

Diacetyl und α -Naphthylamin.

1 Mol Diacetyl und 2 Mol α -Naphthylamin werden mit wenig Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 12 Stunden wird das Kondensationsprodukt abgesaugt. Diacetyl-di- α -naphthil krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, glänzenden Blättchen vom Smp. 154—155°.

5,557 mg Subst. gaben 0,406 cm³ N₂ (19°, 745 mm)

C₂₄H₂₀N₂ Ber. N 8,33 Gef. N 8,37%

Diacetyl und β -Naphthylamin.

Beim Erwärmen von 1 Mol Diacetyl mit 2 Mol β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung scheidet sich das Diacetyl-di- β -naphthil in der Hitze aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Gelbe Platten vom Smp. 225—226°.

3,869 mg Subst. gaben 0,289 cm³ N₂ (21°, 739 mm)

C₂₄H₂₀N₂ Ber. N 8,33 Gef. N 8,43%

Die Analysen wurden in unserem Laboratorium durch Frl. E. Beck ausgeführt.

Wir möchten auch an dieser Stelle den Kuratorien der Ciba-Stiftung und der J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung für die Unterstützung der Untersuchungen unsern verbindlichsten Dank sagen.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie

14. Bedeutung beschränkt freier Drehbarkeit für die Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Fadenmolekellösungen II

von Werner Kuhn und Hans Kuhn.

(14. XII. 45.)

In Teil I der vorliegenden Arbeit¹⁾ haben wir festgestellt, dass es Fadenmolekel geben kann, die, auch wenn sie gelöst sind, ihre Gestalt nicht beliebig rasch ändern und die daher einer Gestaltänderung z. B. in strömenden Lösungen einen besondern Widerstand, eine innere Viskosität entgegensetzen. Die innere Viskosität hängt mit einer beschränkt freien Drehbarkeit zwischen den die Fadenmolekel aufbauenden Kettengliedern zusammen.

In Teil I haben wir den Einfluss der inneren Viskosität von Fadenmolekeln auf die in strömender Lösung erfolgende Orientierung und teilweise Entknäuelung von Fadenmolekeln festgestellt (Bestimmung der Verteilungsfunktion der Fadenendpunkte relativ zum Fadenmittelpunkt hinsichtlich Betrag des Abstandes und Orientierung in der Lösung; Gleichungen 3,50 und 3,51). Wir haben festgestellt, dass diese Verteilungsfunktion bei mittlerem und grossem Strömungsfälle von der inneren Viskosität der Fäden abhängt. Als Folge hiervon fanden wir, dass die Zähigkeit einer Suspension bei mittlerem und grossem Strömungsfälle ebenfalls von der inneren Viskosität der Fäden abhängt (Auftreten einer Abhängigkeit der Zähigkeit

¹⁾ W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. **28**, 1533 (1945).

vom Strömungsgefälle bei grosser innerer Viskosität der Fadenmolekel). Qualitativ stellten wir fest, dass auch die Strömungsdoppelbrechung von der Verteilungsfunktion und damit von der inneren Viskosität oder Halbstarrheit der Fadenmolekel abhängen muss. Im vorliegenden Teil II werden wir uns quantitativ mit dem Einfluss der Halbstarrheit der Fadenmolekel auf Betrag und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung befassen. Ebenso werden wir auf die Beziehungen eingehen, welche sich durch Kombination von Angaben über die Viskosität einerseits, die Doppelbrechung andererseits gewinnen lassen. Dabei werden wir alle Bezeichnungen von Teil I beibehalten und die Abschnitte, Formeln und Abbildungen fortlaufend numerieren.

V. Optische Eigenschaften von strömenden Fadenmolekellösungen.

1. Optische Anisotropie einer einzelnen Fadenmolekel.

Genau wie in Teil I dieser Arbeit nehmen wir an, dass jede einzelne Fadenmolekel in der Lösung aus N statistischen Fadenelementen der Länge A besteht. Wir nehmen weiter an, dass die optische Polarisierbarkeit jedes einzelnen statistischen Fadenelementes durch ein Rotationsellipsoid beschrieben werden kann mit den Achsen α_1 parallel und α_2 senkrecht zum Vektor A .

Es lässt sich dann, wie in einer Arbeit von *W. Kuhn* und *F. Grün* (l. c. V) gezeigt werden konnte, die optische Polarisierbarkeit des Gesamtfadens ebenfalls durch ein Rotationsellipsoid beschreiben, wobei die Rotationsachse mit der Richtung des Vektors h (Vektor vom Anfangspunkt zum Endpunkt des Fadens) übereinstimmt. Bezeichnen wir mit γ_1 und γ_2 die Polarisierbarkeiten des Gesamtfadens parallel und senkrecht zum Vektor h , so ist nach l. c. V:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{3}{5} \frac{h^2}{NA^2} \quad (5,1)$$

Die Anisotropie der Polarisierbarkeit des Gesamtfadens ($\gamma_1 - \gamma_2$) ist also proportional der Anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ des einzelnen statistischen Fadenelementes und im übrigen proportional dem Quadrat des Abstandes h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt. (5,1) gilt für bescheidene Werte von h . Betreffend genauere Ausdrücke für grössere Werte von h siehe l. c. V, insbesondere dortige Gleichung (50a).

Auf Grund der Beziehung (5,1) (gegebenenfalls auch deren höheren Näherungen) einerseits und der Verteilungsfunktion (3,50) oder (3,51) andererseits ist es leicht, Betrag und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung anzugeben. Durch die Verteilungsfunktion ist ja die Häufigkeit gegeben, mit der die verschiedenen Orientierungen und die Beträge der Vektoren h vertreten sind und durch (5,1) der Beitrag der betreffenden Fadenmolekel zur optischen Polarisierbarkeit des Mediums. Es ist dann nicht schwer, die optische Anisotropie der gesamten Lösung und, indem man von den Polarisierbar-

keiten zu den Brechungsindizes übergeht, die Doppelbrechung anzugeben (siehe l.c. V, Gleichungen 61, 62, 69 und 70).

2. Betrag der Strömungsdoppelbrechung einer Lösung von Fadenmolekeln.

a) Betrag der Strömungsdoppelbrechung einer Lösung von Fadenmolekeln beliebiger innerer Viskosität bei kleinem Strömungsgefälle.

Aus der für Teilchen beliebiger innerer Viskosität bei kleinem Strömungsgefälle gültigen Verteilungsfunktion (3,44a) und Gleichung (5,1) ergibt sich als Unterschied der beiden Hauptbrechungsindizes:

$$n_1 - n_2 = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{2}{5} G \alpha' \bar{h}_0^2 (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (5,2)$$

(kleines Strömungsgefälle, beliebige innere Viskosität)

n_0 bedeutet darin den Brechungsindex des Lösungsmittels, G , wie schon erwähnt, die Anzahl von Fäden pro cm^3 Lösung, $\bar{h}_0^2 = 2/3 N A^2$ das mittlere Abstandsqadrat zwischen Fadenanfangspunkt und Fadenendpunkt in ruhender Lösung und α' ist nach (3,40b) gleich

$$\frac{\lambda L}{32} \frac{\eta_0 q}{kT}$$

also eine dem Strömungsgefälle q proportionale Grösse.

Ganz ähnlich wie im Anschluss an die für die Viskosität von Fadenmolekellösungen gültige Gleichung (4,15) stellen wir fest, dass die bei kleinem Strömungsgefälle beobachtete Strömungsdoppelbrechung einer Lösung von Fadenmolekeln mit gegebener hydrodynamischer Länge L , gegebenen mittleren Abstandsqadrat \bar{h}_0^2 und gegebener Anisotropie der Polarisierbarkeit eines statistischen Faden-elementes $\alpha_1 - \alpha_2$ unabhängig von der inneren Viskosität der gelösten Fäden ist.

Unter Verwendung der Beziehung (4,16) folgt aus (5,2), dass auch die l.c. I einge-führte Strömungsdoppelbrechungszahl

$$v = \left(\frac{n_1 - n_2}{\eta_0 q c} \right)_{\text{limes } \eta_0 q = 0} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{2}{5} \frac{N_L}{Z \cdot 10^3} \frac{\lambda L}{32} \frac{\bar{h}_0^2}{kT} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (5,3)$$

ähnlich wie die Viskositätszahl (Gl. (4,17)) unabhängig davon ist, ob die gelösten Fäden kleine oder grosse innere Viskosität besitzen. Die l.c. I gezogenen Schlussfolgerungen über die Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechungszahl polymerhomologer Fadenmolekel fehlender innerer Viskosität vom Polymerisationsgrad können daher unverändert auf den allgemeinen Fall beliebiger innerer Viskosität übertragen werden.

b) Betrag der Strömungsdoppelbrechung bei beliebigem Strömungsgefälle in einer Lösung von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität.

Als Unterschied $n_1 - n_2$ der beiden Hauptbrechungsindizes einer strömenden Lösung von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität

finden wir unter Verwendung der Beziehungen (3,50) und (5,1) den für beliebiges Strömungsgefälle gültigen Ausdruck¹⁾:

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

(beliebiges Strömungsgefälle, kleine innere Viskosität)

Aus (5,4) ist zu erkennen, dass die Strömungsdoppelbrechung zuerst linear, dann stärker als linear mit der dem Strömungsgefälle proportionalen Grösse $\alpha' \overline{h_0^2}$ ansteigt. Anschaulich ist dieser Zusammenhang aus Fig. 9 zu entnehmen (Kurve 1). Als Abszisse ist $\alpha' \overline{h_0^2}$ aufgetragen, als Ordinate der zugehörige Wert von

$$\frac{n_1 - n_2}{\alpha_1 - \alpha_2} \frac{6 n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \frac{15}{8 \pi} \frac{1}{G}$$

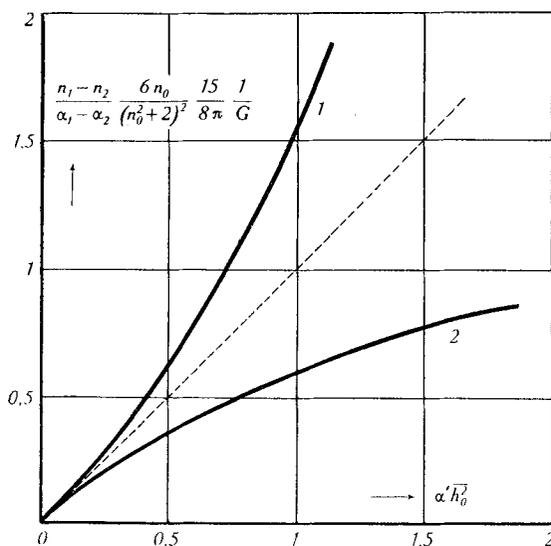


Fig. 9.

Abhängigkeit des Betrages der Strömungsdoppelbrechung ($n_1 - n_2$) von $\alpha' \overline{h_0^2}$. (Es ist $\alpha' \overline{h_0^2}$ proportional dem Strömungsgefälle q , indem nach (3,40b) gilt:

$$\alpha' \overline{h_0^2} = \frac{\lambda L \eta_0}{32 k T} \overline{h_0^2} q).$$

Kurve 1: Fadenmolekül fehlender innerer Viskosität.

Kurve 2: Fadenmolekül mit grosser innerer Viskosität.

c) Betrag der Strömungsdoppelbrechung bei beliebigem Strömungsgefälle von einer Lösung von Fadenmolekülen mit grosser innerer Viskosität.

Für den Fall einer Lösung von Fadenmolekülen mit grosser innerer Viskosität ergibt sich in ganz analoger Weise aus (3,51) und (5,1)

¹⁾ Gleichung (5,4) unterscheidet sich von der i. e. I unter etwas anderen Annahmen erhaltenen Gleichung (24; i. e. I) durch das Auftreten der Grösse α' an Stelle der Grösse α . Über die Bedeutung dieses Unterschiedes vgl. die im Anschluss an Gleichung (3,50) gemachte Bemerkung.

$$n_1 - n_2 = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \cdot \frac{4 \pi}{3} \cdot \frac{2}{5} G (\alpha' h_0^2) \sqrt{R_1^2 + R_2^2} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (5,5)$$

(beliebiges Strömungsgefälle, grosse innere Viskosität)

wobei:

$$R_1 = \frac{\alpha' h_0^2}{2} \cdot \frac{\int_0^\infty e^{-x} \left(2 + \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' h_0^2)^2 x^2\right)^{\frac{\sqrt{3}+1}{3\sqrt{3}}} \left(2 - \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' h_0^2)^2 x^2\right)^{\frac{\sqrt{3}-1}{3\sqrt{3}}} \frac{(1 + \frac{3}{16} (\alpha' h_0^2)^2 x^2) x^3}{(1 + \frac{3}{8} (\alpha' h_0^2)^2 x^2) (1 + (\alpha' h_0^2)^2 x^2)} dx}{\int_0^\infty e^{-x} \left(2 + \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' h_0^2)^2 x^2\right)^{\frac{\sqrt{3}+1}{3\sqrt{3}}} \left(2 - \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' h_0^2)^2 x^2\right)^{\frac{\sqrt{3}-1}{3\sqrt{3}}} dx} \quad (5,5a)$$

und:

$$R_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\int_0^\infty e^{-x} \left(2 + \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' h_0^2)^2 x^2\right)^{\frac{\sqrt{3}+1}{3\sqrt{3}}} \left(2 - \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' h_0^2)^2 x^2\right)^{\frac{\sqrt{3}-1}{3\sqrt{3}}} \frac{x^2}{1 + (\alpha' h_0^2)^2 x^2} dx}{\int_0^\infty e^{-x} \left(2 + \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' h_0^2)^2 x^2\right)^{\frac{\sqrt{3}+1}{3\sqrt{3}}} \left(2 - \sqrt{3} + \frac{3}{8} (\alpha' h_0^2)^2 x^2\right)^{\frac{\sqrt{3}-1}{3\sqrt{3}}} dx} \quad (5,5b)$$

Die in (5,5a) und (5,5b) auftretenden Integrale können auf graphischem Wege gelöst werden. Es ergibt sich dann die durch den Linienzug 2 Fig. 9 wiedergegebene Abhängigkeit der Grösse

$$\frac{n_1 - n_2}{\alpha_1 - \alpha_2} \cdot \frac{6 n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \cdot \frac{15}{8 \pi} \frac{1}{G}$$

von $\alpha' h_0^2$. Bei kleinen Werten von $\alpha' h_0^2$ geht die Kurve 2 in die das Verhalten von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität darstellende Kurve 1 über; das entspricht der oben erwähnten Feststellung, wonach der Betrag der Strömungsdoppelbrechung bei kleinem Strömungsgefälle von der Grösse der inneren Viskosität unabhängig ist. Bei grösseren Werten von $\alpha' h_0^2$ wächst dagegen die Doppelbrechung verdünnter Lösungen von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität (Kurve 2) im Gegensatz zu derjenigen von Lösungen von Fadenmolekeln kleiner innerer Viskosität (Kurve 1) schwächer als proportional mit dem Strömungsgefälle an. Ähnlich wie aus dem Vorhandensein oder Fehlen einer Strukturviskosität darüber entschieden werden kann, ob eine gegebene Lösung von Fadenmolekeln aus Fäden besteht, die dem Grenzfall kleiner oder grosser innerer Viskosität näher stehen, so kann auch aus dem Verlauf der Strömungsdoppelbrechung eine Unterscheidung dieser beiden Grenzfälle getroffen werden.

Um den Vergleich mit der Erfahrung bequem durchführen zu können, ist es von Nutzen, die in Fig. 9 dargestellten Kurven durch je einen charakteristischen Parameter zu kennzeichnen.

Zur Charakterisierung des Verhaltens von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität wählen wir als solchen Parameter den Wert von $\alpha'\overline{h}_0^2$ (Abszisse in Fig. 9), bei dem die Doppelbrechung gerade zweimal so gross ist als sie wäre, wenn ihr anfänglich proportionaler Anstieg auch bei grösseren Werten von $\alpha'\overline{h}_0^2$ beibehalten würde. Aus Fig. 9 oder durch Einsetzen in Gleichung (5,4) findet man dafür den Zahlenwert $\alpha'\overline{h}_0^2 = 1,73$.

In ähnlicher Weise können wir das Verhalten von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität durch Angabe des Betrages von $\alpha'\overline{h}_0^2$ charakterisieren, bei dem die Doppelbrechung halb so gross ist als sie wäre, wenn der anfänglich proportionale Anstieg bei grösseren Werten des Strömungsgefälles beibehalten würde. Aus Fig. 9 erkennt man, dass diese Bedingung bei $\alpha'\overline{h}_0^2 = 1,55$ erfüllt ist.

d) Vergleich mit den Beobachtungen.

Die an Lösungen völlig durchspülter Fadenmolekel durchgeführten Messungen der Strömungsdoppelbrechung bewegen sich alle im Bereiche von so kleinen Werten der Grösse $\alpha'\overline{h}_0^2$, dass ein Abweichen der Doppelbrechung vom proportionalen Anstieg mit wachsendem Gefälle nicht zu erwarten ist und, wie die Messungen zeigen, auch nicht beobachtet wurde.

Wie bei der Untersuchung der Strukturviskosität stellen wir daher fest, dass Aussagen über die Grösse der inneren Viskosität wieder nur auf Grund von Messungen an Lösungen teilweise durchspülter Fadenmolekel gemacht werden können.

α) Polystyrol in Cyclohexanon.

Das von *Signer* und *Gross*¹⁾ untersuchte Polystyrol vom Polymerisationsgrad 4400²⁾ und einer Viskositätszahl $\eta_{sp}/c = 34$ weist den für Fadenmolekel fehlender innerer Viskositätszahl zu erwartenden überproportionalen Anstieg der Strömungsdoppelbrechung bei grossen Werten des Strömungsgefälles auf (qualitativ wie Kurve 1, Fig. 9). An einer Lösung des erwähnten Präparates in der Konzentration $c = 0,025$ Grundmol pro Liter in Cyclohexanon wurde bei einem Strömungsgefälle $q = 9 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ eine Doppelbrechung beobachtet, die gerade 2mal so gross war wie die Doppelbrechung, die man zu erwarten hätte, wenn der anfänglich proportionale Anstieg auch bei grösseren Werten des Strömungsgefälles erhalten bliebe. Wir berechnen nun den zugehörigen Wert von $\alpha'\overline{h}_0^2$ und vergleichen ihn mit dem theoretisch unter der Annahme von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität zu erwartenden im letzten Abschnitt mitgeteilten Zahlenwert (1,73). Setzen wir $\eta_0 = 0,042^3)$ und die angegebenen

¹⁾ *R. Signer* und *H. Gross*, Z. physikal. Ch. [A] **165**, 161 (1933).

²⁾ Nach ultrazentrifugalen Messungen von *R. Signer* und *H. Gross*, Helv. **17**, 59 (1934).

³⁾ Für η_0 ist die Viskosität der Lösung (nicht des Lösungsmittels) zu setzen. Vgl. l. c. I, Anm. 2, S. 1426.

Werte ($Z = 4400$, $\eta_{sp}/c = 34$, $q = 9 \times 10^3$, $R = 8,13 \times 10^7$ und $T = 300^\circ$) in (4,26) ein, so erhalten wir für $\alpha' h_0^2 = 2,2$. Daraus dürfen wir schliessen, dass die betrachteten Polystyrolmolekel zwar keine fehlende, aber doch eine nur kleine innere Viskosität besitzen. Wir werden später sehen, dass dieselbe Schlussfolgerung auch auf Grund von andern Beobachtungen am gleichen Stoff gezogen werden kann.

β) Nitrocellulose in Butylacetat.

Ein hiervon ganz abweichendes Verhalten weist eine ebenfalls von *Signer* und *Gross* (l.c.) untersuchte Nitrocellulose vom Polymerisationsgrad 3200¹⁾ und einer Viskositätszahl $\eta_{sp}/c = 380$ in Butylacetat auf. Ihre 0,002-grundmolare Lösung ($\eta_0 = 1,29 \times 10^{-2}$) zeigt bei hohen Werten des Strömungsgefälles einen schwächer als proportional mit dem Gefälle ansteigenden Betrag der Strömungsdoppelbrechung (qualitativ wie Kurve 2, Fig. 9). Bei einem Strömungsgefälle $q = 38000$ (was nach Gleichung (4,26) einem Wert der Grösse $\alpha' h_0^2 = 23$ entspricht) ist die Strömungsdoppelbrechung halb so gross als sie wäre, wenn der anfänglich proportionale Anstieg bei grösseren Werten des Gefälles erhalten bliebe. Da für Fadenmolekel mit grosser innerer Viskosität nach dem oben Gesagten schon bei $\alpha' h_0^2 = 1,55$ eine gleichstarke Abweichung des Betrages der Strömungsdoppelbrechung vom proportionalen Anstieg eintreten müsste, schliessen wir, dass die untersuchten Molekel eine innere Viskosität mittlerer Grösse besitzen. Dies steht in Übereinstimmung mit den nach Teil I aus der Strukturviskosität zu ziehenden Folgerungen: Nach Gleichung (4,28) oder Fig. 8 haben wir tatsächlich einer Nitrocellulose vom Polymerisationsgrade $Z = 3200$, wenn dieselbe sich in einem Lösungsmittel mit $\eta_0 = 1,29 \times 10^{-2}$ befindet, einen Wert

$$\log \left(\frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} - 1 \right) = -0,5 \quad \text{also} \quad \frac{D_{\text{tang}}}{D_{\text{rad}}} = 1,3$$

zuzuordnen.

γ) Nitrocellulose in Cyclohexanon.

Im Vergleich hiezu ist das Verhalten einer von *Wissler*²⁾ untersuchten in Cyclohexanon gelösten Nitrocellulose vom Polymerisationsgrad 3500 und der Viskositätszahl 400 von Interesse. Cyclohexanon besitzt eine etwa 3mal grössere Viskosität als Butylacetat; dagegen ist der Polymerisationsgrad der von *Wissler* untersuchten Nitrocellulose vom Polymerisationsgrad des von *Signer* und *Gross* untersuchten Produktes (vorstehend Abschnitt β) nur wenig ver-

¹⁾ Nach Messungen von *H. Mosimann* (l.c.) in der Ultrazentrifuge.

²⁾ *A. Wissler*, Diss. Bern 1941.

schieden. Nach Gleichung (4,28) oder Fig. 8 erwarten wir nun, dass die im viskoserem Lösungsmittel (Cyclohexanon) gelöste Nitrocellulose ein Verhalten zeigt, welches dem Verhalten von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität näher steht als das Verhalten der in Butylacetat gelösten Substanz. In der Tat hat nun *Wissler* einen linearen Anstieg des Betrages der Strömungsdoppelbrechung bis zu $\eta_0 q = 500$ (was nach (4,26) einem Wert $\alpha' \bar{h}_0^2 = 38$ entspricht) beobachtet; der für beträchtliche innere Viskosität charakteristische in Butylacetat beobachtete unterproportionale Verlauf tritt also überhaupt nicht mehr in Erscheinung.

3. Orientierung der Strömungsdoppelbrechung einer Lösung von Fadenmolekeln.

a) Orientierung der Strömungsdoppelbrechung einer Lösung von Fadenmolekeln beliebiger innerer Viskosität bei kleinem Strömungsgefälle.

Aus (3,44a) und (5,1) folgt als Winkel ϑ_0 zwischen der Strömungsrichtung und der Richtung maximaler (bzw. minimaler) Brechung (Richtung von n_1), den wir in einer Lösung von Fadenmolekeln beliebiger innerer Viskosität bei kleinem Strömungsgefälle antreffen:

$$\vartheta_0 = \frac{\pi}{4} \quad (5,6)$$

Bei kleinem Strömungsgefälle ist also die Richtung maximaler (bzw. minimaler) Brechung bei beliebiger innerer Viskosität um 45° zur Strömungsrichtung geneigt.

b) Orientierung der Strömungsdoppelbrechung einer Lösung von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität.

Für Fadenmolekel fehlender innerer Viskosität ist die Richtung maximaler (bzw. minimaler) Brechung bei beliebigem Strömungsgefälle gegeben durch:

$$\cotg 2 \vartheta_0 = \alpha' \bar{h}_0^2 \quad (5,7)$$

(beliebiges Strömungsgefälle, kleine innere Viskosität)

wobei α' nach (3,40b) gleich

$$\frac{\lambda L}{32} \frac{\eta_0 q}{kT}$$

also dem Strömungsgefälle q proportional ist. Bei kleinem Strömungsgefälle q geht (5,7) in (5,6) über.

Wie i. c. I wollen wir für die weitere Diskussion die Orientierung der Doppelbrechung anstatt durch den Winkel ϑ_0 durch

$$\omega = \frac{\pi}{4} - \vartheta_0 \quad (5,8)$$

messen, also durch den Winkel zwischen der Doppelbrechung bei gesteigertem Strömungsgefälle und der Richtung der Doppelbrechung in der Grenze von verschwindendem Gefälle.

Es folgt dann aus (5,7)

$$\operatorname{tg} 2 \omega = \operatorname{cotg} 2 \vartheta_0 = \alpha' \overline{h_0^2} \tag{5,9}$$

Der Winkel

$$\omega = \frac{1}{2} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \alpha' \overline{h_0^2} \tag{5,9a}$$

ist als Kurve 1 in Fig. 10 in Abhängigkeit des Arguments $\alpha' \overline{h_0^2}$ graphisch dargestellt.

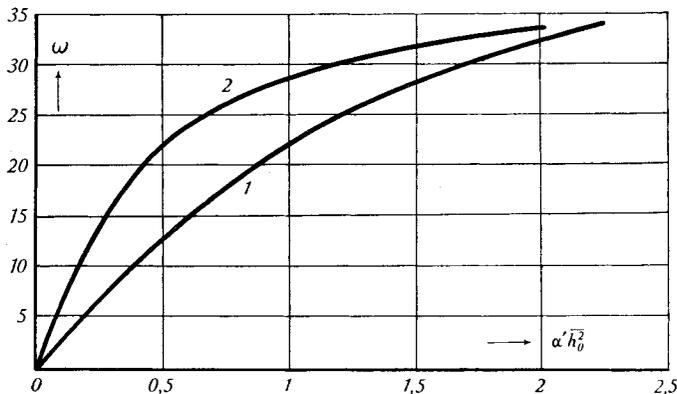


Fig. 10.

Abhängigkeit der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung von $\alpha' \overline{h_0^2}$ (α' ist proportional dem Strömungsgefälle). ω ist der Winkel zwischen Strömungsdoppelbrechung und 45°-Richtung (Richtung der Doppelbrechung in der Grenze von verschwindendem Gefälle).

Kurve 1: Fadenmolekel fehlender innerer Viskosität.

Kurve 2: Fadenmolekel mit grosser innerer Viskosität.

Für kleine Winkel ω , also für relativ kleines Strömungsgefälle, können wir $\operatorname{tg} 2 \omega$ durch das Argument, also 2ω (ausgedrückt im Bogenmass) ersetzen. Gleichzeitig ersetzen wir α' aus (3,40b), teilen beiderseits durch $\eta_0 q$ und erhalten für Fadenmolekel mit kleiner innerer Viskosität

$$\left(\frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\limes \eta_0 q = 0} = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda}{32} \frac{L \overline{h_0^2}}{kT} \right) \tag{5,10}$$

(kleines Strömungsgefälle, kleine innere Viskosität)

einen Ausdruck, den wir l.e. I als Orientierungszahl bezeichnet haben.

Setzen wir nach Gleichung (3,10): $L = Z \cdot b$ und nach Gleichung (3,41a):

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

so ergibt sich aus (5,10)

$$\left(\frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\limes \eta_0 q = 0} = \frac{K_\omega}{D_{\text{rad}} = D_{\text{tang}}} \cdot Z^2 \tag{5,11}$$

wobei

$$\frac{K_\omega}{D_{\text{rad}} = D_{\text{tang}}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda}{48} \frac{b}{kT} \frac{A^2}{s} \tag{5,11a}$$

Die Orientierungszahl wächst also in einer polymerhomologen Reihe vollständig durchspülter Fadenmolekel fehlender innerer Viskosität proportional mit dem Quadrat des Polymerisationsgrades an, ein Ergebnis, welches schon l.c. I mitgeteilt und mit der Erfahrung in Übereinstimmung gefunden wurde¹⁾.

c) Orientierung der Strömungsdoppelbrechung einer Lösung von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität.

Für Fadenmolekel mit grosser innerer Viskosität folgt an Stelle von (5,9)

$$\operatorname{tg} 2 \omega = \operatorname{cotg} 2 \vartheta_0 = \frac{R_1}{R_2} \quad (5,12)$$

(beliebiges Strömungsgefälle, grosse innere Viskosität)

wobei R_1 und R_2 die durch (5,5a) und (5,5b) dargestellten Funktionen der Grösse $\alpha' \bar{h}_0^2$ bedeuten. Für kleine Werte von $\alpha' \bar{h}_0^2$ lässt sich an Stelle von (5,12) durch Reihenentwicklung schreiben:

$$\operatorname{cotg} 2 \vartheta_0 = \operatorname{tg} 2 \omega = 3 \alpha' \bar{h}_0^2 (1 - 10 (\alpha' \bar{h}_0^2)^2 + \dots) \quad (5,13)$$

(kleines Strömungsgefälle, grosse innere Viskosität)

Anschaulich wird die Beziehung (5,12) durch den Linienzug 2 der Fig. 10 dargestellt, welcher die Abhängigkeit des Orientierungswinkels ω vom Parameter $\alpha' \bar{h}_0^2$ darstellt.

Aus (5,13) folgt als Orientierungszahl von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität die Beziehung:

$$\left(\frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\text{limes } \eta_0 q = 0} = \frac{3}{2} \left(\frac{\lambda}{32} \frac{L \bar{h}_0^2}{kT} \right) \quad (5,14)$$

(grosse innere Viskosität)

Durch Vergleich von (5,10) und (5,14) erkennt man, dass die Orientierungszahl im Gegensatz zur Viskositätszahl und zur Strömungsdoppelbrechungszahl bei Fadenmolekeln von gegebener hydrodynamischer Fadenlänge L und gegebenem mittleren Abstandsquadrat \bar{h}_0^2 noch von der inneren Viskosität der untersuchten Fadenmolekel abhängig ist. Im Grenzfall sehr grosser innerer Viskosität ist die Orientierungszahl unter sonst gleichen Bedingungen dreimal so gross wie bei fehlender innerer Viskosität.

Die Abhängigkeit der Orientierungszahl polymerhomologer Fadenmolekel mit grosser innerer Viskosität vom Polymerisationsgrad Z wird anstelle der für fehlende innere Viskosität erhaltenen Gleichung (5,11) durch die Beziehung

$$\left(\frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\text{limes } \eta_0 q = 0} = \frac{K_\omega}{D_{\text{rad}} \ll D_{\text{tang}}} \cdot Z^2 \quad (5,15)$$

mit

$$\frac{K_\omega}{D_{\text{rad}} \ll D_{\text{tang}}} = \frac{3}{2} \frac{\lambda}{48} \frac{b}{kT} \frac{A^2}{s} \quad (5,15a)$$

¹⁾ Der l.c. I unter etwas andern Annahmen erhaltene Ausdruck für die Orientierungszahl unterscheidet sich von der jetzt erhaltenen Beziehung um einen Faktor 2, ein Unterschied, der sich erst bei dem weiter unten betrachteten Zusammenhang dieser Grösse mit der Viskositätszahl in mit der Erfahrung vergleichbarer Weise bemerkbar macht.

ausgedrückt. Wie im Falle von Fadenmolekeln kleiner innerer Viskosität wächst also die Orientierungszahl von Fäden grosser innerer Viskosität in einer polymerhomologen Reihe proportional mit dem Quadrat des Polymerisationsgrades an. Allein die Proportionalitätskonstante unterscheidet sich für die beiden Extremfälle um einen Faktor 3.

Nun ist aber schon mehrmals erwähnt worden, dass die innere Viskosität von Fadenmolekeln mit wachsendem Polymerisationsgrad abnimmt. Es kann also vorkommen, dass innerhalb einer polymerhomologen Reihe von Fadenmolekeln die niedermolekularen Vertreter dem Grenzfall von Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität, die hochmolekularen Vertreter dagegen dem Grenzfall fehlender innerer Viskosität angehören. Die Orientierungskonstante muss dementsprechend einen Gang mit dem Polymerisationsgrad im Sinne einer Abnahme um den Faktor 3 aufweisen. Gleichzeitig bewirkt nun aber die mit wachsendem Polymerisationsgrad abnehmende Durchspülung ebenfalls ein allmähliches Abfallen der Orientierungskonstanten mit zunehmendem Z. Die beiden Einflüsse überlagern sich und es dürfte daher schwierig sein, aus dem experimentell beobachteten Gang von K_{ω} sichere Schlüsse auf die Grösse der innern Viskosität zu ziehen.

d) Vergleich mit den Beobachtungen.

α) Nitrocellulose in Butylacetat.

Als erstes Beispiel betrachten wir eine von *Signer* und *Gross*¹⁾ untersuchte Nitrocellulose vom Polymerisationsgrad 235. Die 0,015-grundmolare Lösung dieses Stoffes in Butylacetat ($\eta_0 = 1,3 \times 10^{-2}$) weist bei zwei verschiedenen Werten des Strömungsgefälles q die aus Tabelle IV ersichtlichen Orientierungswinkel ω_{gem} der Strömungsdoppelbrechung auf. Da die Viskositätszahl der betrachteten Substanz $\eta_{sp}/c = 55$ ist, können die den beiden Strömungsgefällen entsprechenden Werte des Parameters $\alpha' \overline{h}_0^2$ nach Gleichung (4,26) berechnet werden. Die unter der Annahme grosser bzw. fehlender innerer Viskosität bei diesen Werten von $\alpha' \overline{h}_0^2$ zu erwartenden Orientierungswinkel ω_{ber} können darauf aus Fig. 10 abgelesen werden. Die in solcher Weise erhaltenen Zahlenwerte sind in den beiden letzten Kolonnen der Tabelle IV aufgeführt. Ein Vergleich mit ω_{gem} (Kolonne 5 der Tabelle IV)

Tabelle IV.

Orientierung der Strömungsdoppelbrechung von Nitrocellulosen.

| Z | $\frac{\eta_{sp}}{c}$ | Lösungsmittel | q | ω_{gem} | $\alpha' \overline{h}_0^2$ | ω_{ber} $D_{tang} \gg D_{rad}$ | ω_{ber} $D_{tang} = D_{rad}$ |
|-----|-----------------------|---|--------|----------------|----------------------------|--|--|
| 235 | 55 | Butylacetat (η_0 der Lösung $1,3 \times 10^{-2}$) | 10 000 | 4,6° | 0,07 | 4,7° | 2,0° |
| | | | 20 000 | 7,4° | 0,14 | 8,8° | 3,8° |
| 235 | 55 | Cyclohexanon (η_0 der Lösung $3,6 \times 10^{-2}$) | 10 000 | 5,8° | 0,19 | 11° | 5,0° |
| | | | 20 000 | 9,2° | 0,38 | 18,5° | 9,5° |
| 145 | 33 | Cyclohexanon (η_0 der Lösung $3,4 \times 10^{-2}$) | 10 000 | 3,9° | 0,065 | 4,3° | 1,8° |
| | | | 20 000 | 6,3° | 0,13 | 8,2° | 3,6° |
| | | | 30 000 | 8° | 0,20 | 12° | 5,4° |

1) l. c.

zeigt, dass das betrachtete Produkt eine grosse innere Viskosität besitzt, genau wie es auf Grund der oben angeführten Betrachtungen hervorgeht. (Nach Fig. 8 ist nämlich die tangentielle Diffusionskonstante D_{tang} des Zustandspunktes 35mal grösser als die radiale Diffusionskonstante D_{rad} .)

β) Nitrocellulose in Cyclohexanon.

Nach Gleichung (4,28) und Fig. 8 erwarten wir ausserdem, dass dieselbe Nitrocellulose im Lösungsmittel Cyclohexanon, welches eine 3mal grössere Viskosität besitzt als Butylacetat, in derselben Konzentration ein Verhalten zeigt, welches dem Verhalten von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität näher steht als das Verhalten in Butylacetat. (Nach Fig. 8 oder Gleichung (4,28) erwarten wir, dass $D_{\text{tang}} = 12 \cdot D_{\text{rad}}$ ist, während, wie gesagt, in Butylacetat $D_{\text{tang}} = 35 D_{\text{rad}}$ beträgt.) Die entsprechenden ebenfalls von *Signer* und *Gross* durchgeführten Messungen zeigen nun, wie aus Tabelle IV hervorgeht, dass sogar eine weit stärkere Verschiebung des Verhaltens im Strömungsgefälle durch den Wechsel des Lösungsmittels eintritt als man auf Grund dieser Überlegungen erwartet. Man erkennt, dass das Verhalten des besprochenen Präparates ($Z = 235$) in Cyclohexanon vom Verhalten von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität kaum unterschieden werden kann, dass also $D_{\text{tang}} \cong D_{\text{rad}}$ ist. Dies dürfte dem Umstand zuzuschreiben sein, dass die Hemmung der freien Drehbarkeit aufeinanderfolgender Kettenglieder einer Fadenmolekel und damit deren innere Viskosität stark von den speziellen sterischen und energetischen Einflüssen des am Faden assoziierten Lösungsmittels abhängig ist.

Die als drittes Beispiel in Tabelle IV angeführte Nitrocellulose von geringerem Polymerisationsgrad ($Z = 145$) lässt erkennen, dass auch im Lösungsmittel Cyclohexanon die zu erwartende Zunahme der inneren Viskosität polymerhomologer Fadenmolekel mit abnehmendem Polymerisationsgrad eintritt. Die angeführten Zahlenwerte lassen erkennen, dass das erwähnte Produkt ein Verhalten zeigt, welches etwa in der Mitte zwischen dem Verhalten der beiden Extremfälle steht. Wir schätzen aus den angegebenen Zahlenwerten, dass für das betrachtete Präparat $D_{\text{tang}} \cong 3 D_{\text{rad}}$ ist. Durch die in Teil I, S. 1577, durchgeführte Überlegung folgt weiter, dass für Nitrocellulose in Cyclohexanon

$$B \cong \frac{10^{-5}}{Z} \quad (5,16)$$

ist, während nach Gleichung (4,27) die Grösse B von Nitrocellulosen in Butylacetat

$$B = \frac{2,3 \times 10^{-4}}{Z}$$

beträgt.

Wir werden diese Betrachtungen, die sich auf eine Anzahl weiterer experimentell untersuchter Stoffe übertragen liessen, bei einer nachfolgenden Besprechung der Beziehungen zwischen Viskositätszahl und Orientierungszahl in etwas anderer Form weiterführen.

4. Beziehungen zwischen Viskosität und Strömungsdoppelbrechung.

Beim Vergleich der Viskosität, des Betrages und der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung mit der Erfahrung sind wir so vorgegangen, dass wir den die Grösse dieser Erscheinungen bestimmenden Parameter $\alpha' \bar{h}_0^2$ nach Gleichung (4,26) aus der experimentell festgestellten Viskositätszahl des untersuchten Produkts berechneten. Dadurch waren wir auf die Kenntnis der nur ungenau bekannten, die Molekel kennzeichnenden Parameter, von denen $\alpha' \bar{h}_0^2$ abhängig ist, nicht angewiesen. Wie schon l. c. I gezeigt wurde, lassen sich nun eine Reihe weiterer Beziehungen zwischen Viskosität, Betrag und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung finden, aus denen die nur ungenau bekannten, die Molekel kennzeichnenden Parameter ebenfalls 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 solcher Zusammenhänge sollen nachstehend besprochen werden.

a) Beziehungen zwischen Viskosität und Betrag der Strömungsdoppelbrechung.

Wenn wir (5,3) durch (4,17) dividieren, so heben sich die rechterhand in diesen Gleichungen vorkommenden Grössen \bar{h}_0^2 , λ und L heraus und wir erhalten

$$\frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 \eta_{sp}} = \frac{\nu \cdot c}{\eta_{sp}} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \pi \frac{8}{15} \frac{1}{kT} \quad \text{im limes } c \rightarrow 0; \eta_0 q = 0 \quad (5,17)$$

(beliebige innere Viskosität)

Es soll hiernach die Strömungsdoppelbrechungszahl ν geteilt durch die Viskositätszahl einer Lösung für alle Glieder einer polymerhomologen Reihe, unabhängig von der inneren Viskosität, gleich einer für die polymerhomologe Reihe charakteristischen Konstanten sein. Diese Voraussage ist l. c. I für verschiedene polymerhomologe Reihen von Fadenmolekeln geprüft und mit der Erfahrung in Übereinstimmung gefunden worden.

Aus dem beobachteten Wert von $\nu c / \eta_{sp}$ können wir auf Grund von (5,17) auf die Anisotropie des statistischen Fadenelementes

($\alpha_1 - \alpha_2$) schliessen¹⁾. Dabei ist zu bemerken, dass der so errechnete Wert ($\alpha_1 - \alpha_2$) den Einfluss des inneren Feldes (Formdoppelbrechung usw.) bereits eingeschlossen enthält. In Kolonne 4 von Tabelle V sind die Zahlenwerte von ($\alpha_1 - \alpha_2$), welche sich auf Grund der in der 3. Kolonne dieser Tabelle angegebenen experimentell gefundenen Werte von $\nu \cdot c / \eta_{sp}$ ²⁾ nach Gleichung (5,17) berechnen lassen, zusammengestellt.

Tabelle V.

| Substanz | Lösungsmittel | $\frac{\nu c}{\eta_{sp}}$ | $\alpha_1 - \alpha_2$ |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------|------------------------|
| Polystyrol | Cyclohexanon ($n_0 = 1,45$) | $-4,44 \times 10^{-10}$ | -60×10^{-25} |
| Methylcellulose | Wasser ($n_0 = 1,33$) | $4,52 \times 10^{-9}$ | $+608 \times 10^{-25}$ |
| Nitrocellulose | Cyclohexanon ($n_0 = 1,45$) | $-2,03 \times 10^{-9}$ | -280×10^{-25} |

b) Beziehungen zwischen Viskosität und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung.

Aus der für Fadenmolekel fehlender innerer Viskosität gültigen Beziehung (5,10) und aus (4,17) folgt durch Quotientenbildung

$$\frac{\omega}{\eta_0 q} \cdot \frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{1}{2} \frac{10^3}{kTN_L} \frac{L}{b} \quad (5,18)$$

oder, wenn $N_L k = R$ (Gaskonstante) und nach Gleichung (3,10) $L/b = Z$ gesetzt und die Beziehung nach Z aufgelöst wird:

$$Z = 2 \frac{RT}{10^3} \frac{\omega}{\eta_0 q} \cdot \frac{c}{\eta_{sp}} \quad \text{im limes } c = 0; q = 0 \quad (5,19)$$

(fehlende innere Viskosität)

In analoger Weise folgt aus (5,14) und (4,17) für Fadenmolekel mit grosser innerer Viskosität:

$$Z = \frac{2}{3} \frac{RT}{10^3} \frac{\omega}{\eta_0 q} \cdot \frac{c}{\eta_{sp}} \quad \text{im limes } c = 0; q = 0 \quad (5,20)$$

(grosse innere Viskosität)

Die Beziehungen (5,19) bzw. (5,20) erlauben uns, den Polymerisationsgrad eines vorgegebenen Produktes von Fadenmolekeln grosser bzw. fehlender innerer Viskosität auf Grund zweier Messungen zu bestimmen, nämlich aus der Orientierungszahl und der Viskositätszahl.

Der Vergleich der Beziehungen (5,19) und (5,20) zeigt ferner, dass wir einem Produkt von unbekannter innerer Viskosität, dessen Orientierungszahl und dessen Viskositätszahl experimentell ermittelt wor-

¹⁾ Auf diese Tatsache ist l. c. I bereits aufmerksam gemacht worden. Die l. c. I zugrundegelegten etwas anderen Modellvorstellungen hatten aber zur Folge, dass die damals angegebenen und in Tab. 6 jener Arbeit zusammengestellten Werte von $\alpha_1 - \alpha_2$ um einen Faktor 2 zu klein ausfielen.

²⁾ Die angegebenen Zahlenwerte sind der Tab. 5, l. c. I, S. 1452, entnommen.

den ist, ein Molekulargewicht zuzuschreiben haben, das sich um einen Faktor drei unterscheidet, je nachdem die betreffende Substanz aus Fadenmolekeln mit grosser oder kleiner innerer Viskosität aufgebaut ist¹⁾.

Ist umgekehrt das Molekulargewicht eines Stoffes (z. B. auf Grund ultrazentrifugaler Messungen) bekannt, so kann durch Vergleich mit den Polymerisationsgraden, welche unter der Annahme grosser bzw. fehlender innerer Viskosität aus den ebenfalls bestimm- baren Grössen der Viskositätszahl und der Orientierungszahl berech- net worden sind, entschieden werden, welchem dieser Grenzfälle die untersuchten Fadenmolekel näher stehen.

α) Beispiel der Methylcellulose in Wasser.

Wir zeigen dies am Beispiel einer von *Wissler* (l. c.) untersuchten Methylcellulose vom ultrazentrifugal bestimmten Polymerisations- grad 129. Das Produkt besitzt in wässriger Lösung eine Viskositäts- zahl $\eta_{sp}/c = 28$ und eine Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q = 1,4 \times 10^{-4}$. Wir machen nun zunächst die Annahme fehlender innerer Viskosität und finden durch Einsetzen der angegebenen Zahlenwerte in (5,19) unter Berücksichtigung davon, dass $R = 8,13 \times 10^7$ erg/Grad und $T = 300^0$ abs. ist, einen Polymerisationsgrad $Z_{D_{tang} = D_{rad}} = 244$. Unter der An- nahme von Fadenmolekeln grosser innerer Viskosität folgt dagegen durch Einsetzen in (5,20) ein Polymerisationsgrad $Z_{D_{tang} \gg D_{rad}} = 81$. Da der wahre ultrazentrifugal bestimmte Polymerisationsgrad etwa in der Mitte zwischen den für die beiden Grenzfälle sich ergebenden Werten liegt, schliessen wir, dass die untersuchten Methylcellulose- molekel eine innere Viskosität mittlerer Grösse besitzen.

Für das untersuchte Präparat wird also $D_{tang} \simeq 2 D_{rad}$, also $\frac{D_{tang}}{D_{rad}} - 1 \simeq 1$ sein. Ferner ist die Viskosität von Wasser gleich 10^{-2} . Setzen wir $b = 5,15 \times 10^{-8}$ und²⁾

$$\lambda = \frac{1}{0,42 + 0,01 \sqrt{Z}} = 1,9,$$

so folgt aus Gleichung (4,28) als Reibungskonstante B von Methylcellulosemolekeln

$$B = \frac{2 \cdot 10^{-6}}{Z}$$

¹⁾ l. c. I wurde an Stelle von (5,19) unter den damals zugrundegelegten, etwas an- deren Annahmen die Beziehung

$$Z = \frac{RT}{10^3} \frac{\omega}{\eta_0 q} \cdot \frac{c}{\eta_{sp}}$$

erhalten. Die nach dieser Beziehung berechneten Polymerisationsgrade, die l. c. I irr- tümlicherweise als die wahren Polymerisationsgrade angesprochen wurden, stehen, wie man durch Vergleich mit (5,19) und (5,20) erkennt, etwa in der Mitte zwischen den unter der Annahme grosser bzw. kleiner innerer Viskosität sich ergebenden Werten.

²⁾ Siehe S. 1577 und Anm. 1, S. 1573.

β) Polystyrol in Cyclohexanon.

In analoger Weise besitzt das Seite 76 betrachtete, von *Signer* und *Gross*¹⁾ untersuchte Polystyrol vom ultrazentrifugalen Polymerisationsgrad 4400 und der Viskositätszahl $\eta_{sp}/c = 34$ eine Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q = 2,6 \times 10^{-3}$. Durch Einsetzen dieser Werte in (5,19) folgt als Polymerisationsgrad bei fehlender innerer Viskosität $Z_{D_{tang} = D_{rad}} = 6000$; unter der Annahme grosser innerer Viskosität ergibt sich aus (5,20) $Z_{D_{tang} \gg D_{rad}} = 2000$. Daraus schliessen wir in Übereinstimmung mit den aus dem überproportionalen Anstieg der Strömungsdoppelbrechung mit dem Strömungsgefälle gezogenen Schlussfolgerungen, dass die betrachteten Fäden eine zwar nicht fehlende aber doch nur kleine innere Viskosität besitzen.

Schätzen wir $D_{tang} \simeq 1,5 D_{rad}$ und $\lambda \leq 0,5$, so ergibt sich mit $\eta_0 = 0,062$ nach dem im I. Teil S. 1577 Gesagten als Reibungskonstante B polymerhomologer Polystyrole (in Cyclohexanon) $B = \frac{10^{-3}}{Z}$.

 γ) Nitrocellulose in Cyclohexanon.

Die am Beispiel einer Methylcellulose und eines Polystyrols durchgeführten Überlegungen lassen sich auch auf die von *Signer* und *Gross*²⁾ sowie von *Wissler*³⁾ im Lösungsmittel Cyclohexanon untersuchten Nitrocellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades übertragen. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tabelle VI zusammengestellt. In Kolonne 6 ist das Verhältnis

$$\frac{Z - Z_{D_{tang} \gg D_{rad}}}{Z_{D_{tang} = D_{rad}} - Z_{D_{tang} \gg D_{rad}}}$$

angegeben, welches für Fadenmolekel mit grosser innerer Viskosität gleich null, für Fäden fehlender innerer Viskosität gleich 1 sein muss. Tabelle VI lässt erkennen, wie dieses Verhältnis mit wachsendem Polymerisationsgrad von 0 nach 1 zunimmt, dass also die erwartete und mehrmals erwähnte Abnahme der inneren Viskosität mit zunehmendem Polymerisationsgrad deutlich eintritt.

Tabelle VI.
Nitrocellulosen in Cyclohexanon.

| $\frac{\eta_{sp}}{c}$ | $\frac{\omega}{\eta_0 q}$ | $Z_{D_{tang} \gg D_{rad}}$ | $Z_{D_{tang} = D_{rad}}$ | Z aus Mes- sungen in der Ultrazentri- fuge | $\frac{Z - Z_{D_{tang} \gg D_{rad}}}{Z_{D_{tang} = D_{rad}} - Z_{D_{tang} \gg D_{rad}}}$ |
|-----------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|--|--|
| 17 ⁴⁾ | $6,57 \times 10^{-5}$ | 62 | 186 | 74 | 0,1 |
| 33 ⁴⁾ | $2,2 \times 10^{-4}$ | 108 | 325 | 145 | 0,2 |
| 55 ⁴⁾ | $3,0 \times 10^{-4}$ | 89 | 266 | 235 | 0,8 |
| 90 ⁵⁾ | $1,1 \times 10^{-3}$ | 200 | 596 | 590 | 1,0 |

1) *Signer* und *Gross*, l. c.2) *R. Signer* und *H. Gross*, l. c.3) *A. Wissler*, l. c.4) Nach Messungen von *Signer* und *Gross*, l. c.5) Nach Messungen von *Wissler*, l. c.

c) Beziehungen zwischen Betrag und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung.

Aus der für Fadenmolekel fehlender innerer Viskosität gültigen Beziehung (5,10) und aus (5,3) ergibt sich nach l. c. I durch Quotientenbildung:

$$\nu \cdot \frac{\eta_0 q}{\omega} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{16 \pi}{15} \cdot \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{Z} \quad (5,21)$$

(kleine innere Viskosität, kleines Strömungsgefälle)

d. h. bei kleinem Strömungsgefälle wird das Verhältnis von Strömungsdoppelbrechungszahl ν und Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q$ von Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität umgekehrt proportional dem Polymerisationsgrad Z .

Für Fadenmolekel mit grosser innerer Viskosität lautet die entsprechende aus (5,3) und (5,14) folgende Beziehung:

$$\nu \cdot \frac{\eta_0 q}{\omega} = \frac{1}{3} \cdot \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{16 \pi}{15} \cdot \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{Z} \quad (5,22)$$

(grosse innere Viskosität, kleines Strömungsgefälle)

welche sich von (5,21) nur um den konstanten Faktor $1/3$ unterscheidet.

Nun nimmt aber in einer polymerhomologen Reihe von Fadenmolekeln die innere Viskosität mit wachsendem Polymerisationsgrad stetig ab, so dass, wie etwa im Falle der Nitrocellulosen gezeigt wurde, die niederpolymeren Vertreter als Fadenmolekel mit grosser, die hochmolekularen als solche fehlender innerer Viskosität zu betrachten sind. In diesem Fall muss dann die sonst nach (5,21) wie nach (5,22) konstante Grösse

$$\nu \cdot \frac{\eta_0 q}{\omega} \cdot Z$$

einen Gang mit dem Polymerisationsgrad im Sinne einer Zunahme um den Faktor 3 aufweisen. Dass dieses Verhalten wirklich eintritt, erkennt man aus Tabelle VII, welche für einige von *Signer* und *Gross*

Tabelle VII.
Nitrocellulosen in Cyclohexanon.

| ν | $\frac{\omega}{\eta_0 q}$ | Z | $Z \cdot \nu \frac{\eta_0 q}{\omega}$ |
|------------------------|---------------------------|-----|---------------------------------------|
| $-2,17 \times 10^{-8}$ | $6,5 \times 10^{-5} 1)$ | 74 | $-2,5 \times 10^{-2}$ |
| $-5,99 \times 10^{-8}$ | $2,2 \times 10^{-4} 1)$ | 145 | $-3,9 \times 10^{-2}$ |
| $-9,64 \times 10^{-8}$ | $3,0 \times 10^{-4} 1)$ | 235 | $-7,5 \times 10^{-2}$ |
| $-21,9 \times 10^{-8}$ | $1,1 \times 10^{-3} 2)$ | 359 | $-7,2 \times 10^{-2}$ |
| $-44,0 \times 10^{-8}$ | $3,1 \times 10^{-3} 2)$ | 590 | $-8,3 \times 10^{-2}$ |

1) Nach Messungen von *Signer* und *Gross* (l. c.).

2) Nach Messungen von *Wissler* (l. c.).

(l. c.) sowie von *Wissler* (l. c.) im Lösungsmittel Cyclohexanon untersuchte polymerhomologe Nitrocellulosen die Strömungsdoppelbrechungszahl ν (erste Kolonne), die Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q$ (zweite Kolonne), den ultrazentrifugal bestimmten Polymerisationsgrad¹⁾ (dritte Kolonne) und in der letzten Kolonne das Verhältnis $Z \cdot \nu \cdot \eta_0 q / \omega$ enthält.

Man erkennt den anfänglichen Anstieg dieses Quotienten mit wachsendem Polymerisationsgrad (Übergang vom Fall grosser zum Fall fehlender innerer Viskosität) und das bei grösseren Werten von Z eintretende Konstantwerden von

$$\nu \cdot \frac{\eta_0 q}{\omega} \cdot Z$$

(Verhalten als Fadenmolekel fehlender innerer Viskosität gemäss Gleichung (5,21).) Dem Produkt vom Polymerisationsgrad 74 haben wir demgemäss eine grosse, dem Präparat vom Polymerisationsgrad 145 eine mittlere und den übrigen Produkten eine kleine innere Viskosität zuzuschreiben, eine Schlussfolgerung, welche vollständig mit den eben aus Viskositäts- und Orientierungszahl gemachten Aussagen übereinstimmt (s. Tabelle VI).

Zusammenfassend erkennen wir die folgenden Effekte, welche als Folge der nur beschränkten freien Drehbarkeit aufeinanderfolgender Kettenglieder der Fadenmolekel (innere Viskosität) auftreten und deren Untersuchung umgekehrt über die Grösse der inneren Viskosität (d. h. über den Zahlenwert der Konstanten B) Aufschluss geben:

1. Die Abhängigkeit der Viskosität von Fadenmolekellösungen vom Strömungsgefälle (Strukturviskosität).
2. Der Betrag der Strömungsdoppelbrechung bei erhöhten Werten des Strömungsgefälles (überproportionaler oder unterproportionaler Anstieg mit dem Gefälle).
3. Die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung bei erhöhten Werten des Strömungsgefälles.
4. Die gegenseitigen Beziehungen zwischen Viskositätszahl und Orientierungszahl und zwischen Strömungsdoppelbrechungszahl und Orientierungszahl.

VI. Geschwindigkeit der Konstellationswechsel gelöster Fadenmolekel.

In den vorangehenden Abschnitten wurden verschiedene Wege beschrieben, die gestatten, aus experimentellen Angaben die Grösse der inneren Viskosität, oder, was auf dasselbe hinausläuft, die radiale und die tangential Diffusionskonstante der Zustandspunkte der zugrundeliegenden Fadenmolekel zu bestimmen.

Die Kenntnis der Diffusionskonstanten des Zustandspunkts setzt uns aber sofort in die Lage, Aussagen darüber zu machen, wie

¹⁾ Durch Extrapolation der Messungen von *Mosimann*, l. c.

rasch eine ins Auge gefasste Konstellationsänderung der betrachteten Molekel in ruhender Lösung erfolgt.

Wir können etwa fragen, nach welcher Zeit \bar{t}_{rad} die betrachtete Molekel die einmal eingenommene Gestalt durch Brownsche Bewegung der Fadenteile praktisch vollständig wechselt, d. h. eine Gestalt annimmt, die von der zuerst betrachteten praktisch nicht mehr abhängig ist. Man erkennt leicht, dass diese Zeit von derselben Grössenordnung ist wie die Zeit, die der Zustandspunkt im Mittel etwa benötigt, um eine radiale Diffusionsstrecke von der Grösse des mittleren Abstandes \bar{h} zwischen den beiden Fadenenden zurückzulegen.

Um diese Zeit zu finden, erinnern wir uns daran, dass die Zeit t , welche ein beliebiges Teilchen der Diffusionskonstante D im Mittel etwa braucht, um in einer bestimmten Richtung, z. B. der x -Richtung, einen Diffusionsweg vom Betrage x nach der positiven oder negativen Seite hin zurückzulegen, nach *Einstein* und *Smoluchowski* gleich ist:

$$\bar{t} = \frac{x^2}{2D} \quad (6,1)$$

Die Zeit \bar{t}_{rad} , welche der Zustandspunkt der betrachteten Fadenmolekel (radiale Diffusionskonstante D_{rad}) braucht, um eine radiale Diffusionsstrecke $x = \bar{h}$ zurückzulegen, ist demzufolge gleich:

$$\bar{t}_{\text{rad}} = \frac{\bar{h}^2}{2D_{\text{rad}}} \quad (6,2)$$

Durch Einsetzen des Ausdrucks (3,22) für D_{rad} in (6,2) folgt weiter:

$$\bar{t}_{\text{rad}} = \frac{\bar{h}^2}{2kT} \left(\frac{L}{2} \lambda \eta_0 + 4B \right) \quad (6,3)$$

Ausserdem ist nach Gleichung (3,10) $L = Z \cdot b$ und nach Gleichung (3,3)

$$(\bar{h})^2 \cong \bar{h}^2 = NA^2 = Z \frac{A^2}{s}$$

Ferner ist die für die innere Viskosität charakteristische Konstante B , wie schon mehrmals erwähnt wurde, umgekehrt proportional dem Polymerisationsgrad Z , also

$$B = \frac{\beta}{Z} \quad (6,4)$$

worin β eine für die polymerhomologe Reihe spezifische Konstante darstellt. Setzen wir diese Beziehung in (6,3) ein, so ergibt sich:

$$\bar{t}_{\text{rad}} = \frac{A^2}{s} \frac{1}{2kT} \left(\frac{b}{2} \lambda \eta_0 Z^2 + 4\beta \right) \quad (6,5)$$

Bei kleinem Z , kleinem η_0 oder grossem β geht (6,3) bzw. (6,5) über in:

$$\bar{t}_{\text{rad}}, \text{ limes } \eta_0 Z^2 = 0 = \frac{\bar{h}^2}{kT} 2B = \frac{A^2}{s} \frac{2\beta}{kT} \quad (6,5a)$$

d. h. bei niedrigem Polymerisationsgrad, kleinen Werten der Lösungsmittelviskosität oder grosser innerer Viskosität des Fadens ist die Relaxationszeit \bar{t}_{rad} vom Polymerisationsgrad und von der Lösungsmittelviskosität unabhängig und stellt daher eine für die betreffende polymerhomologe Reihe charakteristische Grösse dar.

Bei grossen Werten von Z , grossem η_0 und kleinem β geht dagegen (6,5) über in:

$$\bar{t}_{\text{rad, limes } \beta = 0} = \frac{A^2}{s} \frac{b\lambda}{4kT} \eta_0 Z^2 \quad (6,5b)$$

Die Beziehung (6,5b) sagt aus, dass bei genügend grossem Polymerisationsgrad Z , grosser Lösungsmittelviskosität η_0 oder kleiner innerer Viskosität die Zeit \bar{t}_{rad} in einer polymerhomologen Reihe vollständig durchspülter Fadenmolekel proportional mit der Lösungsviskosität η_0 und proportional mit dem Quadrat des Polymerisationsgrades Z ansteigt. Im Falle von nur teilweise durchspülten Fadenmolekeln bleibt die Proportionalität von \bar{t}_{rad} mit Z^2 nur angenähert erhalten; die abnehmende Durchspülung der Fäden mit wachsendem Polymerisationsgrad führt einerseits zu einer schwachen Abnahme von λ mit Z ; andererseits wieder ist es denkbar, dass die Diffusion des Fadenendpunktes in dem durch das Knäuel gegebenen Medium weniger leicht als im reinen Lösungsmittel erfolgt, was auf eine Vergrösserung des Reibungsparameters λ hinauslaufen würde.

Wir wenden die Beziehung (6,5) auf die im Anschluss an Gleichung (4,26) betrachteten in Butylacetat gelösten Nitrocellulosemolekel an. Wie dort angegeben wurde, ist

$$b = 5,15 \times 10^{-8} \text{ cm}, \lambda = \frac{1}{0,42 + 0,006 \sqrt{Z}} \text{ und } B = \frac{2,3 \times 10^{-4}}{Z}, \text{ also } \beta = 2,3 \times 10^{-4}.$$

Ferner entnehmen wir aus l. c. I Tabelle 4, dass für Nitrocellulosen die Grösse

$$\frac{A^2}{s} = A_m \cdot b = 230 \times 10^{-8} \times 5,15 \times 10^{-8} = 1,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$$

ist.

Setzen wir diese Werte in (6,5) ein und berücksichtigen wir ferner, dass die Boltzmannsche Konstante $k = 1,4 \times 10^{-16}$ und $T = 300^\circ$ abs. ist, so folgt:

$$\bar{t}_{\text{rad}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \left(1 + \frac{6,6 \cdot 10^{-5}}{1 + 0,014 \sqrt{Z}} \eta_0 Z^2 \right) \quad (6,6)$$

(Nitrocellulosen in einem Lösungsmittel wie Butylacetat)

Anschaulich ist dieser Zusammenhang aus Fig. 11 zu entnehmen. Die Grösse \bar{t}_{rad} ist als Funktion des Polymerisationsgrades Z in bilo-

¹⁾ A_m stellt die Länge des l. c. I näher erläuterten statischen Vorzugselements der Nitrocellulosen dar.

arithmetischem Masstab für verschiedene Werte der Lösungsmittelviskosität η_0 aufgetragen. Die Figur zeigt, dass die Zeit \bar{t}_{rad} , während welcher eine Nitrocellulosemolekel ihre Gestalt praktisch vollständig ändert, bei genügend kleinem Polymerisationsgrad oder genügend kleiner Lösungsmittelviskosität etwa eine Tausendstelsekunde (genauer $1,3 \times 10^{-3}$ sec) beträgt. Mit wachsendem Polymerisationsgrad und zunehmender Lösungsmittelviskosität steigt \bar{t}_{rad} stark an. Die Figur zeigt beispielsweise, dass eine in einem Lösungsmittel der Viskosität $\eta_0 = 10$ gelöste Nitrocellulosemolekel vom Polymerisationsgrad 10000 erst im Verlauf von 40 sec ihre Gestalt praktisch vollständig ändert.

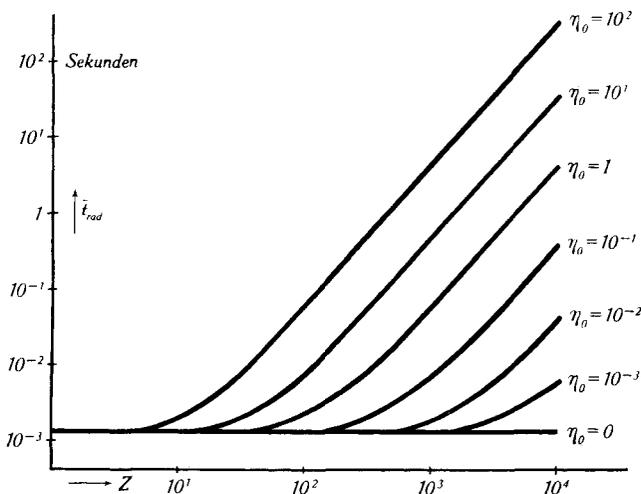


Fig. 11.

Für Nitrocellulosen ist \bar{t}_{rad} (Zeit in Sekunden, welche eine Nitrocellulosemolekel zur praktisch vollständigen Änderung ihrer Gestalt benötigt) als Funktion des Polymerisationsgrades Z für verschiedene Werte der Lösungsmittelviskosität η_0 aufgetragen.

Nach den S. 82 gezogenen Schlussfolgerungen ist die in (6,5) enthaltene und in (6,6) eingehende, die innere Viskosität charakterisierende Grösse B bzw. β nicht nur von der Eigenart der gelösten Fadenmolekel, sondern ebenso sehr von den speziellen sterischen und energetischen Einflüssen des am Faden assoziierten Lösungsmittels abhängig. Dieselbe Bemerkung gilt auch, worauf l. c. I aufmerksam gemacht worden ist, für die Grösse A^2/s . Daraus folgt, dass die Beziehung (6,6) streng genommen nur für Nitrocellulosemolekeln zutrifft, die in einem Lösungsmittel von solcher Beschaffenheit gelöst sind, dass die zwischen Faden und assoziierten Lösungsmittelmolekeln vorhandenen Wechselwirkungskräfte dieselben sind wie im Falle von Butylacetat.

Wie S. 82 mitgeteilt wurde, ist die Konstante B (bzw. β) von Nitrocellulosen in Cyclohexanon etwa 23mal kleiner als in Butylacetat; es ist nämlich $\beta = 10^{-5}$. Ausserdem haben wir im Cyclohexanon A^2/s gleich $1,0 \times 10^{-13}$ zu setzen. Durch Einsetzen dieser Zahlenwerte statt der oben angegebenen Beträge in (6,5) folgt an Stelle von (6,6) die Gleichung:

$$\bar{t}_{\text{rad}} = 4,7 \times 10^{-5} \left(1 + \frac{1,5 \times 10^{-3}}{1 + 0,014 \sqrt{Z}} \eta_0 Z^2 \right) \quad (6,6a)$$

(Nitrocellulosen in einem Lösungsmittel wie Cyclohexanon)

Sie gibt die Zeit an, welche eine Nitrocellulosemolekel vom Polymerisationsgrad Z für eine praktisch vollständige Änderung ihrer Gestalt benötigt in einem Lösungsmittel der Viskosität η_0 und von solcher Beschaffenheit, dass auf den Molekelfäden dieselben Assoziationskräfte ausgeübt werden wie im Falle von Cyclohexanon.

Zur Berechnung der Zeit \bar{t}_{rad} von Methylcellulosen haben wir nach S. 85 für $B = 2 \times 10^{-6}/Z$, also für $\beta = 2 \times 10^{-6}$ zu setzen; ferner ist $b = 1,5 \times 10^{-8}$ cm

$$\lambda = \frac{1}{0,42 + 0,01 \sqrt{Z}} \quad ^1)$$

und nach Tabelle 4 l. c. I

$$\frac{A^2}{s} = A_m \cdot b = 130 \times 10^{-8} \times 5,15 \times 10^{-8} = 6,7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

Es folgt dann aus (5,6) analog zu (6,6):

$$\bar{t}_{\text{rad}} = 6,4 \times 10^{-6} \left(1 + \frac{7,6 \times 10^{-9}}{1 + 0,02 \sqrt{Z}} \eta_0 Z^2 \right) \quad (6,7)$$

(Methylcellulose in einem Lösungsmittel wie Wasser)

Aus Messungen von Polystyrol in Cyclohexanon fanden wir S. 86 für $B = 10^{-3}/Z$, also für $\beta = 10^{-3}$. Nach Tabelle 4 l. c. I ist ferner $b = 2,53 \times 10^{-8}$ cm und $A^2/s = 3,3 \times 10^{-15}$. Ausserdem kann angenähert

$$\lambda = \frac{1}{0,4 + 0,02 \sqrt{Z}} \quad ^1)$$

gesetzt werden. Es ergibt sich dann:

$$\bar{t}_{\text{rad}} = 1,6 \times 10^{-4} \left(1 + \frac{8 \times 10^{-6}}{1 + 0,05 \sqrt{Z}} \eta_0 Z^2 \right) \quad (6,8)$$

(Polystyrol in einem Lösungsmittel wie Cyclohexanon)

Die im Limes $\eta_0 Z^2 = 0$ vorhandene Relaxationszeit ist also gleich $1,6 \times 10^{-4}$ sec.

In Tabelle VIII sind die Zeiten

$$\Theta = \bar{t}_{\text{rad}}; \lim_{\eta_0 Z^2=0} = \frac{\bar{h}^2}{kT} 2B = \frac{A^2}{s} \frac{2\beta}{kT}$$

für die betrachteten Beispiele neben den entsprechenden Werten von β übersichtshalber zusammengestellt. Wie ersichtlich, schwanken diese für Gestaltänderungen gelöster Fadenmolekeln benötigten Mindestzeiten Θ je nach Stoffart zwischen 10^{-3} und 10^{-6} Sekunden.

Die Bedeutung, welche den Zeiten Θ für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen der inneren Viskosität und der für die Behinderung der freien Drehbarkeit der Kettenbindungen verantwortlichen innermolekularen Potentiale zukommt, soll in einer nachfolgenden Arbeit besprochen werden.

¹⁾ Siehe Teil I, Anm. 1, S. 1573.

Tabelle VIII.

| Substanz | Lösungsmittel | β | Θ |
|-----------------|---------------|----------------------|----------------------|
| Nitrocellulose | Butylacetat | $2,3 \times 10^{-4}$ | $1,3 \times 10^{-3}$ |
| Nitrocellulose | Cyclohexanon | 10^{-5} | $4,7 \times 10^{-5}$ |
| Methylcellulose | Wasser | 2×10^{-6} | $6,4 \times 10^{-6}$ |
| Polystyrol | Cyclohexanon | 10^{-3} | $1,6 \times 10^{-4}$ |

Zusammenfassung von Teil II.

In Teil I war gezeigt worden, dass die Orientierung und Entknäuelung von Fadenmolekeln in strömender Lösung bei grossem Strömungsgefälle vom Grade der Halbstarrheit der Molekel, d. h. von einer inneren Viskosität der Fadenmolekel abhängig ist und dass der Starrheitsparameter durch Beobachtung der Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle bestimmt werden kann.

Hieran anschliessend wird gezeigt, dass der Starrheitsparameter auch durch Beobachtung des Betrages und der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung bei grösserem Strömungsgefälle bestimmt werden kann.

Der Betrag der Strömungsdoppelbrechung nimmt bei kleinem Strömungsgefälle zunächst unabhängig vom Starrheitsparameter proportional mit dem Strömungsgefälle zu. Bei Molekeln ohne innere Viskosität (kleiner Starrheitsparameter) tritt sodann bei stärkerem Strömungsgefälle eine mehr als proportionale Zunahme des Betrages der Doppelbrechung, bei Molekeln mit grosser innerer Viskosität dagegen eine weniger als proportionale Zunahme der Doppelbrechung auf. Der Vergleich mit der Erfahrung zeigt, dass beide Fälle (überproportionaler und unterproportionaler Anstieg) beobachtet werden. Es kann daher auch aus dem Verhalten des Betrages der Strömungsdoppelbrechung auf den Wert des Starrheitsparameters geschlossen werden.

Die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung, welche bei kleinem Strömungsgefälle unter 45° zur Strömungsrichtung orientiert ist, wird bei wachsendem Strömungsgefälle mehr und mehr parallel zur Strömungsrichtung. Dabei tritt bei Fadenmolekeln mit grosser innerer Viskosität eine stärkere Abweichung ω der Orientierung von der 45° -Richtung ein als bei Fadenmolekeln fehlender innerer Viskosität. Aus den bei grösseren Werten von q auftretenden Orientierungswinkeln kann daher ebenfalls der Starrheitsparameter der Fadenmolekel bestimmt werden.

Die Kombination der für die Viskosität einerseits, die Strömungsdoppelbrechung andererseits abgeleiteten Beziehungen liefert neue Möglichkeiten zur zahlenmässigen Bestimmung der Starrheitskonstanten.

Dabei zeigt sich, dass die auf Grund der Viskosität allein gefundenen Ergebnisse in voller Übereinstimmung stehen mit den aus Betrag und Orientierung der Doppelbrechung gefundenen Werten, sowie mit den durch Kombination gefundenen Zahlen.

Unter den durch Kombination von Viskosität und Strömungsdoppelbrechung hervorgehenden Beziehungen sei hervorgehoben, dass der Quotient aus der Orientierungszahl $\omega/\eta_0 q$ und der Viskositätszahl η_{sp}/c , für Fadenmolekel mit grosser innerer Viskosität gleich $Z \times (10^3/2 RT)$, für Fadenmolekel fehlender innerer Viskosität gleich $3 Z \times (10^3/2 RT)$ ist. Aus einer gleichzeitigen Messung des Orientierungswinkels ω einerseits, der Viskositätszahl andererseits ergeben sich daher unter der Annahme grosser bzw. fehlender innerer Viskosität zwei um einen Faktor 3 verschiedene Werte für den Polymerisationsgrad Z in solcher Weise, dass der wahre Wert zwischen den genannten Grenzen liegen muss. Ist der wahre Polymerisationsgrad der betrachteten Molekel (etwa auf Grund einer Messung mit der Ultrazentrifuge) bekannt, so kann umgekehrt auf die Grösse ihrer inneren Viskosität geschlossen werden.

Die erhaltenen Aussagen über die Grösse der inneren Viskosität praktisch vorkommender Fadenmolekel führen zu konkreten Aussagen über die Zeit, welche die Molekel für eine Konstellationsänderung in ruhender Lösung benötigen.

Diese Zeit (\bar{t}_{rad}) ist bei kleiner Viskosität des Lösungsmittels vom Polymerisationsgrad der Molekel und von der Lösungsmittelviskosität unabhängig; sie beträgt z. B. für Polystyrol 10^{-4} sec, für Methylcellulosen 10^{-6} sec.

Bei grosser Lösungsmittelviskosität ist \bar{t}_{rad} der Lösungsmittelviskosität proportional und nimmt in diesem Fall ungefähr proportional dem Quadrat des Polymerisationsgrades Z zu.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.
