 5,15 \times 10^{-8} = 1,46 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad (35a)$$

Mit (35) zusammen folgt dann sofort:

$$\overline{h_0^2} = 11 \times 10^{-12} \text{ cm}^2; \quad \sqrt{\overline{h_0^2}} = 3,3 \times 10^{-6} \text{ cm} \quad (35b)$$

und

$$\frac{L}{\sqrt{\overline{h_0^2}}} = 4,4 \quad (35c)$$

In dem betrachteten Beispiel (Methylcellulose mit $Z = 284$) ist also der mittlere Abstand zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt etwa 4 bis 5 mal kleiner als die Länge L der gestreckten Zickzackkette. Damit ist aber eine konkrete Aussage gewonnen, welche eine weitere Präzisierung der statistischen Behandlung des Fadenknäuels bzw. eine Präzisierung der Modellbetrachtungen ermöglicht.

Haben wir eine Fadenmolekel, welche aus N einfachen statistischen Fadenelementen von der Gliedlänge A besteht, so ist deren Gesamtlänge gleich

$$L = N \cdot A \quad (36)$$

Nun wissen wir weiter (Gl. 16), dass für das ebene Modell gilt

$$\overline{h_0^2} = \frac{2}{3} N A^2 \quad (36a)$$

Infolgedessen ist dann

$$\frac{L^2}{\overline{h_0^2}} = \frac{3}{2} N$$

oder

$$\frac{L}{\sqrt{\overline{h_0^2}}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{N} = Q \quad (36b)$$

Die Grösse $L/\sqrt{\overline{h_0^2}}$ in (35c) bzw. in (36b) können wir als den Knäuelungsgrad Q bezeichnen.

Nun sehen wir, dass diese Grösse (der Knäuelungsgrad) in unserem Beispiel aus Orientierungszahl und hydrodynamischer Länge L berechnet werden konnte und wir sehen, dass uns die Kennt-

nis von Q andererseits nach (36b) eine Bestimmung von N gestattet. Damit ist dann nach (36) auch die Gliedlänge A festgelegt, sofern wir verlangen, dass das Modell dieselbe hydrodynamische Länge L wie die vorgelegte Molekel besitzen soll.

Mit etwas andern Worten ausgedrückt heisst dies:

Wenn uns von einer Fadenmolekel die hydrodynamische Länge L und der Knäuelungsgrad $L/\sqrt{\overline{h_0^2}}$ gegeben ist, so sind wir in der Lage, dieser Fadenmolekel ein Modell an die Seite zu stellen, welches aus statistischen unabhängigen Fadenelementen besteht und dessen Gesamtlänge L und Knäuelungsgrad Q mit dem gegebenen Vorbild übereinstimmt. Das Modell, welches diese Bedingungen erfüllt, besitzt neben der hydrodynamischen Länge L und dem Knäuelungsgrad Q eine genau bestimmte Kettengliederzahl N , welche wir als Vorzugswert N_m bezeichnen wollen, und eine ebenso festgelegte Gliedlänge, welche wir als Vorzugswert A_m bezeichnen wollen. Es wird also gelten

$$L = N_m A_m \quad (36a)$$

$$N_m = \frac{2}{3} Q^2 = \frac{2}{3} \frac{L^2}{\overline{h_0^2}} \quad (37)$$

$$A_m = \frac{L}{N_m} = \frac{3}{2} \frac{L}{Q^2} = \frac{3}{2} \frac{\overline{h_0^2}}{L} \quad (37a)$$

Besteht die Fadenmolekel aus Z monomeren Resten, so ist diesen Beziehungen noch beizufügen:

$$s_m = \frac{Z}{N_m} \quad (37b)$$

wo s_m die Zahl der im einzelnen statistischen Fadenelement enthaltenen monomeren Reste ist.

Im vorliegenden Beispiel ist L bestimmt worden aus $L = Z \cdot b$ (Gl. 11d; wobei Z = Polymerisationsgrad, b = hydrodynamische Länge des monomeren Restes ist, die letztere aus *Röntgen*-Daten bestimmbar), ferner ist $\overline{h_0^2} L$ auf Grund von (33) mit der Orientierungszahl verknüpft:

$$\overline{h_0^2} L = \left(\frac{\omega}{\eta_0 q} \right) \frac{64}{3 \pi} kT \quad (37c)$$

oder auch

$$Q^2 = \frac{L^2}{\overline{h_0^2}} = \left(\frac{q \eta_0}{\omega} \right) \frac{3 \pi}{64} \frac{Z^3 b^3}{kT} \quad (37d)$$

In unserem Beispiel, bei der Methylcellulose mit $Z = 284$, hatten wir nach (35c) einen Knäuelungsgrad

$$Q = \frac{L}{\sqrt{\overline{h_0^2}}} = 4,4$$

gefunden; er entspricht, in (37) eingesetzt, einem Vorzugswert

$$N_m = 13$$

einem zugehörigen

$$A_m = 113 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

und einem

$$s_m = 22$$

Dies heisst: die Molekeln der betrachteten Methylcellulose lassen sich, was ihren Knäuelungsgrad und ihr hydrodynamisches Verhalten, insbesondere die Orientierbarkeit bei der Strömungsdoppelbrechung betrifft, annähernd beschreiben durch eine Kette von 13 gegeneinander völlig freidrehbaren Gliedern, von denen jedes aus je etwa 22 Glucoseresen besteht und eine Länge von etwa 113×10^{-8} cm besitzt. Die Übereinstimmung zwischen den wirklichen Molekeln und dem beschriebenen Modell besteht insbesondere darin, dass in beiden Fällen die Länge L bei maximaler Streckung dieselbe ist und dass in der ruhenden Lösung der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt der Molekel in beiden Fällen 4,4 mal kleiner als die gesamte Länge L ist.

Würde man anstatt des Vorzugswertes s_m von (37b) einen andern beliebigen Wert für s wählen, so würde man ein $Z/s = N$ -gliedriges Ersatzmodell für die Fadenmolekel herstellen (wobei N nicht gleich N_m wäre). Auch in diesem Falle könnten wir dadurch, dass wir den s -gliedrigen Fadenelementen geeignete A -Werte zuordnen, das Ergebnis erreichen, dass \bar{h}_0^2 den richtigen Wert bekommt und es würde auch hier \bar{h}_0^2 in der polymerhomologen Reihe proportional Z ansteigen (siehe l. c. II), nur würde die hydrodynamische Gesamtlänge AZ/s für das Ersatzmodell im allgemeinen nicht mit der hydrodynamischen Länge L der Versuchssubstanz übereinstimmen. Es müssten dann bei hydrodynamischen Betrachtungen Korrekturen angebracht werden. Solche sind überflüssig, wenn für s , A und N die Vorzugswerte (37) bis (37b) eingesetzt werden.

Es verdient weiter bemerkt zu werden, dass die Einführung der Vorzugswerte (37) bis (37b) erst bei denjenigen bespülten Fadenmolekeln sinnvoll wird, bei denen die hydrodynamische Länge L modellmässig klar und grundsätzlich feststellbar ist. Ebenso gibt erst die Existenz eines feststellbaren L -Wertes neben dem mittleren Abstandsquadrat \bar{h}_0^2 dem Knäuelungsgrade Q eine klare Bedeutung.

Für die elastischen Eigenschaften im elastischfesten Zustande hochpolymerer Stoffe ist Q , wie vor einiger Zeit schon gezeigt wurde¹⁾, ohne Bedeutung. Für die Lösungen und überhaupt für das qualitative Bild, das wir uns von der Gestalt der Fadenmolekeln machen müssen, ist Q dagegen von grösster Bedeutung.

Wir haben daher einige Modelle hergestellt, welche die Konstellationen von Molekeln mit verschiedenem Knäuelungsgrad veranschaulichen. Bei den Modellen Fig. 8a ist $Q = 5,5$, bei Fig. 8b dagegen

¹⁾ W. Kuhn, Koll. Z. **87**, 3 (1939).

$Q = 12$. In Fig. 8a ist also $L = 5,5 \sqrt{L_0^2}$, d. h. die wahre Länge ist etwa 5,5 mal grösser als der Abstand von Knäuelanfangs- und -endpunkt. Dies entspricht im Falle der Methylcellulose einem Polymerisationsgrade $Z = 500$. Die Modelle Fig. 8b mit einem Knäuelungsgrad $Q = 12$ entsprechen Methylcellulosen vom Polymerisationsgrad $Z = 2500$.

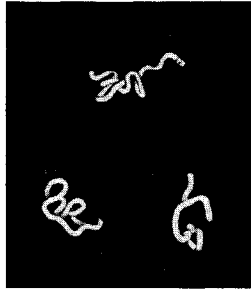


Fig. 8a.

Beispiel von statistisch geknäuelten Fadenmolekeln mit Knäuelungsgrad $Q = L/\sqrt{h_0^2} = 5,5$, bzw. Vorzugswert $N_m = 20$. Diesen Knäuelungsgrad hat z. B. eine in Wasser gelöste Methylcellulose vom Polymerisationsgrad $Z = 500$, eine in Aceton gelöste Nitrocellulose mit $Z = 800$, eine in Kupfer(II)-tetramminhydroxyd gelöste Cellulose mit $Z = 195$, ein Polystyrol in Toluol mit $Z = 280$ oder ein Paraffin mit $Z = 220$ in Benzol.

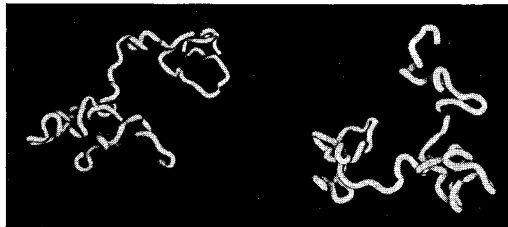


Fig. 8b.

Beispiel von statistisch geknäuelten Fadenmolekeln mit Knäuelungsgrad $Q = L/\sqrt{h_0^2} = 12$, bzw. $N_m = 100$. Diesen Knäuelungsgrad besitzt z. B. eine in Wasser gelöste Methylcellulose vom Polymerisationsgrad $Z = 2500$, eine Nitrocellulose mit $Z = 4000$ in Aceton, eine in Kupfer(II)-tetramminhydroxyd gelöste Cellulose mit $Z = 970$, ein Polystyrol in Toluol mit $Z = 1400$ oder ein Paraffin in Benzol mit $Z = 1100$.

Das Verhältnis der Dicke zur Länge der bei Herstellung des Modells verwendeten Fäden entspricht bei 8a und 8b etwa den bei Polystyrol vorhandenen Verhältnissen. Dagegen ist die Fadendicke für die übrigen angeführten Beispiele etwas zu gross.

Wie das Beispiel der Methylcellulose zeigt, ist die Bestimmung der Orientierungszahl $\omega/q\eta_0$ für sich allein noch nicht hinreichend, um den Knäuelungsgrad Q zu bestimmen; wir brauchen hierzu, wie man insbesondere aus (37 d) sehen kann, noch den Polymerisations-

grad Z . Er ist durch eine andere Methode zu bestimmen und bei der Behandlung des Beispiels als bekannt vorausgesetzt worden. In Wirklichkeit handelt es sich also bei der Auswertung des vorstehenden Beispiels bereits um eine Kombination der Orientierungszahl mit anderen Bestimmungsgrößen. Wir werden darum in einem späteren Abschnitt (Abschnitt 10), in welchem die Kombination der verschiedenen Messgrößen behandelt wird, auf den Knäuelungsgrad und die Vorzugsgrößen (37) zurückkommen.

e) Die Orientierungszahl bei Stäbchensuspensionen.

Nachdem wir für völlig gespülte, statistisch geknäuelte Fadenmolekeln einen Zusammenhang zwischen Orientierungszahl ω/η_0q und Polymerisationsgrad gefunden haben (Gl. 34, 34a), wollen wir die Frage stellen, wie der entsprechende Zusammenhang aussieht, wenn es sich um Suspensionen starrer gerader Stäbchen handelt. Aus den Angaben, welche sich in der mehrmals erwähnten Arbeit von *W. Kuhn* (l. c. I) finden (und welche dort auf Grund der von *P. Boeder* (l. c.) angegebenen Näherungslösungen gemacht worden waren), erhält man für Stäbchensole:

$$\left(\frac{\omega}{\eta_0q}\right)_{\text{limes } \eta_0q=0} = \frac{\pi}{64} \frac{L^3}{kT} \quad (38)$$

oder, wenn wir L durch $b \cdot Z$ ersetzen:

$$\left(\frac{\omega}{\eta_0q}\right)_{\text{limes } \eta_0q=0} = \frac{\pi}{64} \frac{b^3}{kT} Z^3 = K'_\omega \cdot Z^3 \quad (39)$$

wobei

$$K'_{\omega, \text{Stab}} = \frac{\pi}{64} \frac{b^3}{kT} \quad (40)$$

ist, oder auch, wenn $b = l \cdot j \cdot \cos \beta/2$ gesetzt wird (Gl. 11c und d):

$$K'_{\omega, \text{Stab}} = \frac{\pi}{64} \frac{j^3 l^3}{kT} \cos^3 \frac{\beta}{2} \quad (40a)$$

Bei Solen starrer Stäbchen ist also die Orientierungszahl ω/η_0q proportional der dritten Potenz des Polymerisationsgrades.

In der letzten Kolonne der Tabelle 2 befinden sich die aus Z und den beobachteten Werten von ω/η_0q nach (39) berechneten Werte von $K'_{\omega, \text{Stab}}$. Der deutliche Gang in den Zahlenwerten spricht eindeutig gegen die Hypothese starrer gerader Stäbchen.

Noch augenfälliger als dieser Gang in den Werten von $K'_{\omega, \text{Stab}}$ spricht gegen die starren Stäbe ein Vergleich des beobachteten Betrages des Winkels ω mit dem Werte, den wir auf Grund von (38) bis (40a) für Stäbe zu erwarten hätten.

Für das in Tabelle 1 erwähnte Polystyrol vom Polymerisationsgrade $Z = 800$ müssten wir beispielsweise bei Einsetzen der bereits oben (Abschnitt 7a) benützten Zahlenwerte [$\beta = 70^\circ$, $l = 1,55 \times 10^{-8}$

cm, $j = 2$] in (40a) einen Wert $K'_{\omega, \text{stab}} = 0,2 \times 10^{-10}$ erwarten. Für $Z = 800$, $\eta_0 = 0,023$ und $q = 10^4 \text{ sec}^{-1}$ ergibt sich dann $\omega = 2,36$. Dieser Wert (im Bogenmass) ist längst kein kleiner Winkel mehr. Die genauere Diskussion an Hand der bei *W. Kuhn*¹⁾ in Fig. 7 gegebenen Kurve (von der die Formel 38 den Anfangsteil darstellt), liefert $\omega \simeq 37^\circ$; das wäre ein Auslöschwinkel, der nur um 8° von der Strömungsrichtung abweichen würde. In Wirklichkeit findet *Signer* (l. c.) unter den beschriebenen Bedingungen einen Auslöschwinkel ω , welcher innerhalb der Fehlergrenze gleich 0 ist. Das ist ein Ergebnis, welches in Widerspruch zur Stabhypothese, aber in ausgezeichnetener Übereinstimmung steht mit dem, was man bei Zugrundelegung statistisch geknäuelter Fadenmolekeln nach (34), (34b) zu erwarten hat. Das Einsetzen der Zahlen in (34) ergibt nämlich $\omega = 1/120$ im Bogenmass oder $\omega = 1/2^\circ$.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, dass ein Teil der vorstehend beschriebenen Argumente, insbesondere der Hinweis auf den Betrag der Strömungsdoppelbrechung und der Hinweis auf den Auslöschwinkel bereits in der 1932 erschienenen Arbeit von *W. Kuhn* (l. c. I) als Beweis gegen die Stäbchenhypothese vorgebracht wurde.

f) Beziehungen zwischen Betrag und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung.

Ein Vergleich der Ausdrücke (24) für den Betrag und (34) für die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung zeigt sofort, dass in den beiden Gleichungen der Parameter $\alpha \overline{h_0^2}$ vorkommt. Daraus ergibt sich, dass eine Kombination der beiden Gleichungen zu einer völligen oder teilweisen Eliminierung dieses Parameters benützt werden kann.

Setzen wir $\alpha h_0^2 = \text{tg } 2\omega$ in den unter der Quadratwurzel von (24) stehenden Ausdruck ein, so erhalten wir z. B.:

$$n_1 - n_2 = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{8 \pi}{15} G \alpha \overline{h_0^2} (\alpha_1 - \alpha_2) \sqrt{1 + \text{tg}^2 2\omega} \\ = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{8 \pi}{15} G \alpha \overline{h_0^2} \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\cos^2 2\omega} \quad (41)$$

und wenn wir den noch verbliebenen Faktor $\alpha \overline{h_0^2}$ in ähnlicher Weise ersetzen:

$$n_1 - n_2 = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{8 \pi}{15} G (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\sin 2\omega}{\cos^2 2\omega} \quad (42)$$

ω ist, woran erinnert sei, der Winkel, den die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung mit der 45° Richtung einschliesst (Fig. 6 und 7).

Die Beziehung (41) eignet sich besonders gut für die Diskussion des bei mässig starkem Strömungsgefälle zu erwartenden Betrages der Strömungsdoppelbrechung. Der genaue Ausdruck (41) ist

¹⁾ Koll. Z. **67**, 275 (1933).

nämlich bis auf den Faktor $1/\cos 2 \omega$ mit der Näherung (24 b) identisch. Daraus und aus (25 bis 28) ergibt sich sogleich, dass

$$n_1 - n_2 = K_v Z q \eta_0 c \frac{1}{\cos 2 \omega}$$

ist, dass also $n_1 - n_2$ bis auf den Faktor $1/\cos 2 \omega$ proportional dem Strömungsgefälle q sein muss. Setzen wir nun beispielsweise $\omega = 10^\circ$, so ist $1/\cos 2 \omega = 1,06$, also von 1 noch nicht stark verschieden. Das heisst: Bis zu Strömungsgefällen, bei welchen die Orientierung der Doppelbrechung schon recht beträchtlich von dem für kleines Gefälle geltenden Werte 45° abweicht, bleibt die Strömungsdoppelbrechung praktisch genommen einfach proportional dem Strömungsgefälle q . Das ist ein Befund, auf welchen von experimenteller Seite schon wiederholt aufmerksam gemacht worden ist. Er wird von *Signer* und *Gross*¹⁾ erwähnt im Falle von Polystyrol, von *Buchheim* und *Philippoff*²⁾ bei Nitrocellulose und von *A. Wissler*³⁾ bei Methylcellulose und Nitrocellulose.

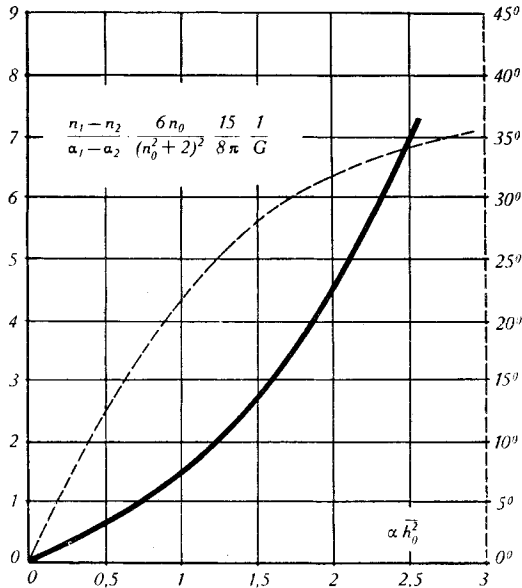


Fig. 9.

Stark ausgezogene Kurve: Abhängigkeit des Betrages der Strömungsdoppelbrechung ($n_1 - n_2$) von αh_0^2 (α ist proportional dem Strömungsgefälle q). Gestrichelte Kurve (Ordinate rechts): Zu denselben Werten von αh_0^2 gehöriger Orientierungswinkel ω (Winkel, den die Strömungsdoppelbrechung mit der 45° -Richtung einschliesst). $n_1 - n_2$ ist bis zu ziemlich grossen Werten von ω proportional dem Strömungsgefälle.

¹⁾ l. c.

²⁾ *W. Buchheim* und *W. Philippoff*, *Naturwiss.* **26**, 694 (1938).

³⁾ *A. Wissler*, l. c.

Anschaulich ist dieser Zusammenhang aus Fig. 9 zu entnehmen. Als Abszisse ist $\alpha \bar{h}_0^2$ aufgetragen, als Ordinate der zugehörige Wert von

$$(n_1 - n_2) \frac{6 n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \frac{15}{8 \pi} \frac{1}{G} = \alpha \bar{h}_0^2 \sqrt{1 + (\alpha \bar{h}_0^2)^2}$$

Als gestrichelte Kurve ist, ebenfalls gegen $\alpha \bar{h}_0^2$ als Abszisse, der Winkel $\omega = \frac{1}{2} \arctg \alpha \bar{h}_0^2$ (aus Fig. 7 entnommen), aufgetragen. Man sieht aus der Kurve, wie bis zu Werten von $\alpha \bar{h}_0^2$, welche Auslöschungswinkel von etwa 20° ergeben, ein praktisch geradliniger Verlauf des Betrages der Doppelbrechung $(n_1 - n_2)$ vorzufinden ist. Ein überproportionaler Anstieg von $n_1 - n_2$ mit $\alpha \bar{h}_0^2$ ist erst in Bereichen, in welchen auch ω grössere Werte annimmt, festzustellen.

Tatsächlich ist ein solcher überproportionaler Anstieg von *Signer* und *Gross* bei grossen Werten von ω bei einem hochmolekularen Polystyrol (vom Polymerisationsgrade 4400) gefunden worden. An einer Lösung des erwähnten Polystyrols in der Konzentration $c = 0,05$ Grundmol pro Liter in Cyclohexanon beobachten sie beispielsweise bei einem Strömungsgefälle $q = 2,5 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ einen Winkel $\omega = 20^\circ$ und eine Doppelbrechung $n_1 - n_2 = 1 \times 10^{-7}$, bei einem Strömungsgefälle $q = 5 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ einen Winkel $\omega = 30^\circ$ und eine Doppelbrechung $n_1 - n_2 = 3 \times 10^{-7}$. Das Verhältnis der beiden beobachteten Doppelbrechungen ist gleich 3/1, während es nach (42) sein müsste gleich

$$\frac{\sin 60^\circ}{\cos^2 60^\circ} \cdot \frac{\cos^2 40^\circ}{\sin 40^\circ} = \frac{3,2}{1}$$

Die Übereinstimmung des experimentellen mit dem aus den Auslöschungswinkeln berechneten Zahlenwert kann als sehr befriedigend angesehen werden.

Nach (42) muss es möglich sein, nicht nur wie eben angeführt das Verhältnis, sondern auch den Betrag der Strömungsdoppelbrechung z. B. für $\omega = 30^\circ$ quantitativ zu berechnen. Wir brauchen in (42) nur für G den Wert aus (26) einzusetzen und erhalten:

$$n_1 - n_2 = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{8 \pi}{15} \frac{c}{10^3} \frac{N_L}{Z} \frac{\sin 2 \omega}{\cos^2 2 \omega} \quad (42a)$$

Eine wesentliche Unsicherheit liegt nur in dem Werte, den wir für $(\alpha_1 - \alpha_2)$ (die Anisotropie des statistischen Fadenelementes) einzusetzen haben, da dieser Betrag in Wirklichkeit wegen der Anisotropie des innern Feldes (Formfaktor, Lösungsmiteleinfluss; vgl. das im Anschluss an Gleichung (24 a) Gesagte) zu korrigieren ist.

Setzen wir für $\alpha_1 - \alpha_2$ den am lösungsmittelfreien Polystyrol gewonnenen Wert -180×10^{-25} ein, so erhalten wir mit $\omega = 20^\circ$ einen Wert $(n_1 - n_2)_{\text{ber}} = 4 \times 10^{-7}$, für $\omega = 30^\circ$ einen Wert $(n_1 - n_2)_{\text{ber}} = 14 \times 10^{-7}$.

Setzen wir anstatt dessen für $\alpha_1 - \alpha_2$ den Wert ein, den wir weiter unten (Abschnitt 10a) aus einer Kombination von Viskosität und Strömungsdoppelbrechung ermitteln werden und in welchem der Anisotropie des inneren Feldes Rechnung getragen wird, so wird mit $\omega = 20^\circ$ ein Wert $(n_1 - n_2)_{\text{ber}} = 0,7 \times 10^{-7}$, mit $\omega = 30^\circ$ ein Wert $(n_1 - n_2)_{\text{ber}} = 2,4 \times 10^{-7}$ gefunden, was in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten $n_1 - n_2 = 1 \times 10^{-7}$ für $\omega = 20^\circ$ und $n_1 - n_2 = 3 \times 10^{-7}$ für $\omega = 30^\circ$ steht.

Der Anstieg der Strömungsdoppelbrechung beim Übergang zu starkem Strömungsgefälle ist damit für diese Polystyrollösung offenbar in befriedigender Weise erklärt; dabei darf die quantitative Übereinstimmung vielleicht nicht allzu hoch eingeschätzt werden, weil es nicht sicher ist, ob es sich bei dem sehr hochmolekularen Produkt noch um völlig durchspülte Fäden handelt.

Es sei auch darauf hingewiesen, dass andere Substanzen, insbesondere hochmolekulare Nitrocellulosen bei hohem Strömungsgefälle q ein weniger als proportionales Ansteigen von $n_1 - n_2$ mit q zeigen, also ein Verhalten, welches zu (41) in Widerspruch steht. Verschiedenes deutet darauf hin, dass es sich hier um Effekte handelt, die mit dem Zeitbedarf von Konstellationsänderungen zusammenhängen.

Wenn wir die vorstehenden Gleichungen nochmals in der Grenze von kleinem Strömungsgefälle und damit von kleinem Winkel ω in (42a) betrachten, so sehen wir, dass die letztere Beziehung nach beidseitiger Division mit ωc übergeht in

$$\frac{n_1 - n_2}{\omega c} = \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} \frac{\eta_0 q}{\omega} = \nu \frac{\eta_0 q}{\omega} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{16 \pi}{15} \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{Z} \quad (42b)$$

d. h.: bei kleinem Strömungsgefälle wird das Verhältnis von Strömungsdoppelbrechungszahl $(n_1 - n_2)/q \eta_0 c$ zur Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q$ umgekehrt proportional dem Polymerisationsgrade Z ; ein Ergebnis, das wir auch sofort durch Bildung des Quotienten aus (28) und (34) hätten erhalten können.

Tabelle 3.

ν	$\frac{\omega}{\eta_0 q}$	$\nu \cdot \frac{\eta_0 q}{\omega}$	Z	$\nu \cdot \frac{\eta_0 q Z}{\omega}$
$-2,19 \times 10^{-7}$	$0,0011 \pm 10\%$	$-2,0 \times 10^{-4}$	359	$-7,2 \times 10^{-2}$
$-4,4 \times 10^{-7}$	$0,0031 \pm 10\%$	$-1,4 \times 10^{-4}$	590	$-8,3 \times 10^{-2}$
$-6,24 \times 10^{-7}$	$0,011 \pm 20\%$	$-0,57 \times 10^{-4}$	1050	$-5,9 \times 10^{-2}$

Tabelle 3 enthält für einige von *Wissler* untersuchte polymerhomologe Nitrocellulosen die Strömungsdoppelbrechungszahl ν (erste Kolonne), die Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q$ (zweite Kolonne), deren Verhältnis (dritte Kolonne), den viskosimetrisch bestimmten Polymeri-

sationsgrad (vierte Kolonne) und in der letzten Kolonne das Verhältnis $Z \cdot \nu \eta_0 q / \omega$, welches nach (42 b) eine vom Polymerisationsgrad unabhängige, innerhalb der polymerhomologen Reihe konstante Grösse sein muss. Ein Gang in den allerdings nicht genauen Zahlen ist tatsächlich nicht festzustellen.

Von gewissem Interesse ist es, den entsprechenden Quotienten auch für Stäbchensole zu bilden. Wir brauchen nur den Quotienten aus (31 b) und (39) zu bilden und erhalten:

$$\left(\frac{n_1 - n_2}{\omega c} \right)_{\text{Stäbchen}} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{4 \pi}{3} \frac{N_L}{10^3} (\beta_1 - \beta_2) \quad (42c)$$

Diese Beziehung sagt aus: bei Stäbchensole ist das Verhältnis von Strömungsdoppelbrechungszahl und Orientierungszahl unabhängig vom Polymerisationsgrad. Die Aussage kann von praktischem Wert sein; sind uns nämlich verschiedene Vertreter einer polymerhomologen Reihe gegeben, so gestattet sie uns, auch ohne Kenntnis des Molekulargewichts der einzelnen Vertreter zu entscheiden, ob starre Stäbchen oder durchspülte Knäuel vorliegen.

8. Die Fadenmolekel enthalte einzelne Kettenglieder mit besonderen chromophoren Gruppen.

Wir haben im vorigen die optischen Eigenschaften von Fadenmolekeln betrachtet, welche aus lauter gleichartigen statistischen Fadenelementen zusammengesetzt waren. Hierbei konnte der Beitrag, den jeder einzelne Faden zur optischen Anisotropie der Lösung beisteuert, aus seiner Orientierung, sowie aus dem Betrage von h , der Gliederzahl N und der Anisotropie des einzelnen statistischen Fadenelementes berechnet werden. (Betreffend den letzteren Punkt siehe Gl. 9.)

Im Hinblick auf eine beabsichtigte anderweitige Anwendung der vorstehenden Betrachtungen wollen wir auch noch die optischen Eigenschaften betrachten, welche eine strömende Lösung annimmt, wenn die darin suspendierten Fadenmolekeln neben den normalen Kettengliedern vereinzelt eingebaute chromophore Gruppen enthalten. Die zu untersuchende Fadenmolekel bestehe demnach wieder aus N statistischen Fadenelementen der Länge A ; ungefähr in der Mitte des Fadens sei aber ausserdem ein starres Element, welches die Länge Y besitzt, eingebaut und dieses starre Element enthalte eine chromophore, optisch anisotrope Gruppe. Der Extinktionskoeffizient sei für Licht bestimmter Wellenlänge, dessen elektrischer Vektor parallel zur Längsachse des Elementes Y schwingt, gleich K_1 , in der Ebene senkrecht dazu gleich K_2 . Das starre Element Y soll in allen Richtungen völlig frei drehbar mit den benachbarten Fadenelementen verbunden sein.

Wir fragen dann nach der Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Element Y mit der Richtung h des Gesamtfadens einen Winkel bildet, dessen Betrag zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegt (Fig. 10). Es ist nicht schwer, diese Frage zu beantworten.

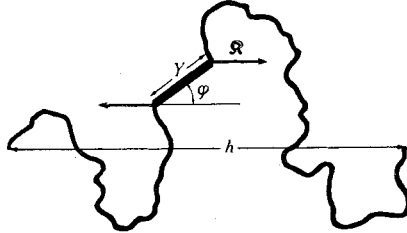


Fig. 10.

Durchspülte Fadenmolekel, in welche neben gleichartigen, z. B. farblosen statistischen Fadenelementen ein starres z. B. chromophores Element von der Länge Y eingebaut ist. Bei konstant gehaltener Länge h des Fadens wirkt ein Zug in der Richtung von h , durch welchen das starre Glied Y im Mittel eine Orientierung, deren Grad von h abhängt, erhält.

Wenn der Abstand des Fadenanfangspunktes vom Fadenendpunkte gleich h ist, so wirkt ja gemäss Gleichung (7) (bei höheren Dehnungsgraden genauer gemäss Gleichung (10)), längs des Fadens eine Spannung vom Betrage R . Demzufolge können wir dem Element Y eine vom Winkel φ abhängige potentielle Energie vom Betrage

$$U = -R Y \cos \varphi = -Y \cos \varphi \cdot kT \frac{3h}{NA^2}$$

zuordnen. Auf Grund hiervon wird die Wahrscheinlichkeit $W(\varphi)$ für das Auftreten eines Orientierungswinkels φ nach dem *Maxwell-Boltzmann'schen* Prinzip proportional

$$e^{-\frac{U}{kT}}$$

also proportional

$$e^{\frac{kT Y 3h \cos \varphi}{kT NA^2}}$$

Die Proportionalitätskonstante bestimmt sich bekannterweise daraus, dass

$$\int_0^\pi W(\varphi) d\varphi = 1$$

sein muss. Man erhält dann

$$W(\varphi) d\varphi = \frac{\frac{3h}{NA^2} Y}{e^{\frac{3h}{NA^2} Y} - e^{-\frac{3h}{NA^2} Y}} e^{\frac{3h}{NA^2} Y \cos \varphi} \sin \varphi d\varphi \approx \frac{1}{2} e^{\frac{3h}{NA^2} Y \cos \varphi} \cdot \sin \varphi d\varphi \quad (42d)$$

als Wahrscheinlichkeit dafür, dass in einer herausgegriffenen Fadenmolekel das Element Y mit dem Vektor h einen Winkel, welcher zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegt, einschliesst.

Unter Benützung der genaueren Gleichung (10) für die im Faden vorhandene Spannung ist es leicht, an Stelle dieser Näherungslösung auch genauere Ausdrücke anzugeben.

Durch Mittelwertbildung lässt sich auf Grund von (42d) der mittlere Dichroismus $E_1 - E_2$, bezogen auf die Achse (h) des Gesamfadens angeben für eine Fadenmolekel, die an einem starren Element von der Länge Y eine anisotrope chromophore Gruppe enthält. Die Differenz $E_1 - E_2$ hängt ab vom Betrag h des Abstandes zwischen Anfangs- und Endpunkt der Fadenmolekel, von der Zahl N und der Länge A der statistischen Fadenelemente, sowie von der optischen Anisotropie (Differenz der beiden Absorptionskoeffizienten) $K_1 - K_2$ der anisotropen chromophoren Gruppe; sie ist nämlich gleich:

$$E_1 - E_2 = (K_1 - K_2) \frac{3}{5} \frac{h^2}{NA^2} \cdot \frac{Y^2}{NA^2} \quad (42e)$$

Diese Grösse steht in Analogie zu Gleichung (9a), welche die Differenz der beiden Polarisierbarkeiten des N-gliedrigen Gesamfadens bezogen auf die Fadenachse h im Falle eines aus gleichartigen Elementen aufgebauten Fadens wiedergibt.

Analog zu der in Abschnitt (7a) angestellten Überlegung stellen wir fest, dass wir auf Grund der gewonnenen Kenntnisse sofort auch den Strömungsdichroismus für eine Lösung, welche Fadenmolekeln mit anisotropen chromophoren Gruppen enthält, angeben können: auf Grund von (42e) kennen wir ja für jede Fadenmolekel, deren Fadenachse die Länge h besitzt, den Dichroismus bezogen auf die Fadenachse; andererseits kennen wir auf Grund der Beziehungen (17) und (18) die Anzahl von Fadenmolekeln, welche die Länge h und den Orientierungswinkel ϑ zur Strömungsrichtung besitzen. Zusammen ist das alles, was wir zur Berechnung des an der Lösung zu erwartenden Strömungsdichroismus nötig haben. Wir messen ihn durch die Differenz des maximalen und des in einer Richtung senkrecht dazu auftretenden minimalen molekularen Absorptionskoeffizienten der Fadenmolekeln in strömenden Lösungen. Wir finden dafür den Wert

$$K_I - K_{II} = \frac{4}{15} \alpha Y^2 \sqrt{1 + (\alpha \bar{h}_0^2)^2} (K_1 - K_2) \quad (42f)$$

Hierbei haben α und \bar{h}_0^2 wiederum die in Gleichung (14) und (16) bzw. in (25) bis (25d) angegebene Bedeutung, während Y die Länge des starren in den Faden eingebauten, die chromophoren Gruppen enthaltenden Gliedes, K_1 und K_2 dessen Dichroismus (molekularer Absorptionskoeffizient parallel und senkrecht zur Richtung von Y) bedeutet. Die Richtung, in welcher die Extremwerte K_I und K_{II}

zu beobachten sind, wird wiederum durch die Beziehung (20a) bzw. die dazu senkrechte Richtung gegeben.

Es ist dabei zu bemerken, dass die Richtung, in welcher die Extremwerte K_I und K_{II} auftreten, nur dann mit der Richtung, in welcher die Extremwerte der Brechungsindizes n_1 und n_2 (Gleichung 24 oder 24a) auftreten, übereinstimmen wird, wenn Absorption und Doppelbrechung praktisch genommen von denselben (identisch orientierten) Molekeln herrührt, eine Voraussetzung, welche insbesondere bei Gemischen oder bei sehr verdünnten Lösungen, bei welcher letzteren ein Teil der Doppelbrechungseffekte vom Lösungsmittel herrühren kann, nicht erfüllt zu sein braucht.

9. Die Viskosität von strömenden Lösungen mit teilweise entknäuelten Fadenmolekeln.

a) Das Viskositätsgesetz für völlig bespülte Fadenmolekeln.

Auf Grund der Verteilungsfunktion (17) und der damit zusammenhängenden Kenntnisse sind wir naturgemäss in der Lage, auch die Viskosität zu berechnen, die wir an genügend verdünnten, durchspülte Fadenmolekeln enthaltenden Lösungen¹⁾ beobachten werden.

Wir gehen dabei einen ähnlichen Weg, wie er von *W. Kuhn*²⁾ zur Berechnung der Viskosität von Stäbchensuspensionen eingeschlagen worden ist.

Zunächst erinnern wir uns daran, dass in einer Flüssigkeit, welche die Viskosität η besitzt und in welcher ein Strömungsgefälle q aufrecht erhalten wird, pro Kubikzentimeter und pro Sekunde eine Verwandlung von mechanischer Energie in Wärme stattfindet, welche gegeben ist durch:

$$\frac{dA}{dt} = \eta q^2 \quad (43)$$

Sodann stellen wir fest, dass sich diese Wärmeentwicklung aus zwei Summanden dA_1/dt und dA_2/dt zusammensetzt. Der erste entspricht der Wärmeentwicklung, welche auch bei Abwesenheit der Fremdmolekeln stattfinden würde; er ist gleich

$$\frac{dA_1}{dt} = \eta_0 \cdot q^2$$

wenn η_0 die Viskosität des Lösungsmittels ist. Der zweite Summand dA_2/dt rührt davon her, dass wie beschrieben die einzelnen Teile der Fremdmolekeln gegen die sie unmittelbar umgebende Flüssigkeit eine Relativbewegung ausführen. Um die entsprechende zusätzliche Verwandlung von mechanischer Energie in Wärme abzuschätzen,

¹⁾ Die Verdünnung muss so gross sein, dass sich die einzelnen Fadenmolekeln in ihren Bewegungen nicht beeinflussen.

²⁾ l. c. I.

legen wir dasselbe Modell zugrunde, welches zur Aufstellung der Verteilungsfunktion (17) geführt hatte. D. h.: wir denken uns, was die in der Lösung erzeugten hydrodynamischen Effekte betrifft, je ein Viertel des Fadens in den beiden Endpunkten lokalisiert und vernachlässigen dafür die hydrodynamischen Wirkungen der zwischenliegenden Fadenteile. Wie wir es an früherer Stelle gemacht haben, legen wir wieder den Anfangspunkt des Fadens in den Nullpunkt eines Koordinatensystems, dessen z-Achse mit der Strömungsrichtung übereinstimmt, während die x-Achse senkrecht dazu, in der Richtung des Strömungsgefälles q liegt (s. Fig. 2). Nun ist, wie wir in Abschnitt 5 gesehen haben, die Relativgeschwindigkeit v eines Fadenendpunktes, dessen Polarkoordinaten die Werte h und ϑ besitzen, gegenüber dem umgebenden Lösungsmittel gleich $v = q h \sin \vartheta \cos \vartheta$; die dieser Relativgeschwindigkeit entsprechende Reibungskraft ist dann (vgl. Abschnitt 5) gleich

$$F_2 = q h \sin \vartheta \cos \vartheta \lambda \eta_0 \frac{L}{4} \quad (43a)$$

wobei im Mittel

$$\lambda = \frac{3 \pi}{2}$$

zu setzen ist (siehe Gl. 11b und das dort Gesagte).

Zufolge des angegebenen Wertes der Relativgeschwindigkeit v und des Ausdruckes (43a) für die Kraft F_2 ist nun die von einem Faden, dessen Endpunkt die Polarkoordinaten h, ϑ besitzt, pro Sekunde in Wärme umgesetzte mechanische Energie gleich

$$F_2 \cdot v = (q h \sin \vartheta \cos \vartheta)^2 \lambda \eta_0 \frac{L}{4} \quad (43b)$$

Pro Kubikzentimeter Flüssigkeit befinden sich nun zufolge von Gleichung (17) und (18)

$$dG = \sigma(h, \vartheta) h dh d\vartheta \quad (43c)$$

Fäden, deren Endpunkte Polarkoordinaten besitzen, welche zwischen den Grenzen h und $h + dh$, ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen.

Die von diesen Molekeln (Anzahl durch 43c gegeben) pro Sekunde in Wärme verwandelte mechanische Energie ist somit gleich

$$(q h \sin \vartheta \cos \vartheta)^2 \lambda \eta_0 \frac{L}{4} \sigma(h, \vartheta) h dh d\vartheta$$

Die insgesamt durch die Wirkung der suspendierten Molekeln pro Kubikzentimeter Lösung in Wärme verwandelte mechanische Energie wird jetzt durch Integration gleich

$$\frac{dA_2}{dt} = \int_{h=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{2\pi} (q h \sin \vartheta \cos \vartheta)^2 \lambda \eta_0 \frac{L}{4} \sigma(h, \vartheta) h dh d\vartheta$$

Die Integration gibt für ein kleines Strömungsgefälle q:

$$\frac{dA_2}{dt} = \frac{1}{32} \lambda \overline{h_0^2} L q^2 \eta_0 G$$

Nach (43) ist nun

$$\eta q^2 = \frac{dA_1}{dt} + \frac{dA_2}{dt}$$

also

$$\eta q^2 = \eta_0 q^2 \left(1 + \frac{\lambda}{32} \overline{h_0^2} L G \right)$$

Der Faktor q^2 lässt sich weggürzen und wir erhalten, indem wir sogleich zur spezifischen Viskosität η_{sp} übergehen:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\lambda}{32} \overline{h_0^2} L G \quad (44)$$

Analog dazu, wie wir aus Gleichung (24) alles, was über den Betrag der Strömungsdoppelbrechung zu sagen war, entnehmen konnten, gibt die Beziehung (44) über die Viskosität der Lösungen Auskunft. Genau ist die Lösung für den Fall von kleinem Strömungsgefälle q . Die Besprechung der Ergebnisse, die sich bei höherem Strömungsgefälle finden, soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Analog zum Übergang von (24) zu (27) ersetzen wir die in (44) vorkommenden Grössen $\overline{h_0^2}$, L und G auf Grund von (16), (11—11d) und (26). Indem wir gleichzeitig beide Seiten von (44) durch c dividieren, erhalten wir

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\lambda}{48} \frac{N_L}{10^3} \frac{A^2}{s} b Z, \text{ im limes } c = 0 \quad (45)$$

wofür wir offenbar schreiben können

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_\eta \cdot Z \quad (46)$$

mit

$$K_\eta = \frac{\lambda}{48} \frac{N_L}{10^3} \frac{A^2}{s} b \quad (46a)$$

wobei K_η eine Proportionalitätskonstante ist, welche nur von den Eigenschaften der statistischen Fadenelemente und nicht von deren Anzahl abhängt. K_η ist also für eine polymerhomologe Reihe konstant.

Wir bemerken sogleich, dass die Viskositätskonstante K_η bis auf einen bei gegebener Temperatur konstanten Zahlenfaktor mit der Orientierungskonstanten K_ω (Gleichung 34a) und bis auf einen noch vom Lösungsmittel abhängigen Faktor mit der Doppelbrechungskonstante K_ν (Gleichung 29) identisch ist. Das wird zur Folge haben, dass insbesondere durch Kombination von (46) mit (34) eine Beziehung zur Bestimmung des Polymerisationsgrades Z erhalten werden kann, welche von Annahmen über die Eigenschaften der Molekelbausteine weitgehend frei ist. (Siehe unten Gleichung 55.)

Analog zum Übergang von (34a) zu (34b) können wir (46a) auch umformen in

$$K_\eta = \frac{\lambda}{48} \frac{N_L}{10^3} j^2 l^3 \cos \frac{\beta}{2} \cot g^2 \frac{\beta}{2} \quad (46b)$$

Die Beziehung (46) ist in Wirklichkeit nichts anderes als das *Staudinger'sche* Viskositätsgesetz; es wird von *Staudinger* gewöhnlich in der Form gegeben:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M \quad (47)$$

wo M das Molekulargewicht der hochpolymeren Substanz ist. Wir können der Beziehung (46) sofort eine ähnliche Form geben, wenn wir bedenken, dass die Zahl Z der monomeren Reste pro Fadenmolekel gleich ist dem Molekulargewicht M der hochpolymeren Substanz geteilt durch das Molekulargewicht M_g des monomeren Restes; in Formeln:

$$Z = \frac{M}{M_g}$$

Das Einsetzen dieses Ausdruckes für Z in die Beziehung (46) führt sofort zum *Staudinger'schen* Gesetz (47) mit

$$K_m = \frac{K_\eta}{M_g} = \frac{\lambda}{48} \frac{N_L}{10^3} \frac{A^2}{s} \frac{b}{M_g} \quad (47a)$$

oder

$$K_m = \frac{\lambda}{48} \frac{N_L}{10^3} j^2 l^3 \frac{1}{M_g} \cos \frac{\beta}{2} \cotg^2 \frac{\beta}{2} \quad (47b)$$

Wie gesagt, ist die Beziehung (47, 47a) nichts anderes als das von *H. Staudinger* empirisch gefundene Viskositätsgesetz. K_m ist die von *Staudinger* mit denselben Zeichen benannte Proportionalitätskonstante.

b) Übergang zum nicht völlig gespülten Faden.

Die vorstehende Betrachtung zeigt, dass dieses Viskositätsgesetz offenbar für statistisch geknäuelte, völlig gespülte Fadenmolekeln kennzeichnend ist.

Nun ist in Abschnitt 2 und 3 der vorliegenden Arbeit gezeigt worden, dass bei steigendem Molekulargewicht in einer homologen Reihe allmählich ein Übergang vom Fall der völlig durchspülten Fäden zu dem der nichtdurchspülten zu erwarten ist. Es ist interessant, diesen Übergang auch an Hand der Viskosität zu verfolgen.

Ähnlich wie die Strömungsdoppelbrechung ist nämlich auch die Viskosität für den Fall der nichtdurchspülten Knäuel in früheren Arbeiten von *W. Kuhn* weitgehend behandelt worden (l. c. II). Nach jenen Arbeiten soll η_{sp}/c beim Fortschreiten in einer homologen Reihe bei Vorliegen nicht durchspülter Knäuel proportional $M^{0.5}$ ansteigen, oder wenn wir berücksichtigen, dass die einzelnen Kettenglieder eine Raumbeanspruchung aufweisen, proportional $M^{0.6}$ bis $M^{0.9}$.

Nach allem, was gesagt wurde, muss also das *Staudinger'sche* Gesetz für die völlig durchspülte Fadenmolekel, d. h. im Bereiche niedriger Molekulargewichte genau, für die nicht durchspülte, also im Bereiche sehr hoher Molekulargewichte, dagegen nur annähernd gelten. Es ist bemerkenswert, dass diese doppelte Aussage in voller Übereinstimmung mit der Erfahrung steht.

Wie die ausgedehnten Untersuchungen der *Staudinger'schen* Schule gezeigt haben, ist nämlich das Viskositätsgesetz (47) tatsächlich im Bereich kleiner Molekulargewichte, also dann, wenn wir nach den in Abschnitt 2 und 3 wiedergegebenen Betrachtungen den Fall des durchspülten Knäuels vor uns haben, ausnahmslos bestätigt worden und gleichzeitig sind bei den Viskositätsmessungen an Lösungen von höher molekularen Fadenmolekeln, also an Vertretern des undurchspülten Typus, von verschiedener Seite erhebliche Abweichungen vom *Staudinger'schen* Gesetz festgestellt worden und zwar in dem Sinne, dass bei Übergang zu den hochmolekularen Gliedern ein schwächer als proportionaler Anstieg von η_{sp}/c gegenüber M auftritt¹⁾.

Es sei hier noch erwähnt, dass eine Begründung des *Staudinger'schen* Viskositätsgesetzes (46, 47) welche mit der unsrigen viel Ähnlichkeit hat, vor einiger Zeit von *Huggins*²⁾ gegeben worden ist. *Huggins* geht ebenfalls von der von *W. Kuhn* (l. c. I) gegebenen Näherung (11) für die auf ein in der Lösung bewegtes Fadenstück wirkende Kraft aus; ebenso wird die Relativ-Bewegung der einzelnen Fadenteile zur umgebenden Flüssigkeit derselben Arbeit (l. c. I) entnommen, wobei vorausgesetzt wird, dass der Faden bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit als starr zu betrachten sei. Das Ergebnis ist wie gesagt eine zu (46, 47) analoge Beziehung mit etwas anderen Werten der Zahlenkoeffizienten.

Unsere vorstehend beschriebenen Betrachtungen gehen über jene Ansätze insofern hinaus, als wir davon frei sind, den Faden in erster Näherung als starr betrachten zu müssen. Ebenso kommt bei uns die Unterscheidung des völlig bespülten vom nicht durchspülten Faden hinzu und damit die Begründung und Erklärung der bei hohem Molekulargewicht auftretenden Abweichungen vom *Staudinger'schen* Gesetz.

c) Übergang zum gestreckten Stab.

Der Vollständigkeit halber wollen wir auch noch auf die Unterschiede hinweisen, welche sich gegenüber dem für bespülte Knäuel-

¹⁾ So findet *Staudinger* selber bei den polymerhomologen Reihen von Celluloseacetaten, Polystyrolen und Poly-äthylenoxyden beim Übergang zu den höheren Gliedern einen deutlich schwächer als proportionalen Anstieg der spezifischen Viskosität mit der Kettengliederzahl. (s. *Staudinger* und *Daumiller*, A. 529, 244 (1937); *Staudinger* und *Staiger*, A. 517, 67 (1935); *Staudinger* und *Schneiders*, A. 541, 151 (1939).)

²⁾ *M. L. Huggins*, J. phys. Chem. 43, 439 (1939).

molekeln gültigen Gesetz (46) oder (47) ergeben würden, wenn der Fall gestreckter Stäbe verwirklicht sein sollte. Aus der erwähnten Arbeit von *W. Kuhn* ergibt sich hierfür:

$$\left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}\right)_{\text{Stab}} = \frac{\pi}{32} \frac{N_L}{10^3} b^3 Z^2$$

oder

$$\left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}\right)_{\text{Stab}} = K'_{\eta, \text{Stab}} \cdot Z^2 \quad (48)$$

mit

$$K'_{\eta, \text{Stab}} = \frac{\pi}{32} \frac{N_L}{10^3} b^3 \quad (48a)$$

bzw. bei Berücksichtigung von (11c, 11d)

$$K'_{\eta, \text{Stab}} = \frac{\pi}{32} \cdot \frac{N_L}{10^3} j^3 l^3 \cos^3 \frac{\beta}{2} \quad (48b)$$

Nach (48) wäre also die Viskositätszahl für Suspensionen starrer Stäbe proportional dem Quadrat des Polymerisationsgrades Z . Irgendwelche Fälle, bei denen dieses Gesetz sich bestätigt hätte, scheinen bisher nicht beobachtet zu sein.

d) Zahlenwert der K_m -Konstanten.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die in (47a, 47b) angegebene K_m -Konstante bzw. K_η in (46a, 46b) durch Parameter definiert ist, welche für eine polymerhomologe Reihe konstant und vom Polymerisationsgrad unabhängig sind.

Ähnlich wie bei (34b) können wir darauf hinweisen, dass die Konstante K_η von (46b) durch die Zahl j der Kettenglieder im monomeren Rest, die Länge l des einzelnen Kettengliedes und den Winkel β (Abweichung des Valenzwinkels von 180°) festgelegt ist; dabei müssen wir aber etwas, was im Anschluss an (34b) gesagt wurde, wiederholen, nämlich, dass die Raumerfüllung eine gewisse Unsicherheit für die Abschätzung des Effektivwertes von β mit sich bringt. Bei der damals besprochenen Methylcellulose waren die Auswirkungen beträchtlich. Zur weiteren Verdeutlichung des Sachverhaltes wollen wir die K_m -Konstante für Paraffinkohlenwasserstoffe aus molekularen Daten auf Grund von (47b) berechnen und mit der Erfahrung vergleichen.

Zu diesem Zwecke setzen wir für Paraffinkohlenwasserstoffe $\beta = 70^\circ$; $l = 1,55 \times 10^{-8}$ cm und $j = 1$; das Molekulargewicht des monomeren Restes (CH_2 -Gruppe) gleich 14. Das Einsetzen in (47b) gibt dann

$$K_m = 0,25 \times 10^{-4} \quad (47c)$$

Nun werden von *Staudinger* für unverzweigte Paraffinkohlenwasserstoffe in verschiedenen homoeopolaren Lösungsmitteln K_m -Konstanten angegeben, deren Zahlenwerte zwischen $0,93$ und $1,14 \times$

10^{-4} liegen. Sie übersteigen den Wert (47c) um ungefähr einen Faktor 4. Die Übereinstimmung ist ziemlich befriedigend; doch weist der vorhandene Unterschied deutlich darauf hin, dass die wirkliche Paraffinmolekel infolge des Raumerfüllungseffektes etwas lockerer gebaut ist als man nach (46b, 47b) erwarten möchte.

Beim Polystyrol, bei dem der Raumerfüllungseffekt infolge der Anwesenheit von Benzolkernen (Seitenketten) noch ausgeprägter ist, erwarten und finden wir den entsprechenden Effekt noch ausgeprägter. Beim Einsetzen der den Raumerfüllungseffekt nicht berücksichtigenden Längen- und Winkelabmessungen in (47b) finden wir tatsächlich einen K_m -Wert, der um einen Faktor 10 kleiner als der bei Polystyrol beobachtete ist. Auch diese Abweichung ist nicht so, dass sie die Feststellung, dass die Molekeln statistisch geknäuelte sind, als solche beeinflussen würde; sie ermöglicht uns jedoch, den Knäuelungsgrad und dessen Beeinflussung durch den Raumerfüllungseffekt genauer zu erfassen und auf Grund von Versuchsdaten festzulegen.

Um die Versuchsdaten in diesem Sinne auszuwerten, gehen wir genau denselben Weg, den wir im Anschluss an (34, 34a), welche ja mit (46, 46a) bzw. (47, 47a) bis auf numerische Konstanten identisch sind, eingeschlagen hatten.

Ist uns die Konstante K_η (Gleichung 46a) gegeben, so können wir für eine Fadenmolekel von beliebig vorgegebenem Polymerisationsgrad Z neben der hydrodynamischen Länge $L = Z \cdot b$ ($b =$ hydrodynamische Länge des monomeren Restes) auch die Grösse

$$\frac{2}{3} \frac{Z}{s} A^2 = \frac{2}{3} N A^2 = \overline{h_0^2}$$

(Gleichung 16) angeben. Es gilt ja nach (46a)

$$\frac{2}{3} \frac{A^2}{s} Z = \overline{h_0^2} = \frac{2}{3} Z K_\eta \frac{48}{\lambda} \frac{10^3}{N_L} \frac{1}{b}$$

Wir können also auch sofort den einem beliebigen Z -Wert entsprechenden Knäuelungsgrad

$$Q = \frac{L}{\sqrt{\overline{h_0^2}}} \quad (\text{Gleichung 36b})$$

aus der Konstanten K_η berechnen, indem nach dem Gesagten gilt

$$\frac{L^2}{h_0^2} = Q^2 = \frac{Z^2 b^2 \lambda N_L b}{32 Z K_\eta \cdot 10^3} = \frac{\lambda}{32} \frac{N_L b^3}{10^3 K_\eta} Z \quad (49)$$

Es ist klar, dass sich auch aus (29) und (34a), welche ebenfalls die Grösse

$$\frac{A^2}{s} = \frac{3}{2} \frac{\overline{h_0^2}}{Z}$$

als wesentlichen Faktor enthalten, ähnliche Ausdrücke für $\overline{h_0^2}$ bzw. für Knäuelungsgrad Q erhalten lassen.

Wie im Abschnitt 7d gezeigt wurde, gibt uns diese Festlegung eines Knäuelungsgrades Anlass, der Grösse $N_m = Z/s_m$ (Anzahl der statistischen Fadenelemente in dem aus Z monomeren Resten bestehenden Faden) sowie der Länge A_m bestimmte Werte zuzuordnen. Für die nachfolgenden Vergleiche eignet sich am besten der Vorzugswert A_m der Länge der statistischen Fadenelemente. Nach (37a) und dem Vorstehenden ist A_m gleich

$$A_m = \frac{3}{2} \frac{\overline{h_0^2}}{L} = \frac{Z}{s} \frac{A^2}{L} = \frac{Z}{s} \frac{A^2}{Zb} = \frac{A^2}{sb} \quad (50)$$

Indem wir $A^2/s = b \cdot A_m$ in (46a) einsetzen und nach A_m auflösen, erhalten wir offenbar

$$A_m = \frac{48 \times 10^3}{\lambda N_L b^2} K_\eta \quad (51)$$

bzw. wenn anstatt K_η die Grösse K_m benützt wird (Gl. 47a):

$$A_m = \frac{48 \times 10^3}{\lambda N_L b^2} K_m \cdot M_g \quad (51a)$$

Entsprechende Beziehungen zur Berechnung von A_m aus der Doppelbrechungskonstanten K_p bzw. aus der Orientierungskonstanten K_ω ergeben sich in analoger Weise aus (29), bzw. aus (34a). Sie lauten:

$$A_m = \frac{6 n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \frac{45 \times 10^3 kT}{(\alpha_1 - \alpha_2) \pi \lambda N_L b^2} \cdot K_p \quad (51b)$$

bzw.

$$A_m = \frac{48}{\lambda} \frac{kT}{b^2} K_\omega \quad (51c)$$

Aus (51a) können wir entnehmen, dass wir den Vorzugswert A_m der Länge der statistischen Fadenelemente angeben können, sobald uns die Viskositätskonstante K_m (Gl. 47), das Molekulargewicht der Grundmolekel M_g und die hydrodynamische Länge b der Grundmolekel gegeben ist. Dabei ist die letztere Grösse (b) ungefähr gleich der in der Kettenrichtung gemessenen Länge des monomeren Restes. Die Proportionalitätskonstante λ kann ungefähr gleich $3\pi/2$ gesetzt werden (vgl. das im Anschluss an Gl. (11) Gesagte).

Der Vorzugswert der statistischen Gliedlänge A_m für eine polymerhomologe Reihe ist nach (51a) konstant, d. h. von Z unabhängig.

Nach dem in Abschnitt 4a Gesagten hat ein statistisches Fadenelement im wesentlichen die Eigenschaft, dass in einer sich selbst überlassenen Molekel beim Fortschreiten entlang dem Molekelfaden die Fortschreitungsrichtung, die in einem herausgegriffenen statistischen Fadenelement angetroffen wird, von den Fortschreitungsrichtungen im vorangehenden und im nachfolgenden statistischen Fadenelement als unabhängig betrachtet werden darf. Für die Vorstel-

lungen, die wir uns von der Knäuelungstendenz der Fadenmolekeln machen müssen, ist daher die Angabe eines Vorzugswertes A_m der statistischen Gliedlänge von besonderem Werte. Wir können jetzt beim Vergleich verschiedener Arten von Fadenmolekeln (z. B. beim Vergleich von Paraffin und von Cellulose) die Strecke A_m angeben, um die wir längs der Fäden fortschreiten müssen, damit die Aussage, die Fortschreitungsrichtung, die im Anfang der Strecke vorgelegen hatte, wirke sich praktisch nicht mehr aus, jeweils gleich gut erfüllt ist. Je grösser A_m , desto sperriger ist die Molekel gebaut.

Wir führen eine solche Berechnung des Vorzugswertes A_m am Beispiel der Nitrocellulose durch. Für diese ist K_m in Aceton gleich 11×10^{-4} . Das Molekulargewicht der Grundmolekel ist $M_g = 268$, die hydrodynamische Länge b der Grundmolekel auf Grund von Röntgen-Messungen ungefähr gleich $b = 5 \times 10^{-8}$ cm. Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhalten wir dann¹⁾ (für Nitrocellulose in Aceton)

$$A_m = 190 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

In analoger Weise sind aus den bekannten K_m -Konstanten anderer Stoffe die Vorzugslängen A_m berechnet und in Tabelle 4 zusammengestellt worden. Man ersieht aus der Übersicht mit Deutlichkeit, dass mit jeder Vergrößerung der an den Kettengliedern angebrachten Seitenketten der Raumerfüllungseffekt und damit der Vorzugswert A_m der statistischen Gliedlänge zunimmt. Man vergleiche hiezu etwa die A_m -Werte der Cellulose und ihrer Derivate oder diejenigen des Stoffpaares Polybenzyl-Polynitrobenzyl. Bei Stoffen mit ähnlicher Raumerfüllung, ähnlicher Länge der Kettenglieder und ähnlichem chemischem Bau stellen wir auch ähnliche Zahlwerte von A_m fest. Es lassen sich aber auch Stoffe mit sehr verschiedenem Bau miteinander vergleichen, z. B. die Paraffine mit den Cellulosen. Bei den letzteren findet sich, trotzdem der monomere Rest der Cellulose aus 5 Kettengliedern besteht, pro Glucoserest nur eine Bindung mit freier Drehbarkeit. Es ist diejenige an den die einzelnen Glucosereste verbindenden Sauerstoffatomen. Da der Valenzwinkel an diesen Sauerstoffatomen mit dem C—C-Valenzwinkel der Paraffine fast genau übereinstimmt und da ferner die Drehbarkeit um diese Bindung durch die sterische Wirkung der Nachbarn etwa gleich stark gehindert wird wie bei den Paraffinen, erwarten wir, dass in beiden Fällen die Zahl s_m der monomeren Reste, die auf ein statistisches Vorzugselement A_m fallen, etwa gleich gross ist. Aus der letzten Kolonne von Tabelle 4 entnimmt man, dass dies weitgehend der Fall ist.

¹⁾ Für die Ermittlung des Faktors λ würden uns in diesem Falle die schon erwähnten Messungen von *Mosimann* über die Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge zur Verfügung stehen. Auf Grund der dort angegebenen Zahlenwerte würde $\lambda = 6,3$ erhalten; der von uns geschätzte Wert $3\pi/2 = 4,7$ ist hiervon nur wenig verschieden, so dass der Wert $\lambda = 3\pi/2$ als durchaus gute Näherung vorläufig weiter benützt werden soll.

Es ist ferner bemerkenswert, dass A_m etwas vom Lösungsmittel abhängt, also wahrscheinlich durch den Grad der Solvatation beeinflusst wird.

Ferner sei darauf hingewiesen, dass der früher aus der Orientierungszahl bestimmte Wert für die Grösse A_m der Methylcellulosen ($A_m = 113 \times 10^{-8}$ cm) mit dem in Tabelle 4 angeführten, aus der Viskosität berechneten Wert $A_m = 130 \times 10^{-8}$ cm gut übereinstimmt.

Auffallend ist ferner der kleine A_m -Wert bei Kautschuk und Hydrokautschuk. Er ist kleiner als bei den Paraffinen, bei denen doch ein geringerer Raumerfüllungseffekt durch Seitenketten usw. zu erwarten ist. Wir dürfen wohl den Schluss ziehen, dass diese Produkte verzweigt sind, so dass unsere Gleichungen nicht ohne weiteres auf sie angewendet werden können. Dasselbe gilt für die von *Staudinger* und *Schultz*¹⁾ bei 135° polymerisierten Polystyrole, die eine viel geringere K_m -Konstante als analoge bei Zimmertemperatur polymerisierte Produkte aufweisen, eine Anomalie, die schon diese Autoren zu der Annahme einer Verzweigung führte. Ein solches, aus verzweigten Fadenmolekeln bestehendes Produkt muss, wie die einfache Überlegung zeigt, auch eine geringere Strömungsdoppelbrechung besitzen, als ein unter gleichen Bedingungen untersuchter unverzweigter Stoff von gleichem Polymerisationsgrad. Dies ist von *Signer*²⁾ auch tatsächlich bei dem erwähnten Polystyrol beobachtet und im Sinne einer Verzweigung gedeutet worden.


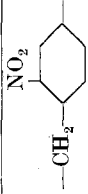
10. Beziehungen zwischen Viskosität, Strömungsdoppelbrechung und Strömungsdichroismus.

Wir haben im Vorigen mehrmals Gelegenheit genommen, darauf hinzuweisen, dass die Strömungsdoppelbrechungskonstante K_v (Gl. 29), die Orientierungskonstante K_ω (Gl. 34a) und die Viskositätskonstanten K_η oder K_m (Gl. 46a, 47a) von den die monomeren Reste kennzeichnenden Parametern in zum Teil analoger Weise abhängen. Anschliessend haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass sich infolgedessen zwischen diesen Konstanten bzw. zwischen dem Betrage der Strömungsdoppelbrechung, ihrer Orientierung und der Viskosität quantitative Beziehungen ergeben müssen, aus denen die die monomeren Reste kennzeichnenden Parameter teilweise herausfallen. Die vielseitige Weise, wie diese Parameter unter sich zusammenhängen, bringt es mit sich, dass die erwähnten quantitativen Beziehungen in verschiedenster Form wiedergegeben und geprüft werden können, wobei unter Umständen mehrere solcher Prüfungen auf dasselbe herauslaufen. Einige solche Zusammenhänge sollen nachstehend besprochen werden.

¹⁾ *Staudinger* und *Schultz*, B. **68**, 2320 (1935).

²⁾ *Signer*, Helv. **19**, 896 (1936).

Tabelle 4.1)

Polymerhomologe Reihe	Lösungsmittel	$K_m \times 10^4$	K_η	$K_{\omega} \times 10^6$ berechnet nach 6) (59)	Grundmolekel	M_g	$b \times 10^8 A_m \times 10^8$	j	$\frac{A_m j}{b}$	$\frac{A_m}{b} = s_m$
Cellulose	Kupfer(II)-tetr- amminhydroxyd	5,0	0,082	3,5	$---C_6H_7O_2(OH)_3---$	163	5,15	5	49	9,7
Cellulosetriacetat	m-Kresol. . . . Chloroform. . . .	6,3 5,3	0,15 0,13	6,1 5,3	$---C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3---$	240	5,15	5	92 80	18,5 16
Methylcellulose	Wasser Chloroform. . . . m-Kresol. . . .	11 11 13	0,21 0,21 0,25	8,6 8,6 10,2	$---C_6H_7O_2(OCH_3)_x(OH)_{3-x}---$	189 194 194	130 130 160	5	126 126 156	25 25 31
Äthylcellulose	Chloroform. . . . m-Kresol. . . .	12,5 11	0,28 0,25	11,5 10,2	$---C_6H_7O_2(OC_2H_5)_x(OH)_{3-x}---$	225	5,15	5	175 156	35 31
Nitrocellulose	Aceton Butylacetat	11 14	0,30 0,37	12 15	$---C_6H_7O_2(ONO_2)_3---$	268	5,15	5	185 224	37 45
Polybenzyl	Nitrobenzol	4,04	0,036	1,4		90	4,75	5	28	5,7
Polynitrobenzyl	Nitrobenzol	6,45	0,087	3,5		135	4,75	5	69	14
Paraffin	Benzol Chloroform. . . .	0,96 1,06	0,0013 0,0015	0,053 0,061	$---CH_2---$	14	1,27	1	11 12,6	11 12,6
Polyvinylchlorid	Dioxan	1,4	0,0086	0,34	$---CH-CH_2---$ Cl	62,5	2,53	2	17	9

Poly- ω -decansäure	Tetrachloräthan	15,4	0,26	11	$-(CH_2)_9-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} -$	170	13,9	23	11	18	1,6
Polystyrol, bei 20° C polymerisiert	Toluol	1,2	0,013	0,53	$-\overset{ }{CH}-CH_2-$ $\quad \quad C_6H_5$	104	2,53	35	2	28	14
Polyvinylacetat	Benzol	2,6	0,022	0,90	$-\overset{ }{CH}-CH_2-$	86	2,53	59	2	47	24
	Butylacetat	2,3	0,020	0,82	$-\overset{ }{CH}-CH_2-$ $\quad \quad OCOCH_3$			53	2	42	21
Polyacrylsäure	Wasser	2,9	0,024	1,0	$-\overset{ }{CH}-CH_2-$ $\quad \quad COOH$	84	2,53	64	2	51	26
Polyoxymethylen	Formamid (45° C)	0,8	0,0024	0,07	$-\overset{ }{CH_2}-O-$	30	2,7	5,5	2	4	2
	Chloroform (25° C)	2,4	0,0072	0,29	$-\overset{ }{CH_2}-O-$			16,5	2	12	6
Polyäthylenoxyd	Wasser	1,8	0,0079	0,32	$-\overset{ }{CH_2}-CH_2-O-$	44	3,75	9,5	3	7,6	2,5
Kautschuk	Benzol	3,0	0,020	0,82	$-\overset{ }{CH_2}-C \begin{array}{l} \diagup CH-CH_2- \\ \quad \quad \\ \quad \quad CH_3 \end{array} -$	68	5,0	13	4	11	2,8
Hydrokautschuk	Toluol	1,75	0,012	0,48	$-\overset{ }{CH_2}-CH-CH_2-CH_2-$ $\quad \quad \\ \quad \quad CH_3$	70	5,1	8	4	6,3	1,6
Polystyrol, bei 135° C polymerisiert	Toluol	0,46	0,0048	0,19	$-\overset{ }{CH}-CH_2-$ $\quad \quad C_6H_5$	104	2,53	13	2	10	5

1) Die angeführten K_m -Werte wurden aus *Philippoff*, Viskosität der Kolloide, Dresden und Leipzig 1942, S. 364, und aus *Howink*, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Leipzig 1939, S. 64 entnommen. Für die K_m -Konstanten von Polybenzyl und Polynitrobenzyl s. *Silvio Bezzi*, G. 66, 491 (1936); für die von Polyvinylchlorid s. *Staudinger und Schneiders*, A. 541, 151 (1939).

a) Viskosität und Betrag der Strömungsdoppelbrechung.

Wenn wir (28) durch (46) dividieren, so hebt sich der rechterhand in diesen Gleichungen vorkommende Polymerisierungsgrad Z heraus und wir erhalten:

$$\frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 \eta_{sp}} = \frac{\nu \cdot c}{\eta_{sp}} = \frac{K_\nu}{K_\eta} \text{ im limes } c = 0; \eta_0 q = 0 \quad (52)$$

Es soll hiernach die Strömungsdoppelbrechungszahl ν geteilt durch die Viskositätszahl einer Lösung für alle Glieder einer polymerhomologen Reihe identisch gleich dem Verhältnis der Doppelbrechungskonstanten K_ν zur Viskositätskonstanten K_η sein. Einsetzen dieser Konstanten aus (29) und (46a) gibt

$$\frac{K_\nu}{K_\eta} = \frac{(\nu_0^2 + 2)^2}{6 n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \pi \frac{16}{15} \frac{1}{kT} \quad (52a)$$

Die Voraussetzung, dass $\nu \cdot c / \eta_{sp}$ innerhalb einer polymerhomologen Reihe konstant sein muss, wird in Tabelle 5 an der Erfahrung geprüft.

Tabelle 5.

Polymerhomologe Reihe	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	ν	$\frac{\nu}{\eta_{sp}/c}$	Mittel
Polystyrole	0,6	$-2,5 \times 10^{-10}$	$-4,16 \times 10^{-10}$	$-4,44 \times 10^{-10}$
	1,0	$-3,9 \times 10^{-10}$	$-3,9 \times 10^{-10}$	
	1,6	$-7,2 \times 10^{-10}$	$-4,5 \times 10^{-10}$	
	2,2	$-10,9 \times 10^{-10}$	$-4,96 \times 10^{-10}$	
	2,7	$-12,8 \times 10^{-10}$	$-4,74 \times 10^{-10}$	
	5,6	$-24,4 \times 10^{-10}$	$-4,35 \times 10^{-10}$	
Methylcellulosen	28	$1,29 \times 10^{-7}$	$4,61 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-9}$
	43	$1,97 \times 10^{-7}$	$4,59 \times 10^{-9}$	
	55	$2,35 \times 10^{-7}$	$4,27 \times 10^{-9}$	
	74	$3,44 \times 10^{-7}$	$4,65 \times 10^{-9}$	
Nitrocellulosen	108	$-2,19 \times 10^{-7}$	$-2,03 \times 10^{-9}$	$-2,03 \times 10^{-9}$
	196	$-4,4 \times 10^{-7}$	$-2,24 \times 10^{-9}$	
	340	$-6,24 \times 10^{-7}$	$-1,83 \times 10^{-9}$	

In dieser Tabelle sind die an Polystyrolen einerseits¹⁾, an Methylcellulosen und Nitrocellulosen²⁾ andererseits³⁾ experimentell bestimmten Werte der Viskositäts- und Strömungsdoppelbrechungszahlen neben ihrem Quotienten eingetragen. Diese Quotienten schwanken

¹⁾ Signer und Gross, l. c.

²⁾ Bei Nitrocellulosen sind die angegebenen η_{sp}/c Werte aus Messungen von Fivian, Diss. Bern 1939, an den gleichen Produkten im Lösungsmittel Butylacetat auf das für die Strömungsdoppelbrechungsversuche als Lösungsmittel verwendete Cyclohexanon umgerechnet.

³⁾ A. Wissler, l. c.

innerhalb der Fehlergrenze um einen konstanten Wert; ein Gang ist nicht zu beobachten¹⁾.

Ausser auf die Konstanz des Verhältnisses $\nu \cdot c / \eta_{sp}$ kann die Prüfung auch auf den Zahlenwert, welcher durch (52a) gegeben sein soll, ausgedehnt werden. Leider können wir hier keine grosse Genauigkeit der quantitativen Voraussagen erwarten: nach dem, was im Anschluss an (24b) gesagt wurde, wäre ja $\alpha_1 - \alpha_2$, die Anisotropie des statistischen Fadenelementes, durch die Grösse

$$\left[n_a^2 - n_b^2 + \frac{(n_b^2 - n_0^2)^2}{n_b^2 + n_0^2} \right] \frac{\nu}{4\pi}$$

zu ersetzen, oder auch durch einen andern Ausdruck, welcher der Anisotropie des innern Feldes (Stäbchendoppelbrechung usw.) Rechnung trägt.

Anstatt genaue Werte für das Verhältnis (52a) voraussagen zu wollen, können wir daher umgekehrt aus dem beobachteten Wert von $\nu \cdot c / \eta_{sp}$ auf Grund von (52, 52a) auf die Anisotropie des statistischen Fadenelementes ($\alpha_1 - \alpha_2$) schliessen. Wir bemerken dabei von vornherein, dass in dem so errechneten Wert $\alpha_1 - \alpha_2$ der Einfluss des innern Feldes (Form—Doppelbrechung usw.) bereits eingeschlossen ist. Die Zahlenwerte, welche sich auf Grund der in Tabelle 5 gegebenen Mittelwerte für $\nu \cdot c / \eta_{sp}$ und Gleichung (52a) berechnen lassen, sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Substanz	Lösungsmittel	$\alpha_1 - \alpha_2$
Polystyrol	Cyclohexanon ($n_0 = 1,45$)	$- 30 \times 10^{-25}$
Methylcellulose . .	Wasser ($n_0 = 1,33$)	$+ 304 \times 10^{-25}$
Nitrocellulose . .	Cyclohexanon ($n_0 = 1,45$)	$- 140 \times 10^{-25}$

Die für Methylcellulose und Nitrocellulose gefundenen Anisotropiewerte besitzen eine Grösse, wie wir sie auf Grund des früher berechneten Wertes A_m (Tabelle 4) unter Berücksichtigung des chemischen Baues etwa erwarten können; dagegen scheint der für Polystyrol gefundene Wert auf den ersten Blick etwas klein zu sein. Wir erinnern daran, dass der auf Grund der Dehnungsdoppelbrechung von lösungsmittelfreiem Polystyrol von *W. Kuhn* und *F. Grün* erhaltene Wert (l. c. IV) der Anisotropie des statistischen Fadenelementes gleich $\alpha_1 - \alpha_2 = -180 \times 10^{-25}$ war, also 6mal grösser als der Wert nach Tabelle 6.

¹⁾ Es muss allerdings gesagt werden, dass bei den von *Signer* und *Gross* untersuchten Nitrocellulosen der Quotient $\nu \cdot c / \eta_{sp}$ mit steigendem Molekulargewicht beträchtlich zunimmt, während er bei den an der gleichen Stoffart von *Wissler* gemachten Untersuchungen konstant bleibt; die Abweichung beruht möglicherweise darauf, dass die *Signer*'schen Produkte nicht genügend monodispers waren.

Aus den Messungen der Lösungsmittelabhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung des Polystyrols von *Signer*¹⁾ lässt sich aber erkennen, dass gerade beim Stoffpaar Polystyrol-Cyclohexanon der Einfluss der Anisotropie des inneren Feldes (Stäbchendoppelbrechungsanteil) beträchtlich ist, so dass man eine wesentliche Verkleinerung von $\alpha_1 - \alpha_2$ gegenüber dem Wert im lösungsmittelfreien Polystyrol zu erwarten hat.

Im Anschluss an die für durchspülte Knäuel geltenden Gleichung (52) bestimmen wir wieder den analogen für starre Stäbchen geltenden Ausdruck. Es ergibt sich dafür:

$$\left(\frac{n_1 - n_2}{\eta_0 q c} \right) \left(\frac{c}{\eta_{sp}} \right)_{\text{Stab}} = \left(\frac{v \cdot c}{\eta_{sp}} \right)_{\text{Stab}} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \cdot \frac{2 \pi}{3} \frac{\delta_1 - \delta_2}{kT} \quad (53)$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von der entsprechenden für Knäuel geltenden Beziehung (52, 52a) nur durch eine unwesentliche Abänderung im Zahlenfaktor, wenn wir anstelle der Anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ des statistischen Fadenelements die Anisotropie $\delta_1 - \delta_2$ des Stäbchens setzen. Denken wir uns $\delta_1 - \delta_2$ wieder durch $(\beta_1 - \beta_2) Z$ ersetzt, so sehen wir, dass für starre Stäbe der Ausdruck $v c / \eta_{sp}$ proportional dem Polymerisationsgrade ist, während er bei durchspülten Knäueln vom Polymerisationsgrade unabhängig ist. Es sprechen also auch wieder die in Tabelle 5 angeführten Zahlenwerte für die Knäuel und gegen die Stäbchenhypothese.

Der Vollständigkeit halber möchten wir noch erwähnen, dass die für den Strömungsdichroismus bespülter Fadenmolekeln angegebene Gleichung (42f) genau wie die für die Strömungsdoppelbrechung mit der Beziehung für die Viskosität kombiniert werden kann.

b) Beziehungen zwischen Viskosität und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung.

Wenn wir auf Grund der Beziehungen (34) und (46 bzw. 47), welche die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung einerseits, die Viskosität andererseits beschreiben, einen vom Polymerisationsgrade Z unabhängigen Zusammenhang herleiten wollen, so können wir so verfahren, dass wir (46) quadrieren und sodann den Quotienten mit (34) bilden. Wir erhalten dann

$$\frac{\omega}{\eta_0 q} \left(\frac{c}{\eta_{sp}} \right)^2 = \frac{K_\omega}{K_\eta^2} = \frac{10^3}{N_L kT K_\eta} = \frac{10^6}{N_L kT} \frac{48 \text{ s}}{\lambda N_L A^2 b} \quad (54)$$

oder, wenn wir nach (50) $A^2/s = b \cdot A_m$ setzen:

$$\frac{\omega}{\eta_0 q} \left(\frac{c}{\eta_{sp}} \right)^2 = \frac{48 \times 10^6}{\lambda N_L^2 kT} \frac{1}{A_m b^2} \text{ im limes } \eta_0 q = 0; c = 0 \quad (54a)$$

¹⁾ *Signer*, Z. physikal. Ch. [A] **150**, 257 (1930).

Um auch eine für grössere Winkel ω gültige Beziehung zu erhalten, quadrieren wir wieder (46), setzen den erhaltenen Ausdruck in (25b) ein und erhalten

$$\alpha h_0^2 = \frac{\lambda}{24} \frac{\eta_0 q}{kT} \frac{A^2}{s} b \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)^2 \frac{1}{K_\eta^2} = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)^2 \frac{2 \times 10^3}{RT} \frac{\eta_0 q}{K_\eta} \quad (25e)$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in (32b) ergibt sich:

$$\omega = \frac{1}{2} \operatorname{arc} \operatorname{tg} 2\eta_0 q \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)^2 \frac{10^3}{N_L kT K_\eta} \quad (54b)$$

Um die Beziehung (54) an der Erfahrung zu prüfen, wollen wir den Orientierungswinkel ω für eine Lösung von Nitrocellulose in Cyclohexanon ($\eta_0 = 0,023$) bei einem Strömungsgefälle $q = 2 \times 10^4$ berechnen und zwar für ein Produkt mit der Viskositätszahl $\eta_{sp}/c = 55$; dabei müssen wir nach (54) noch die Viskositätskonstante K_η kennen. Sie ist nach (47a) gleich der *Staudinger'schen* Konstanten K_m (gleich 12×10^{-4}) multipliziert mit dem Molekulargewicht M_g der Grundmolekel (gleich 268), also gleich $12 \times 10^{-4} \times 268 = 0,32$. Für den Auslöschwinkel ω (Winkel, den die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung mit der 45° -Richtung einschliesst), erhalten wir daher nach (54)

$$\omega = \eta_0 q \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)^2 \frac{10^3}{N_L kT K_\eta} = 0,145 \quad (54c)$$

oder

$$\omega = 8,5^\circ; \vartheta_{\max} = 45 - 8,5 = 36,5^\circ$$

Das steht in Übereinstimmung mit dem von *Signer* und *Gross* (l. c.) für dieses Beispiel gefundenen Werte von $\vartheta_{\max} = 36^\circ$. Die Übereinstimmung ist sogar genauer als angesichts der immerhin groben Modellbetrachtungen, die zu unseren Gleichungen geführt haben, erwartet werden konnte. Für eine andere Nitrocellulose mit $\eta_{sp}/c = 33$ gibt die Berechnung für dasselbe Strömungsgefälle q einen ϑ_{\max} -Wert von 42° , der Versuch (nach *Signer* und *Gross* l. c.) einen solchen von 39° . Bei den ebenfalls untersuchten höhermolekularen Produkten weichen die auf Grund von (54) bzw. (54b) berechneten von den experimentellen Werten noch stärker ab; nach dem wiederholt gemachten Hinweis werden wir es dann wahrscheinlich nicht mehr mit völlig durchspülten Knäueln zu tun haben.

Auf die praktische Bedeutung, welche den Beziehungen (54) und (54a) zukommt, werden wir sogleich zurückkommen. Vorher befassen wir uns mit einer andern Kombination von (34) und (46), welche auf den ersten Blick einleuchtend und zweckmässig erscheint. Durch Bildung des einfachen Quotienten erhalten wir aus (34) und (46):

$$\frac{\omega}{\eta_0 q} \frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{K_\omega}{K_\eta} Z = \frac{10^3}{N_L kT} Z \quad (55)$$

oder, wenn $N_L \cdot k = R$ (Gaskonstante) gesetzt und die Beziehung nach Z aufgelöst wird:

$$Z = \frac{\omega}{\eta_0 q} \left(\frac{c}{\eta_{sp}} \right) \frac{RT}{10^3} \quad (55a)$$

Diese Beziehung erlaubt es uns, den Polymerisationsgrad Z eines vorgegebenen Produktes ausschliesslich auf Grund zweier Messungen zu bestimmen, nämlich aus dem Orientierungswinkel ω bei einem gegebenen Strömungsgefälle q und der Viskositätszahl η_{sp}/c . Die Konstanten K_ω und K_η , zu deren Bestimmung bisher die gesamte polymerhomologe Reihe untersucht werden musste, brauchen zur Ermittlung von Z nicht mehr bestimmt zu werden; die in den Konstanten K_ω und K_η vorkommenden, von den Eigenschaften der monomeren Reste abhängigen Parameter heben sich bei der Bildung des Quotienten K_ω/K_η heraus.

Um den Anwendbarkeitsbereich von (55a) zu erweitern und sie auch zur Behandlung von Fadenmolekeln mit unbekanntem Grundmolekulargewicht brauchbar zu machen, ersetzen wir die in (55a) vorkommende Konzentration c in Grundmolen pro Liter durch die Konzentration p in Gramm gelösten Stoffes pro 100 cm^3 Lösung. Für Stoffe, deren Grundmolekulargewicht M_g bekannt ist, gilt dann

$$p = \frac{c \cdot M_g}{10} \quad (56)$$

Wir haben dann, weil das Molekulargewicht M der hochpolymeren Substanz gleich $Z \cdot M_g$ ist:

$$M = \frac{\omega}{\eta_0 q} \left(\frac{p}{\eta_{sp}} \right) \frac{RT}{10^2} \quad (55b)$$

Diese sehr einfache Gleichung gestattet also, aus der Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q$ und dem Grenzwert des Quotienten aus spezifischer Viskosität und Konzentration p in % (g Substanz pro 100 cm^3 Lösung) für unendliche Verdünnung das Molekulargewicht durchspülter Fadenmolekeln zu berechnen.

Wir prüfen diese Beziehung an den von *Wissler*¹⁾ untersuchten Methylcellulosen. Dieser fand bei einem Präparat, das eine

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{p} \right) = 1,48$$

zeigte, eine Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q$ von $1,4 \times 10^{-4}$. Setzen wir diese Werte in (55b) ein und berücksichtigen, dass $R = 8,13 \times 10^7$ Erg/Grad und $T = 300^\circ$ abs. ist, so erhalten wir für das Molekulargewicht dieses Präparates 23 600. Dieser Wert steht mit dem von *Signer* und *Tavel*²⁾ in der Ultrazentrifuge ermittelten ($M = 24\,300$) in bester Übereinstimmung. Die für weitere Präparate ebenfalls festzustellende Übereinstimmung zwischen den nach Gleichung (55) berechneten und den mit

¹⁾ A. *Wissler*, l. c.

²⁾ R. *Signer* und P. v. *Tavel*, l. c.

Hilfe der Ultrazentrifuge (Sedimentationsgleichgewicht) bestimmten Molekulargewichten geht aus Tabelle 7 hervor.

Tabelle 7.

$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{p}$	$\frac{\omega}{\eta_0 q}$	Mol.-Gewicht ber. nach Gl. (55b)	Mol.-Gewicht nach ultra- zentrifugalen Messungen	K_m ber. nach Gl. (58a)
28	1,48	$1,4 \times 10^{-4}$	23 500	24 300	$11,9 \times 10^{-4}$
55	2,88	$5,7 \times 10^{-4}$	49 000	54 000	$11,2 \times 10^{-4}$
74	3,90	$10,5 \times 10^{-4}$	67 000	72 000	$11,1 \times 10^{-4}$
					Mittel $11,4 \times 10^{-4}$

Es ist von Interesse, den zu (55) analogen Ausdruck auch zu bilden für den Fall, dass es sich um Stäbchensole handelt. Wir finden durch Bildung des Quotienten aus (39) und (48)

$$\frac{\omega}{\eta_0 q} \frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{K'_\omega}{K'_\eta} Z \quad (\text{für Stäbchensole}) \quad (56)$$

oder

$$Z = \frac{\omega}{\eta_0 q} \left(\frac{c}{\eta_{sp}} \right) 2 \frac{RT}{10^3} \quad (\text{für Stäbchensole}) \quad (56a)$$

und wenn wir auch hier an Stelle der Konzentration c in Grundmol pro Liter, die Konzentration p in g pro 100 cm³ Lösung und an Stelle von Z das Molekulargewicht M der hochpolymeren Substanz einführen:

$$M = \frac{\omega}{\eta_0 q} \left(\frac{p}{\eta_{sp}} \right) 2 \frac{RT}{10^2} \quad (\text{für Stäbchensole}) \quad (56b)$$

Der Vergleich von (56a) mit (55a) bzw. (56b) mit (55b) zeigt, dass die beiden Formeln zu Berechnung des Polymerisationsgrades bis auf einen Faktor 2 miteinander übereinstimmen. Es ist also das Verhältnis $(K'_\omega/K'_m)_{\text{Stab}}$ fast gleich $(K_\omega/K_m)_{\text{Knäuel}}$ trotzdem, wie wir früher sahen, z. B.: $K_\omega, \text{Knäuel.}$ von K'_ω, Stab um viele Größenordnungen verschieden ist.

Praktisch hat das zur Folge, dass die Berechnung des Polymerisationsgrades Z aus (55a) oder des Molekulargewichts M aus (55b) nicht nur frei ist von Annahmen über die genaue Form und sonstige Parameter der monomeren Reste, ein Punkt, worauf wir schon hingewiesen haben, sondern dass die Berechnung praktisch genommen auch nicht von sonstigen Einzelheiten oder Eigentümlichkeiten des Modells beeinflusst wird. Tatsächlich wird ja die Anwendbarkeit der Formel 55a sogar durch den Übergang zum gestreckten Stab, welcher K_ω und K_m selber um viele Größenordnungen verschiebt, nur wenig beeinträchtigt.

Es lässt sich überblicken, dass sich die Orientierungskonstante K_ω einerseits und die Viskositätskonstante K_η andererseits beim Übergang vom bespülten zum undurchspülten Knäuel ebenfalls in gleichem Sinne um ähnlich grosse Faktoren ändern wird, so dass (55a) oder (55b) auch in diesem Falle eine annähernde Gültigkeit behält. In allem genommen heisst das, dass (55a und b) eine zur Berechnung des Polymerisationsgrades Z in weiten Grenzen gültige, gegen spezielle Voraussetzungen unempfindliche Unterlage darstellt¹⁾.

Die Berechnung von M kann, um es zu wiederholen, durchgeführt werden, sobald die Messung der beiden Grössen $\omega/\eta_0 q$ und η_{sp}/c an einer Substanz vorgenommen wird.

Ist nun aber für diese eine Substanz Z bekannt, so können wir durch Rückgreifen auf (34) den für die eine Substanz, aber auch für die ganze polymerhomologe Reihe gültigen K_ω -Wert und durch Rückgreifen auf (46) K_η oder (Gleichung 47a) K_m , also den für die polymerhomologe Reihe gültigen K_m -Wert, die Viskositätskonstante, erhalten.

Praktisch genommen heisst dies: Um für die ganze polymerhomologe Reihe die Molekulargewichte zu bestimmen, genügt es, für einen Vertreter derselben, die spezifische

¹⁾ Wir können diese Tatsache beispielsweise dazu verwenden, um aus den strömungsoptischen Messungen von *A. Wissler* an thymonucleinsaurem Natrium das ungefähre Molekulargewicht dieser Substanz zu ermitteln. *Wissler* (l. c.) stellte an einer wässrigen Lösung von Natriumthymonucleinat, der er zur Aufhebung des elektroviskosen Effekts 1% Natriumchlorid beigefügt hatte, eine Viskositätszahl (η_{sp}/p) = 5,7 und eine Orientierungszahl ($\omega/\eta_0 q$) = 0,041 fest.

Nun ist das thymonucleinsaure Natrium eine hochpolymere Kettenmolekel, über deren Gestalt (Stäbchen, durchspülte oder undurchspülte Knäuel) wir von vornherein nichts aussagen können. Wir werden daher versuchsweise das Molekulargewicht aus (55b) oder (56b) berechnen. Durch Einsetzen der *Wissler*'schen Messresultate in (55b) erhalten wir ein Molekulargewicht $M = 1,7 \times 10^6$, durch Einsetzen in (56b) ein Molekulargewicht $M = 3,4 \times 10^6$. Ohne uns hinsichtlich der Form der Thymonucleinatmolekeln festzulegen, gelingt es uns also, zu sagen, dass das Molekulargewicht dieser Substanz zwischen $1,7 \times 10^6$ und $3,4 \times 10^6$ liegen dürfte. Dieser Wert steht mit demjenigen, den man auf Grund verschiedener Beobachtungen an Thymonucleinsäure schätzt, (etwa 10^6) in guter Übereinstimmung (siehe z. B. *F. G. Fischer*, *Naturwiss.* **30**, 377 (1942)).

Auf Grund eines weiter unten (im Anschluss an Gl. (63)) mitgeteilten Kriteriums lässt sich zeigen, dass Natriumthymonucleinat nicht aus starren, eine Valenzkette bildenden Stäben mit monomolekularer Querabmessung bestehen kann (für die Länge des monomeren Restes würde sich ein unmöglicher Wert, nämlich $b = 1,8 \times 10^{-9}$ cm ergeben, während man unter der gemachten Annahme 6×10^{-8} cm erwartet). Dagegen lässt sich aus den *Wissler*'schen Angaben nicht entscheiden, ob man es mit undurchspülten Knäueln oder mit kurzen, relativ dicken Krystallitstäben zu tun hat. Die Auswertung der Annahme, dass bespülte Knäuel vorliegen, führt zu einem an sich möglichen Wert für die Parameter b , A_m usw., jedoch mit deutlichen Anzeichen dafür, dass undurchspülte Knäuel oder sogar eine Art länglicher Krystallite (= in sich stark assoziierte längliche undurchspülte Knäuel) vorliegen.

Viskosität und die Orientierungszahl experimentell zu bestimmen; für den Rest der Reihe genügen dann die spezifischen Viskositäten allein oder die Orientierungszahlen allein.

Die eben angedeutete Berechnung von K_ω bzw. für K_η aus den für einen Vertreter der polymerhomologen Reihe bestimmten Orientierungszahlen ($\omega/\eta_0 q$) und Viskositätszahlen (η_{sp}/c) kann natürlich auch, ohne dass der Z-Wert des einen Vertreters explizite ausgerechnet wird, bis zum Endergebnis formelmässig durchgeführt werden. Wir brauchen nur den Polymerisationsgrad Z aus (55a) in (34) bzw. in (46) einzusetzen. Wir erhalten dann sofort:

$$K_\omega = \left(\frac{\eta_0 q}{\omega} \right) \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)^2 \frac{10^6}{(RT)^2} \quad (57)$$

bzw.

$$K_\eta = \left(\frac{\eta_0 q}{\omega} \right) \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)^2 \frac{10^3}{RT} \quad (58)$$

oder nach (47a)

$$K_m = \left(\frac{\eta_0 q}{\omega} \right) \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)^2 \frac{10^3}{M_g RT} \quad (58a)$$

Dadurch ist tatsächlich die *Staudinger'sche* K_m -Konstante aus spezifischer Viskosität und Orientierungszahl eines Vertreters der polymerhomologen Reihe quantitativ zugänglich geworden. Die so berechneten K_m -Werte sind in der letzten Kolonne von Tabelle 7 mit angegeben. Das erhaltene Mittel von $11,4 \times 10^{-4}$ stimmt mit dem von *Staudinger* angegebenen Werte 11×10^{-4} überein. Dabei ist beizufügen, dass diese letztere Übereinstimmung, obwohl erwähnenswert, als eine Folge von andern bereits festgestellten Übereinstimmungen anzusehen ist.

Wir weisen weiter darauf hin, dass (58) im Grunde genommen mit (54) identisch ist. Weiter sehen wir aus (55) oder durch Vergleich von (57) und (58a), dass zwischen der Orientierungskonstanten K_ω und der Viskositätskonstanten K_η bzw. der *Staudinger'schen* Konstanten K_m die einfache Proportionalität besteht:

$$K_\omega = K_\eta \frac{10^3}{RT} = K_m M_g \frac{10^3}{RT} \quad (59)$$

Es lässt sich also aus der *Staudinger'schen* Konstanten K_m einer polymerhomologen Reihe die Orientierungskonstante K_ω berechnen. Die nach Gleichung (59) für verschiedene Stoffe berechneten K_ω -Konstanten sind der Tabelle 4 zu entnehmen. Für Methylcellulose ist z. B. $K_m = 11 \times 10^{-4}$, $M_g = 189$, also $K_m \cdot M_g \cdot 10^3/RT$ für $T = 300^\circ$ abs. gleich $0,86 \times 10^{-8}$. Tatsächlich haben wir (siehe Tabelle 2) gesehen, dass dies recht genau gleich dem Zahlenwert der Orientierungskonstanten K_ω von Methylcellulose ist.

Wir machen noch darauf aufmerksam, dass für Stäbchensole Beziehungen gelten würden, welche zu (57) und (58) ganz analog wären; sie lauten auf Grund von (39) und (48):

$$K'_{\omega, \text{Stab}} = \left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}\right)^3 \left(\frac{\eta_0 q}{\omega}\right)^2 \left(\frac{10^3}{2 RT}\right)^3 \quad (60)$$

$$K'_{\eta, \text{Stab}} = \left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}\right)^3 \left(\frac{\eta_0 q}{\omega}\right)^2 \left(\frac{10^3}{2 RT}\right)^2 \quad (61)$$

und daraus analog (59):

$$K'_{\omega, \text{Stab}} = K'_{\eta, \text{Stab}} \cdot \frac{10^3}{2 RT} \quad (62)$$

Beim Vergleich von (59) und (62) fällt wieder die bis auf einen Faktor 2 bestehende Gleichheit des Verhältnisses K'_{ω}/K'_{η} auf. Die verhältnismässige Geringfügigkeit dieses Zahlenfaktors hatte schon dazu geführt, dass die Polymerisationsgrade, welche sich bei gegebenem Zahlenwert von $\omega/\eta_0 q$ und η_{sp}/c aus (55a) bzw. aus (56a) berechnen, bis auf den Faktor 2 übereinstimmen.

Auf Grund von (55a) kann daher, wenn nur ein einziger Vertreter der polymerhomologen Reihe untersucht wird, zwar sehr wohl der Polymerisationsgrad Z richtig berechnet, über die Form aber, in der die Teilchen in Lösung vorliegen, noch keine Entscheidung getroffen werden. Die Entscheidung ergibt sich aber sofort, wenn mehrere Glieder der Reihe untersucht werden und die Abhängigkeit der Orientierungszahl einerseits, der Viskosität andererseits von Z verfolgt wird. In den vorstehenden Abschnitten haben wir uns eingehend hiermit befasst.

Auch in dem Falle, dass nur ein einzelner Vertreter der Reihe vorliegt, lässt sich aber ein Entscheid über die Form, in der die Teilchen vorliegen, nach Messung von $\omega/\eta_0 q$ und c/η_{sp} und Festlegung von Z auf Grund von (55a) wohl in den meisten Fällen in folgender Weise treffen:

Falls bespülte Fadenmolekeln vorliegen, erhalten wir z. B. K_{η} aus (58). Hieraus folgt auf Grund von (51) ein bestimmter Wert A_m als Vorzugswert der Länge des statistischen Fadenelementes; A_m ist ja durch K_{η} genau festgelegt, sobald wir über die hydrodynamische Länge b des monomeren Restes eine Annahme machen können. Aus den schon oft benützten Werten von K_m oder K_{ω} finden sich dann die in Tabelle 4 angegebenen Vorzugswerte A_m der Länge der statistischen Fadenelemente. Durch A_m , Z und b ist dann auch der Knäuelungsgrad $Q = L/\sqrt{h_0^2}$ festgelegt, indem dann gilt (vgl. 50):

$$Q^2 = \frac{Z^2 b^2}{\frac{3}{2} A_m Z \cdot b} = \frac{3}{2} \frac{Z b}{A_m} \quad (63)$$

Es lässt sich also, wenn statistisch geknäuelte, völlig durchspülte Fadenmolekeln angenommen werden, aus der Messung von $\omega/\eta_0 q$ und c/η_{sp} an einer Substanz das Wesentliche über Polymerisationsgrad und Grad der Knäuelung herleiten. Dieses Bild

braucht nach allen Beispielen, die schon besprochen wurden, im einzelnen nicht mehr ausgeführt zu werden.

Falls an Stelle eines Sols mit bespülten Fadenmolekeln ein Stäbchen-Sol vermutet wird, so hat man aus (56a) den Polymerisationsgrad Z zu berechnen, hat ihm aber auf Grund von (61) einen Wert $K'_{\eta, \text{Stab}}$ zuzuordnen. Für das im Anschluss an (42) erwähnte Polystyrol von *Signer* und *Gross* ist z. B. $\eta_{\text{sp}}/c = 34$. Ferner berechnet sich $\omega/\eta_0 q$ aus den dort befindlichen Angaben zu 3×10^{-3} . Somit ist

$$K'_{\eta, \text{Stab}} = 18 \times 10^{-7}$$

Auf Grund dieses K'_{η} -Wertes hätten wir nach (48a)

$$b^3 = K'_{\eta, \text{Stab}} \cdot \frac{32 \times 10^3}{\pi N_L} \text{ und } b = 3 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

Da dieser Wert von b viel kleiner ist als der Wert ($b = 2,5 \times 10^{-8}$ cm), den man auf Grund der chemischen Struktur der Grundmolekel und der *Röntgen*-Untersuchungen für die hydrodynamische Länge b der Grundmolekel erwarten müsste, folgt, dass die Stäbchenhypothese als Deutung für die beobachteten Erscheinungen ausscheiden muss. Ausschlaggebender noch wird wie gesagt der Vergleich polymerhomologer Produkte sein; doch ist es interessant, dass sich auch dann, wenn nur eine einzige Substanz der Reihe vorliegt, gewisse Kriterien angeben lassen.

Es wird kaum möglich sein, eine allgemeine Vorschrift darüber zu geben, wie im einzelnen Fall zwecks Ermittlung von Form und Grösse gelöster Molekeln vorzugehen ist. Die vorstehend beschriebenen Beziehungen und Beispiele dürften aber zeigen, dass es möglich ist, die an strömenden Lösungen beobachteten Erscheinungen der Doppelbrechung nach Betrag und Orientierung, ebenso die Viskositätserscheinungen quantitativ zu verstehen und zu einem einheitlichen Bilde zusammenzufassen.

Wenn wir die Ergebnisse früherer Arbeiten, welche sich teilweise auf den lösungsmittelfreien Zustand hochpolymerer Stoffe beziehen, mit berücksichtigen, so sehen wir, dass wir aus der Vorstellung heraus, dass hochpolymere Fadenmolekeln in ruhender Lösung und im elastisch festen ungedehntem Zustand statistische Knäuelgestalt besitzen, und dass diese Gestalt in der strömenden Lösung und im gedehnten Zustande der elastischen Substanz in weniger wahrscheinliche Konstellationen übergeführt wird, insgesamt die folgenden Effekte quantitativ zueinander in Beziehung gebracht haben:

1. die elastische Rückstellkraft beim Dehnen der lösungsmittelfreien Substanz,
2. die dabei auftretende Dehnungsdoppelbrechung der lösungsmittelfreien Substanz,

3. Betrag und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung in Lösung,

4. die Viskosität der Lösung,

5. die in künstlichen Schwerefeldern beobachtete Sedimentationsgeschwindigkeit und das Sedimentationsgleichgewicht.

Die Grösse, welche in erster Linie eine Rolle spielt, ist der Polymerisationsgrad Z oder, was ungefähr dasselbe ist, die hydrodynamische Gesamtlänge L der Fadenmolekeln. Daneben tritt, insbesondere für die Erscheinungen an Lösungen der mittlere Abstand zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt in der ruhenden Lösung, oder, was wiederum praktisch damit identisch ist, der Knäuelungsgrad L/\bar{h}_0 und schliesslich, sofern es sich um optische Messungen handelt, die Anisotropie des statistischen Fadenelementes $\alpha_1-\alpha_2$. Die letztere Grösse ist ihrerseits, was die ungefähre Grösse betrifft, durch unmittelbare Messungen (Depolarisation des Streulichtes usw. an den Dämpfen der monomeren Substanz) an Molekeln festgestellt.

Da die Zahl dieser voneinander unabhängigen Parameter (welche durch andere, von diesen abhängige Parameter ersetzt werden können), kleiner als die Zahl der quantitativ erklärten Messgrössen ist, ergeben sich zwischen den angeführten Erscheinungen mannigfache quantitative Beziehungen. Die quantitative experimentelle Bestätigung derselben ist eine wertvolle Stütze für die statistische Knäuelgestalt der Molekeln. Bei Zugrundelegung anderer Modellvorstellungen würden dagegen andersartige quantitative Beziehungen resultieren, welche mit den Versuchen in Widerspruch stehen.

Von besonderem Werte ist das positive Ergebnis, dass die genannten Bestimmungsstücke wie Z , L und $(\alpha_1-\alpha_2)$ einer experimentellen Bestimmung nach teilweise neuen Methoden zugänglich werden und dass die Verfeinerung des Vergleichs mit der Erfahrung eine Verfeinerung der Modelle in qualitativer und quantitativer Hinsicht verspricht.

Zusammenfassung.

Fadenmolekeln hochpolymerer Stoffe, welche in ruhender Lösung eine statistisch wahrscheinlichste Gestalt (loses Knäuel) haben, erfahren in strömender Lösung nicht nur Richtungsänderungen der Fadenachse; vielmehr werden durch die von der strömenden Flüssigkeit ausgeübten Kräfte auch Änderungen der Gestalt, insbesondere Änderungen des Abstandes h zwischen Molekelanfangs- und -endpunkt erzwungen.

Bei der quantitativen Behandlung ist der Fall, dass der Molekel-faden bei seiner Bewegung in der Flüssigkeit gleichmässig vom Lösungsmittel bespült wird, zu unterscheiden von dem Falle, dass ein Knäuel vorliegt, in dessen Gefüge das eingeschlossene Lösungsmittel immobilisiert ist.

Bei völlig bespülten Fadenmolekeln ist die Geschwindigkeit des Absinkens in einem künstlichen Schwerfeld vom Polymerisationsgrade unabhängig, für undurchspülte Knäuel dagegen proportional der Quadratwurzel aus dem Polymerisationsgrade Z .

Bei niedrigem Polymerisationsgrad liegen im allgemeinen völlig bespülte Fäden vor, während bei sehr hohem Polymerisationsgrad ein Übergang zum nichtdurchspülten Knäuel stattfindet. Dies wird aus Messungen von *Mosimann* über die Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge entnommen und qualitativ begründet.

Für den Fall völlig bespülter Fäden wird das Problem der Richtungsverteilung und der Längenänderung des Vektors h (Vektor vom Anfangs- zum Endpunkt der Fadenmolekel) in strömender Flüssigkeit quantitativ behandelt. Das Ergebnis ist in Fig. 4a bis 4e anschaulich gemacht.

Zwecks quantitativer Beschreibung der Strömungsdoppelbrechung werden diese Ergebnisse in Beziehung gesetzt zu kürzlich veröffentlichten Betrachtungen von *W. Kuhn* und *F. Grün*, auf Grund derer es möglich ist, die optische Anisotropie einer Fadenmolekel, welcher eine bestimmte Länge des Vektors h aufgeprägt ist, in Abhängigkeit von h , sowie in Abhängigkeit von der optischen Anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ des einzelnen statistischen Fadenelementes anzugeben.

Der Betrag der Strömungsdoppelbrechung wird am besten gemessen durch die Strömungsdoppelbrechungszahl

$$\nu = \left(\frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} \right)_{\text{limes } \eta_0, q = 0; c = 0}$$

Für sie gilt das Gesetz:

$$\nu = K_\nu \cdot Z$$

Es ist also die Strömungsdoppelbrechungszahl gleich einer Konstanten multipliziert mit dem Polymerisationsgrade Z .

Dieses Gesetz, auf welches bisher nicht aufmerksam gemacht wurde, wird an der Erfahrung bestätigt. Die Konstante K_ν wird dabei näherungsweise berechnet unter Benützung des von *W. Kuhn* und *F. Grün* aus der Dehnungsdoppelbrechung von lösungsmittelfreiem Polystyrol ermittelten Wertes der Anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ des einzelnen statistischen Fadenelementes.

Bei grossen Werten von Z bleibt die Strömungsdoppelbrechungszahl ν etwas hinter dem nach dem Proportionalitätsgesetz zu erwartenden Wert zurück, und zwar deswegen weil die Fäden bei grossem Z nicht mehr völlig durchspült sind, was auch aus der Sedimentationsgeschwindigkeit gefolgert wurde.

Die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung erfolgt bei kleinem Strömungsgefälle q unter 45° , bei grösserem Strömungsgefälle mehr und mehr parallel zur Strömungsrichtung. Messen wir

die Orientierung durch den Winkel ω , welchen die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung mit der 45°-Richtung einschliesst, so gilt

$$\left(\frac{\omega}{\eta_0 q}\right)_{\text{limes } \eta_0 q = 0; c = 0} = K_\omega \cdot Z^2$$

$\omega/\eta_0 q$ wird als Orientierungszahl bezeichnet. Auch dieses Gesetz wird an der Erfahrung bestätigt. Die Orientierungskonstante K_ω kann näherungsweise aus den Abmessungen der monomeren Reste bestimmt werden.

Ähnlich wie für die Strömungsdoppelbrechung werden Voraussagen über einen Strömungsdichroismus gemacht, welcher beispielsweise dann zu erwarten ist, wenn in die Fadenmolekeln starre Elemente eingebaut sind, welche anisotrope chromophore Gruppen tragen.

Die teilweise Entknäuelung der Fadenmolekeln in strömenden Lösungen wirkt sich auch auf die Viskosität aus. Für kleines Strömungsgefälle liefert die quantitative Behandlung für völlig durchspülte Knäuel genau das von *Staudinger* empirisch gefundene Gesetz, wonach

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{limes } c = 0} = K_\eta Z$$

ist. Auf eine ähnliche Betrachtung von *M. L. Huggins* wird hingewiesen. Die Konstante K_η wird für den Fall der Paraffinkohlenwasserstoffe berechnet und mit der Erfahrung in Übereinstimmung gefunden. Bei höheren Polymerisationsgraden Z ist nach früheren Überlegungen von *W. Kuhn* ein Anstieg von η_{sp}/c proportional $Z^{0,8}$ bis $Z^{0,5}$ zu erwarten, entsprechend einem Übergang vom vollständig bespülten Faden zum Falle des nichtdurchspülten Knäuels. Auch diese Aussage bestätigt sich beim Vergleich mit der Erfahrung.

Die Kombination der Viskositätsgesetze mit den die Strömungsdoppelbrechung regelnden Gesetzen liefert quantitative Beziehungen zwischen der Viskositätszahl η_{sp}/c , der Strömungsdoppelbrechungszahl $\nu = (n_1 - n_2)/q \eta c$ und der Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q$. Insbesondere zeigt sich, dass die Viskositätskonstante K_η bis auf einen Faktor $RT/10^3$ mit der Orientierungskonstanten K_ω identisch ist. Auch dies wird an der Erfahrung bestätigt.

Ferner ist der Quotient aus der Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q$ und der Viskositätszahl η_{sp}/c gleich $RT/10^3 \cdot Z$. Damit gestattet die gleichzeitige Messung des Orientierungswinkels der Strömungsdoppelbrechung einerseits, der Viskositätszahl andererseits, eine neue Bestimmung des Polymerisationsgrades Z und zwar auch dann, wenn die Messung nur an einem einzigen Vertreter der polymerhomologen Reihe vorgenommen wird. Die so bestimmten Polymerisationsgrade Z stimmen mit den Werten, die mit Hilfe der Ultrazentrifuge gemessen sind, innerhalb der jeweiligen Messfehler überein.

Ebenso kann, wieder in Übereinstimmung mit der Erfahrung, die Viskositätskonstante K_η und die Orientierungskonstante K_ω angegeben werden, sobald an einem einzigen Vertreter der polymer-homologen Reihe eine Winkelmessung (Orientierungszahl) neben einer Viskositätsmessung (Viskositätszahl) vorliegt.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

141. Etude critique des réactifs des cations.

10. Réactifs des cations de l'argent

par Paul Wenger et Roger Duckert.

(Collaboratrice Mlle Y. Rusconi.)

(26 VI 43)

Nous avons étudié précédemment une série de cations du groupe du sulfure d'ammonium¹⁾, et nous donnons dans ces pages une étude consacrée, exceptionnellement, à un cation du groupe de l'hydrogène sulfuré.

Nous avons fait un examen de tous les réactifs de l'argent, qui sont fort nombreux, nous inspirant des mêmes principes critiques que précédemment.

Les données de départ nous ont été fournies par le rapport de la « Commission Internationale des Réactions et Réactifs Analytiques Nouveaux », complété par les indications de la bibliographie des années 1937—1943. Une série de réactifs organiques, de structure compliquée, ont été signalé d'une part par *J. V. Dubskey* et ses collaborateurs²⁾, et d'autre part par *V. Hovorka* et *V. Sykora*³⁾. Il ne s'agit pas, en fait, de réactifs à proprement parler. Ces chimistes ont fait des recherches approfondies sur les réactions et sur le groupement spécifique de l'argent. Ces études présentent un intérêt théorique très notoire, alors même que les réactifs qu'elles contiennent ne sont pas utilisables dans l'analyse chimique pratique.

1. Réactifs des ions de l'argent dont nous ne recommandons pas l'emploi.

Nous énumérons ci-dessous tous les réactifs que nous avons décidé d'écartier au cours de nos recherches; ils sont répartis en quatre groupes d'après leurs défauts caractéristiques.

¹⁾ 9me étude Helv. **26**, 338 (1943). Voir également Helv. **26**, 416 (1943).

²⁾ *J. V. Dubskey* et collaborateurs, *Mikrochemie* **25**, 124 (1938) et **28**, 145 (1940).

³⁾ *V. Hovorka* et *V. Sykora*, *Chem. Listy* **35**, 170 (1941); *C.* **1942**, I, 2041.