

Hydrierung des 1-Methyl-cyclopentantrions-(2,4,5)¹).

10 g 1-Methyl-cyclopentantrion-(2,4,5) werden in 60 cm³ 95-proz. Alkohols gelöst und mit 0,2 g PtO₂ als Katalysator bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 8 Stunden sind 3469 cm³ H₂ (= 3,91 Atome H) aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird der Alkohol i. V. bei 20° weitgehend entfernt. Nach eintägigem Stehen krystallisieren weisse Körner aus. Nach dem Umkrystallisieren kleine weisse Nadeln vom Smp. 158—159°. Ausbeute 6 g. Die Substanz ist schwer löslich in Petroläther, Benzin; besser löslich in Aceton und Essigester; gut löslich in Methanol, Äthanol. Am besten krystallisiert man aus Essigester um.

3,995 mg Subst. gaben 8,157 mg CO₂ und 2,642 mg H₂O
104,45 mg Campher (Smp. 174,6°), 13,2 mg Subst., Schmelzpunktserniedrigung 36,5°

C ₆ H ₁₀ O ₃	Ber. C 55,38	H 7,69%	Mol.-Gew. 130
Gef. „	55,71	„ 7,40%	„ 138

Zusammenfassung.

Im Zuge der Studien über die Cyclopentandione-(1,3) wurde die Frage der Konstitution an einem aliphatisch-substituierten Vertreter, dem Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonsäure-diäthylester-(2,5) erneut geprüft. Analog wie bei den aromatisch substituierten Vertretern blieben auch hier die Carbonylreaktionen aus, so dass diese Eigentümlichkeit dem noch hypothetischen Grundkörper zugeschrieben werden muss. Die Struktur des Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonsäure-diäthylesters-(2,5) wurde bewiesen.

Anstalt für organische Chemie der Universität Basel.

82. Modellmässige Deutung der inneren Viskosität (der Formzähigkeitskonstante) von Fadenmolekeln I

von Werner Kuhn und Hans Kuhn.

(22. III. 46.)

1. Einleitung; Definitionen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit²) haben wir gezeigt, dass eine in Lösung befindliche Fadenmolekel, beispielsweise unter dem Einfluss von Strömungskräften, ihre Gestalt nicht beliebig rasch ändern wird, dass sie vielmehr einer raschen Konstellationsänderung einen Widerstand, eine innere Viskosität entgegensetzt. Es wurde weiter gezeigt, dass diese innere Viskosität oder Formzähigkeit mit der Vollkommenheit oder Unvollkommenheit der in der Molekel um die Valenzrichtungen vorhandenen Drehbarkeit zusammenhängen

¹) Dargestellt nach O. Diels, J. Sielisch und E. Müller, B. **39**, 1328 (1906).

²) W. Kuhn und H. Kuhn, Teil I, Helv. **28**, 1533 (1945); Teil II, Helv. **29**, 71. (1946). Diese Arbeit ist im folgenden als l. c. I bezeichnet.

muss. Der Grad der Formzähigkeit oder der Widerstand gegen eine rasche Verformung wird um so grösser sein, je unvollkommener die Drehbarkeit ist.

Den Einfluss der Halbstarrheit der Fadenmolekel auf die in strömender Lösung (oder überhaupt) erfolgenden Gestaltänderungen haben wir l. c. I durch den Ansatz berücksichtigt, dass bei einer Änderung des Abstandes h zwischen Anfangs- und Endpunkt der Fadenmolekel eine von der inneren Viskosität der Molekel herrührende, der Geschwindigkeit h' der Abstandsänderung proportionale Kraft auftritt; in Formeln:

$$\mathfrak{R}_2 = -Bh' \quad (1)$$

Die Konstante B ist die Formzähigkeitskonstante. Je grösser B ist, desto grösser wird die bei gegebenem h' auftretende, zu h' entgegengesetzt gerichtete Reibungskraft.

Die etwa in strömender Lösung tatsächlich erfolgenden Gestaltsänderungen hängen ausser von der Reibungskraft (1) noch von der statistischen Rückstellkraft \mathfrak{R}_1 sowie von der vom umgebenden Lösungsmittel auf die bewegten Fadenendpunkte ausgeübten äusseren Reibungskraft \mathfrak{R}_3 und schliesslich von der eine gleichmässige Verteilung der Fadenpunkte erstrebenden Wärmebewegung (Diffusionskraft) ab. Für eine Fadenmolekel, welche aus N statistischen Fadenelementen der Grösse A besteht, ist beispielsweise die statistische Rückstellkraft \mathfrak{R}_1 , welche in ruhender Lösung in Richtung des Vektors h auf die Fadenendpunkte ausgeübt werden muss, damit keine Zusammenziehung des Fadens erfolgt, in erster Näherung gleich

$$\mathfrak{R}_1 = -kT \frac{3h}{NA^2} \quad (2)$$

Dabei ist ein statistisches Fadenelement ein aus s monomeren Resten (Grundmolekeln) bestehender Abschnitt des Gesamfadens mit der Eigenschaft, dass in einer sich selbst überlassenen Molekel die in einem herausgegriffenen statistischen Fadenelement verwirklichte Fortschrittsrichtung von der im vorhergehenden und im nachfolgenden statistischen Fadenelement vorhandenen Fortschrittsrichtung als unabhängig betrachtet werden darf¹⁾.

Besteht der Gesamtfaden aus Z monomeren Resten (Isopren, im Falle von Kautschuk), so ist

$$N = \frac{Z}{s} \quad (3)$$

Unter Wirkung der statistischen Rückstellkraft (2) und der Diffusionskräfte bildet sich in ruhender Lösung eine Verteilung der Vektoren h (Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt der Fadenmolekel) aus, auf Grund deren für den Mittelwert \bar{h}^2 gilt:

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

¹⁾ W. Kuhn, Koll. Z. **68**, 2 (1934).

Es sei noch erwähnt, dass in vielen Fällen der monomere Rest selbst, in der Kettenrichtung gerechnet, aus mehreren, etwa j Gliedern zusammengesetzt ist ($j = 4$ im Falle des Kautschuks), so dass dann die Gesamtkette aus

$$\nu = Z \cdot j \quad (5)$$

Kettengliedern aufgebaut ist.

Es hat sich ausserdem gezeigt, dass zur Kennzeichnung des Fadens zweckmässigerweise die hydrodynamische Länge L benützt wird. L ist dabei die ohne Beanspruchung von Valenzwinkeln gestreckt gedachte Zickzackkette. Ist b die Länge eines ohne Valenzwinkelbeanspruchung gestreckten monomeren Restes, so ist also

$$L = Z \cdot b \quad (6)$$

Weiter sei erwähnt, dass es in vielen Fällen günstig ist, die Willkür in der Wahl von s durch Einführung der Vorzugswerte s_m , N_m und A_m zu beheben¹⁾. Die Vorzugswerte sind dadurch gekennzeichnet, dass nicht nur gemäss (4)

$$h^2 = N_m A_m^2 \quad (7)$$

ist (eine Bedingung, die auch bei beliebiger Wahl von s erfüllt ist), sondern dass ausserdem

$$L = N_m \cdot A_m \quad (8)$$

ist, dass also die durch geradlinige Aneinanderreihung der statistischen Fadenelemente entstehende Kette die gleiche Länge besitzt wie die ohne Valenzwinkelbeanspruchung gestreckt vorgelegte Fadenmolekel. Analog zu (3) gilt natürlich

$$s_m = \frac{Z}{N_m} \quad (3a)$$

oder, unter Berücksichtigung von (7) und (8) der Reihe nach

$$N_m = \frac{L^2}{h^2} \quad (9)$$

$$A_m = \frac{h^2}{L} \quad (10)$$

$$s_m = \frac{Zh^2}{L^2} \quad (11)$$

Es handelt sich um Zusammenhänge und Definitionen, die in früheren Arbeiten ausführlich begründet wurden und die wir im nachfolgenden benützen werden.

Wir kehren nun zum Problem der Formzähigkeitskonstanten der Fadenmolekel, wie sie durch Gleichung (1) definiert wurde, zurück. Es wurde l. c. I gezeigt, dass die in strömenden Lösungen, insbesondere bei erhöhtem Strömungsgefälle auftretende Viskosität und

¹⁾ W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. **26**, 1394 (1943). Diese Arbeit ist im folgenden als l. c. II bezeichnet.

Strömungsdoppelbrechung ausser vom Polymerisationsgrad Z und von den in einer polymerhomologen Reihe konstanten Grössen s_m und A_m in charakteristischer Weise vom Zähigkeitsparameter B abhängig; der Zahlenwert von B ist daher experimentell bestimmbar. Er besitzt beispielsweise für Nitrocellulose vom Polymerisationsgrad $Z = 2300$ in Butylacetat den Wert $B = 10^{-7}$.

Nachdem wir schon eingesehen haben, dass die Zähigkeitskonstante B mit der Unvollkommenheit der Drehbarkeit um Valenzrichtungen in der Molekel zusammenhängt, stellen wir die Frage nach der quantitativen Zusammensetzung von B mit den die Unvollkommenheit der Drehbarkeit modellmässig bestimmenden Grössen sowie nach der Abhängigkeit der Grösse von B vom Polymerisationsgrad in einer polymerhomologen Reihe. L. c. I haben wir schon vorweggenommen, dass

$$B = \frac{\beta}{Z} \quad (12)$$

ist, wobei β in einer polymerhomologen Reihe konstant ist.

Ein geeigneter Weg zur Lösung der gestellten Aufgabe besteht darin, dass wir zunächst nach der Geschwindigkeit fragen, mit welcher eine in einer Lösung befindliche Fadenmolekel freiwillig ihre Konstellation ändert. Tatsächlich lässt sich ein quantitativer Zusammenhang angeben zwischen der Geschwindigkeit der freiwilligen (durch *Brownsche* Bewegung erfolgenden) Konstellationsänderungen und der Geschwindigkeit, mit der sich der Fadenendpunkt relativ zum Fadenanfangspunkt in bestimmter Richtung unter Wirkung einer äusseren Kraft verschiebt. Auch die freiwillige, durch *Brownsche* Bewegung bewirkte Konstellationsänderung hat ja, wenn die Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Kettengliedern festgelegt sind, unter Ausnützung der mehr oder weniger vollkommenen freien Drehbarkeit zu erfolgen.

Wir werden die Zeit, welche verstreicht, bis die Fadenmolekel durch *Brownsche* Bewegung ihre Konstellation völlig geändert hat, d. h. die Zeit, welche der Fadenendpunkt benötigt, um durch Diffusion relativ zum Fadenanfangspunkt eine Strecke von der Grösse $2\sqrt{h^2}$ (siehe Gleichung 4) zurückzulegen, als Makro-Konstellationswechsel-Zeit Θ bezeichnen.

Zur Vorbereitung auf die Behandlung dieses Problems betrachten wir zuerst

2. Die Geschwindigkeit von Konstellationsänderungen bei Äthan und ähnlichen einfachen Molekeln.

Das einfachste Beispiel ist das experimentell und theoretisch insbesondere von *A. Eucken*¹⁾ untersuchte Beispiel des Äthans.

¹⁾ *A. Eucken* und *A. Parts*, Z. physikal. Ch. [B] **20**, 184 (1933); siehe auch *L. Ebert*, Leipziger Vorträge, 1929, S. 44.

Jedes Kohlenstoffatom trägt drei H-Atome; machen wir die C-C-Verbindungsline zur z-Achse, so liegen die am ersten bzw. am zweiten C-Atom befindlichen H-Atome je in einer parallel zur x-y-Ebene befindlichen Ebene, und zwar je in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, dessen Mittelpunkt auf der z-Achse liegt. Die z-Achse ist daher eine 3-zählige Drehachse. Dabei ist (aus sterischen Gründen) in der Lage minimaler potentieller Energie das durch die unteren H-Atome gebildete Dreieck gegen das durch die oberen gebildete Dreieck um 60° um die z-Richtung als Achse gedreht, also so, dass die am unteren C-Atom befindlichen H-Atome bei der Projektion auf die x-y-Ebene genau zwischen die am oberen C-Atom gebundenen H-Atome zu liegen kommen. Durch Drehung des von den unteren H-Atomen gebildeten Dreiecks um 60° um die z-Richtung als Achse würden die am unteren C-Atom gebundenen H-Atome genau senkrecht unter die am oberen C-Atom gebundenen H-Atome zu liegen kommen. Es wäre dies eine Lage maximaler potentieller Energie. Man erkennt sofort, dass es hiernach 3 Lagen minimaler potentieller Energie gibt, welche dadurch auseinander hervorgehen, dass das von den unteren H-Atomen gebildete Dreieck gegen das obere je um 120° gedreht wird. Diesen Winkel, um den wir den einen Molekelteil gegen den andern um die Valenzrichtung als Achse drehen müssen, um von einer Lage minimaler potentieller Energie in die nächste mit ihr gleichwertige Lage (mit minimaler potentieller Energie) zu gelangen, wollen wir im folgenden mit φ_{11} bezeichnen.

Da die der Molekel durch Wärmebewegung bei tiefen Temperaturen mitgeteilte Energie in der Regel nicht ausreicht, um aus der einen stabilen Lage in die andere hinüberzukommen, führt die Äthanmolekel bei tiefen Temperaturen Torsionsschwingungen um die C-C-Verbindungsline als Achse aus mit den genannten Lagen minimaler Energie als Nullagen. Die Torsionsschwingungen gehen in eine Rotation über, sobald die der Molekel pro Freiheitsgrad zur Verfügung stehende Energie grösser ist als die Energie, welche benötigt wird, um die untere Molekelhälfte gegen die obere um 60° aus der Nullage herauszudrehen. Da die Torsionsschwingungen gequantelt sind, tritt bei ganz tiefen Temperaturen ein Einfrieren der Torsionsschwingung, also ein Verschwinden des von diesem Freiheitsgrad herrührenden Anteils der Molwärme ein. Dieser Anteil nimmt bei höheren Temperaturen zu, indem dann sowohl auf die potentielle als auch auf die kinetische Energie je die Energie $RT/2$ entfallen muss, entsprechend je einem Beitrag zur Molwärme von der Grösse $R/2$; da bei noch höheren Temperaturen freie Rotation um die C-C-Verbindungsline als Achse eintritt, fällt bei höherer Temperatur die potentielle Energie weg, was ein Verschwinden des entsprechenden Summanden in der Molwärme zur Folge hat. Aus

der Temperaturabhängigkeit der Molwärme des Äthans kann infolgedessen auf die Höhe der zwischen den Lagen minimaler Energie liegenden Potentialschwellen (Torsionspotentialschwellen) geschlossen werden. Die Untersuchungen von *K. Schäfer*¹⁾ ergeben als Schwellenwert, d. h. als Anregungsenergie q für einen durch Rotation um die C—C-Verbindungsline bewirkten Konstellationswechsel des Äthans einen Wert von ca. 3000 cal/Mol. Dieser Betrag ist etwa 5 mal grösser als RT , die mittlere bei $T = 300^\circ$ abs. auf einen Freiheitsgrad entfallende Energie.

Es ist also keine Rede davon, dass etwa beim Äthan bei Zimmertemperatur freie Drehbarkeit verwirklicht wäre. Für eine Reihe weiterer Beispiele sind die für eine Rotation um eine Valenzrichtung benötigten Anregungsenergien q aus Tabelle I ersichtlich²⁾.

Tabelle I.

Bindung	Molekel	q cal/Mol	ϑ_μ^* sec
C—C	CH ₃ —CH ₃	3000	$1,3 \times 10^{-9}$
C—N	Methylamin	3000	$1,3 \times 10^{-9}$
C—N	Dimethylamin	3500	$3,1 \times 10^{-9}$
C—O	CH ₃ OH	3000	$1,3 \times 10^{-9}$
C—CH ₃	CH ₃ —C≡C—CH ₃	500	$2,0 \times 10^{-11}$
C—CH ₃	CH ₃ —CO—CH ₃	1000	$4,7 \times 10^{-11}$
C—CH ₃	CH ₃ —CH=CH ₂	2100	$2,8 \times 10^{-10}$

Bei komplizierteren Molekeln, insbesondere bei solchen, welche in der Nähe der für die Drehung der Molekelteile in Frage kommenden Achse Substituenten tragen, muss man erwarten, dass, aus sterischen Gründen, die Anregungsenergien q weit grössere Werte besitzen werden. In allen diesen Fällen, beim Äthan und in noch höherem Masse bei komplizierteren Molekeln, werden die Molekel die grösste Zeit in Winkelstellungen zubringen, welche in der Nähe der Lage minimaler potentieller Energie gelegen sind. Nur gelegentlich, nämlich dann, wenn sie durch Stösse mit umgebenden Molekeln eine besonders grosse Energie erhalten haben, sind sie in der Lage, von einer Energiemulde in eine andere hinüberzuwechseln. Die für einen Muldenwechsel im Mittel benötigte Zeit werden wir im folgenden als Muldenwechselzeit ϑ_μ bezeichnen. Um eine Abschätzung der Muldenwechselzeit zu erhalten, erinnern wir daran, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine herausgegriffene Molekel eine Energie besitzt, welche grösser oder gleich q ist, gleich ist

$$W_{E \geq q} = e^{-\frac{q}{kT}} \quad (13)$$

¹⁾ *K. Schäfer*, Z. physikal. Ch. [B] **40**, 357 (1938).

²⁾ Nach Angaben aus *L. Pauling*, Nature of the chemical bond, 2nd edit., New York 1940, S. 90.

Bekanntlich gibt die Beziehung (13) die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine herausgegriffene Molekel auf zwei bestimmten Freiheitsgraden zusammen eine Energie besitzt, welche grösser oder gleich q ist (Beispiel: kinetische und potentielle Energie zusammen hinsichtlich einer Koordinate; in unserem Falle hinsichtlich der für den Muldenwechsel benötigten Winkeländerung). Für $q = 3000 \text{ cal/Mol}$ und $T = 300^\circ \text{ abs.}$ heisst dies, dass

$$W_{E > q} = e^{-5} = 10^{-2.17} = 6,8 \times 10^{-3}$$

ist. Eine Molekel, welche während einer Sekunde beobachtet wird, würde also während $6,8 \times 10^{-3}$ Sekunden eine die kritische Energie übersteigende Energie auf dem in Frage stehenden Rotationsfreiheitsgrad besitzen. Da die Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Teile der Molekel sich relativ zueinander bewegen, von der Grössenordnung von 10^4 cm/sec ist und da der für eine Konstellationsänderung von den Molekelteilen zurückzulegende Weg grössenordnungsmässig gleich 10^{-8} cm ist, werden, wenn $E > q$ ist, für einen Konstellationswechsel ungefähr 10^{-12} sec benötigt. Die Anzahl der an der Molekel in einer Sekunde praktisch getätigten Konstellationswechsel ist daher auf etwa

$$10^{12} e^{-\frac{q}{kT}} = 10^{12} \times 6,8 \times 10^{-3} = 6,8 \times 10^9$$

pro Sekunde zu schätzen. Die für einen Konstellationswechsel (Drehung der einen Molekelhälfte um die C-C-Bindung als Achse um einen Winkel $\varphi_\mu = 120^\circ$ relativ zur andern Molekelhälfte) benötigte Zeit ϑ_μ (Muldenwechselzeit) ist also gleich

$$\frac{1}{6,8 \times 10^9} = 1,5 \times 10^{-10} \text{ sec}$$

An dieser Betrachtung werden wir im folgenden insofern eine Korrektur anzubringen haben, als die Angabe, die Muldenwechselzeit könne unter Zugrundelegung von linearen Geschwindigkeiten von etwa 10^4 cm/sec berechnet werden, im Falle hochmolekularer Stoffe korrigiert werden muss.

Bevor wir uns hiermit befassen, bemerken wir, dass neben der Muldenwechselzeit ϑ_μ noch eine weitere Grösse, welche wir als Mikro-Umdrehungszeit ϑ_μ^* bezeichnen wollen, von Interesse ist. ϑ_μ^* soll die Zeit sein, welche im Mittel verstreicht, bis die beiden Molekelhälften eine Drehung um 360° gegeneinander ausgeführt haben. Diese Zeit ist im Falle des Äthans $3^2 = 9$ mal grösser als die Muldenwechselzeit ϑ_μ , also gleich $\vartheta_\mu^* = 1,3 \times 10^{-9} \text{ sec}$. Um nämlich eine Drehung der Molekelhälften um 360° herbeizuführen, sind 3 in gleicher Richtung erfolgende Muldenwechsel erforderlich. Um dies mit Hilfe von Zufallsbewegungen zu erreichen, ist nach der Beziehung von *Einstein* und *Smoluchowski* eine 3^2 mal grössere Zeit

nötig wie für einen einzelnen Muldenwechsel. Ganz allgemein wird gelten

$$\vartheta_{\mu}^* = \left(\frac{2\pi}{\varphi_{\mu}} \right)^2 \vartheta_{\mu} \quad (14)$$

Die Zahlenwerte, welche sich für die Mikro-Umdrehzeit ϑ_{μ}^* gemäss der durchgeführten Überlegung ergeben, sind aus der letzten Kolonne von Tabelle I für eine Reihe weiterer Beispiele ersichtlich.

3. Geschwindigkeit von Konstellationsänderungen bei Fadenmolekeln.

Wir übertragen die vorstehenden Betrachtungen auf eine aus Z monomeren Resten bestehende Fadenmolekel. Jeder monomere Rest enthalte j_{μ} gleichberechtigte Drehachsen.

j_{μ} ist in vielen Fällen mit der Zahl j der Kettenglieder, welche auf einen monomeren Rest entfallen, identisch, nämlich dann, wenn eine Drehbarkeit um alle in der Kette aufeinanderfolgenden Bindungen besteht (Beispiele: Paraffin, Polystyrol); in andern Fällen (Beispiele: Kautschuk, Cellulosederivate) sind nicht alle aufeinanderfolgenden Kettenglieder frei drehbar aneinandergelagert; entsprechend ist j_{μ} kleiner als j .

Die Molekel befinde sich in Lösung in statistisch wahrscheinlichster Gestalt; d. h. der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt des Fadens sei gleich dem durch Gleichung (4) festgelegten Mittelwert \bar{h} . Die Valenzwinkel seien fest vorgegeben, ebenso die Länge der einzelnen Kettenglieder. Konstellationsänderungen können in diesem Falle nur stattfinden durch Benützung der (allerdings beschränkten) Drehbarkeit um die $Z \cdot j_{\mu}$ der Kette entlang führenden Valenzrichtungen als Achsen.

Der Winkel, um den wir den einen Molekelteil um eine solche Valenz als Achse gegenüber dem andern Molekelteil drehen müssen, um von einer Lage minimaler potentieller Energie in eine nächste gleichwertige Lage zu gelangen, sei φ_{μ} , die für den Muldenwechsel notwendige Anregungsenergie gleich q . Zur Fixierung der Vorstellung wollen wir annehmen, dass q recht gross sei. In diesem Falle finden Muldenwechsel nur sehr selten statt. Wäre q sehr gross, so wäre die Molekel überhaupt starr; sie würde ihre Konstellation nie ändern und nur als Ganzes wie ein starrer Körper rotatorische und translatorische *Brown'sche* Bewegungen ausführen.

Da wir die freiwilligen Konstellationsänderungen der Molekel betrachten, wollen wir weiter annehmen, dass das Lösungsmittel, in welchem die Molekel suspendiert ist, eine verschwindend kleine Viskosität besitzt, so dass die Konstellationsänderungen durch die äussere Viskosität des Einbettungsmediums nicht gehemmt werden. Die Berücksichtigung der äusseren Viskosität neben der Eigenviskosität des Fadens und den andern Kräften ist l. c. I durchgeführt worden.

Wir fragen jetzt nach der in einer Zeit τ erfolgenden Konstellationsänderung des Fadens oder, genauer, nach dem mittleren Quadrat der Verschiebung, welche der Endpunkt relativ zum Anfangspunkt des Fadens in der Zeit τ erfährt. Diese Verschiebung kann in mannigfacher Weise zustande gebracht werden, nämlich durch Ausnützung der Drehbarkeit um die $Z \cdot j_n$ in der Kette vorhandenen drehbaren Valenzen als Achsen.

Insbesondere fragen wir zunächst nach dem Beitrag, den die Drehbarkeit um eine bestimmte herausgegriffene Bindung zur mittleren Verschiebung des Fadenendpunktes beiträgt. Der Punkt, an welchem sich die herausgegriffene Bindung befindet, soll, dem Faden entlang gemessen, in einem Abstand y vom Fadenmittelpunkt entfernt liegen, also in einem Abstände $(L/2 - y)$ vom einen Fadenende (dem Faden entlang gemessen) (Fig. 1). Da ein

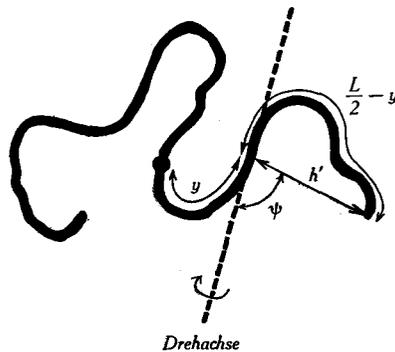


Fig. 1.

Fadenstück von der hydrodynamischen Länge $(L/2 - y)$ aus $(L/2 - y) 1/A_m$ statistischen Vorzugselementen besteht, ist der direkt gemessene Abstand h' zwischen dem Orte der betrachteten Bindung und dem ihr am nächsten benachbarten Fadenende bestimmt durch die zu (7) analoge Beziehung:

$$\bar{h}^2 = \left(\frac{L}{2} - y\right) \frac{1}{A_m} \cdot A_m^2 = \left(\frac{L}{2} - y\right) A_m \quad (15)$$

Im weiteren denken wir uns, ähnlich wie wir es in einer früheren Arbeit (l. c. II) getan haben, die Hälfte der auf der Strecke $(L/2 - y)$ vorhandenen Masse im Fadenendpunkt konzentriert. Ist M_g das Molekulargewicht des monomeren Restes, b dessen hydrodynamische Länge, so befinden sich auf der Strecke

$$\left(\frac{L}{2} - y\right) \text{ insgesamt } \frac{\left(\frac{L}{2} - y\right)}{b}$$

monomere Reste oder die Masse

$$\left(\frac{L}{2} - y\right) \frac{1}{b} \frac{M_g}{N_L},$$

wo N_L die *Loschmidtsche Zahl* pro Mol bedeutet. Die bei der Drehung um die am Punkte y liegende Achse im Fadenpunkt konzentriert zu denkende Masse m' ist die Hälfte hiervon, also

$$m' = \frac{1}{2} \left(\frac{L}{2} - y \right) \frac{M_g}{b N_L} \quad (16)$$

Da Konstellationswechsel nach den gemachten Voraussetzungen nur selten vorkommen, ist das zwischen y und dem Fadenende liegende Fadenstück bei der betrachteten Drehung als starr zu betrachten; das Stück führt als Ganzes eine Drehung um die bei y liegende Achse durch. Den grösseren Rest der Molekel (von der hydrodynamischen Länge $L/2 + y$) wollen wir, während das kleinere Stück ($L/2 - y$) die Drehung durchführt, als festgehalten ansehen.

Nun ist weiter die Orientierung der am Punkte y liegenden Drehachse relativ zum Vektor h' als statistisch ungeordnet anzusehen. Ist der von der Drehachse mit dem Vektor h' gebildete Winkel gleich ψ , so ist das Trägheitsmoment bei einer Rotation des kleineren Molekelteiles gegen den festgehaltenen grösseren Molekelteil um die genannte Drehachse gleich

$$\mathfrak{M}' = m' h'^2 \sin^2 \psi$$

Da ψ alle Werte annimmt und da ausserdem das Fadenstück von der Länge $(L/2 - y)$ in Wirklichkeit gekrümmt ist, rechnen wir für das folgende mit einem mittleren Trägheitsmoment

$$\mathfrak{M}' = \frac{1}{2} m' h'^2 \quad (17)$$

für die Drehung um die bei y liegende Achse.

Normalerweise wird es nur zu Torsionsschwingungen um diese Achse kommen. Ein Muldenwechsel durch Drehung um die Achse ist nur dann möglich, wenn auf diese Schwingung (kinetische und potentielle Energie zusammen) eine Energie entfällt, welche grösser als die kritische Energie q ist. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist durch Gleichung (13) gegeben. Eine Fadenmolekel, welche während einer Sekunde beobachtet wird, wird also während $e^{-\frac{q}{kT}}$ Sekunden auf besagtem Freiheitsgrade eine Energie, welche grösser oder gleich q ist, besitzen. Beim Durchschwingen durch die Lage minimaler potentieller Energie ist die gesamte Energie als kinetische Energie vorhanden. Ist φ' die in diesem Augenblick vorhandene Drehgeschwindigkeit um die betrachtete Achse, so gilt offenbar

$$\frac{1}{2} \mathfrak{M}' \cdot \varphi'^2 = q = \frac{1}{4} m' h'^2 \varphi'^2$$

oder

$$\varphi' = \frac{2}{h'} \sqrt{\frac{q}{m'}} \quad (18)$$

Die Zeit δ_μ , welche eine solche Molekel braucht, um einen Muldenwechsel vorzunehmen, d. h. um eine Rotation um einen Winkelbetrag φ_μ durchzuführen, ist daher

$$\delta_\mu = \frac{\varphi_\mu}{\dot{\varphi}} = \varphi_\mu \cdot \frac{h'}{2} \sqrt{\frac{m'}{q}}$$

oder, unter Berücksichtigung von (15) und (16):

$$\delta_\mu = \varphi_\mu \sqrt{A_m} \left(\frac{L}{2} - y \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{M_g}{b N_L}} \frac{1}{2 \sqrt{q}} \quad (19)$$

Die Anzahl Muldenwechsel, welche die Molekel in einer Sekunde durchführen würde, wenn sie immer die benötigte Anregungsenergie besässe, wäre offenbar gleich $1/\delta_\mu$. Die Anzahl von Muldenwechseln, welche praktisch genommen pro Sekunde vorkommen, ist also gleich $1/\delta_\mu$ multipliziert mit dem Bruchteil $e^{-\frac{q}{kT}}$ der Zeit, während welcher sie die notwendige kritische Energie tatsächlich besitzt, also gleich

$$\frac{1}{\delta_\mu} e^{-\frac{q}{kT}} = \frac{1}{\varphi_\mu} \frac{2 \sqrt{2}}{\left(\frac{L}{2} - y \right)} \sqrt{\frac{q b N_L}{A_m M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (20)$$

Das Reziproke davon ist die durchschnittliche Muldenwechselzeit ϑ_μ , für welche wir somit erhalten:

$$\vartheta_\mu = \frac{\varphi_\mu}{2 \sqrt{2}} \left(\frac{L}{2} - y \right) \sqrt{\frac{A_m M_g}{b q N_L}} e^{\frac{q}{kT}} \quad (21)$$

Die Mikro-Umdrehzeit für eine an der Stelle y liegende Rotationsachse erhalten wir hieraus sofort unter Berücksichtigung von (14):

$$\vartheta_\mu^* = \frac{\sqrt{2} \pi^2}{\varphi_\mu} \left(\frac{L}{2} - y \right) \sqrt{\frac{A_m M_g}{b q N_L}} e^{\frac{q}{kT}} \quad (22)$$

Der Beziehung (21) entnehmen wir die Feststellung, dass die Muldenwechselzeit ϑ_μ bei gegebenem Wert der Energieschwelle q um so grösser ist, je grösser $(L/2 - y)$ ist, d. h. je weiter die betrachtete Drehachse vom Fadenpunkt entfernt ist. Es rührt dies davon her, dass die betreffende Drehung dann, wenn die kritische Energie q vorhanden ist, um so langsamer erfolgt, je grösser die bei der betreffenden Drehung mit zu bewegendende Masse (bzw. das Trägheitsmoment) ist. Es hat dies zur Folge, dass die für den Muldenwechsel massgebende Aktionskonstante, d. h. der Proportionalitätsfaktor in (20), um so kleiner ausfällt, je grösser $(L/2 - y)$ ist. Bei gleicher kritischer Energie sind Muldenwechsel für solche Drehachsen, die sich nahe dem Fadenendpunkt befinden, häufiger als für solche, die sich in der Nähe des Fadenmittelpunktes befinden.

Andererseits hat ein durch Drehung am Punkte y herbeigeführter Muldenwechsel eine Bewegung des Fadenendpunktes um eine Strecke $\varphi_\mu \cdot h' \sin \psi$ oder (bei Mittlung über ψ) ein Verschiebungsquadrat

$$\frac{1}{2} \varphi_\mu^2 h'^2 \quad (23)$$

zur Folge. Da sich die während τ Sekunden hervorgebrachten Verschiebungsquadrate addieren und da die Zahl der während einer Sekunde im Mittel erfolgenden Muldenwechsel durch (20) gegeben ist, ist das während der Zeit τ infolge Drehungen um eine Achse am Punkte y eintretende mittlere Verschiebungsquadrat des Fadenendpunktes gleich

$$\overline{\Delta r_1^2} = \varphi_\mu \frac{h'^2 \tau \sqrt{2}}{\left(\frac{L}{2} - y\right)} \sqrt{\frac{q b N_L}{A_m M_g}} e^{-\frac{q}{kT}}$$

oder (wegen (15)) auch:

$$\overline{\Delta r_1^2} = \sqrt{2} \tau \cdot \varphi_\mu \sqrt{\frac{A_m q b N_L}{M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (24)$$

Wir sehen, dass dieses durch Drehung um eine bestimmte Achse in der Zeit τ hervorgebrachte Verschiebungsquadrat des Fadenendpunktes unabhängig davon ist, ob sich der betreffende Drehpunkt in grosser oder kleiner Entfernung vom Fadenendpunkt befindet.

Wenn sich die Drehachse in grosser Entfernung vom Endpunkt befindet, so ist zwar die Anzahl der pro Sekunde im Mittel erfolgenden Muldenwechsel kleiner (Gleichung (20)); doch ist dann die durch den einzelnen Muldenwechsel erzeugte Verschiebung des Fadenendpunktes grösser (wegen des durchschnittlich grösseren Hebelarmes) in solcher Weise, dass sich diese beiden Einflüsse auf den Betrag des Verschiebungsquadrates kompensieren.

Auf einer dem Faden entlang gemessenen Strecke von der Länge dy befinden sich dy/b monomere Reste, wenn b die hydrodynamische Länge des monomeren Restes ist. Da jeder monomere Rest j_μ Drehachsen enthält, befinden sich auf der Strecke dy insgesamt $dy/b \cdot j_\mu$ Drehachsen. Da die einzelnen Drehachsen im Mittel statistisch gegeneinander orientiert sind, addieren sich die von den einzelnen Drehachsen herrührenden mittleren Verschiebungsquadrate. Wir haben daher für das von den zwischen y und $y + dy$ gelegenen Drehachsen herrührende mittlere Verschiebungsquadrat des einen Fadenendpunktes

$$(\overline{\Delta r})_{y, y+dy}^2 = \sqrt{2} \frac{dy}{b} j_\mu \tau \varphi_\mu \sqrt{\frac{A_m q b N_L}{M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (25)$$

und für das mittlere Verschiebungsquadrat des einen Fadenendpunktes, herrührend von den zwischen dem Fadenmittelpunkt und dem genannten Fadenendpunkt lokalisierten Drehbarkeiten:

$$(\overline{\Delta r})_{0 < x < \frac{L}{2}}^2 = \sqrt{2} \frac{L}{2} j_{\mu} \tau \varphi_{\mu} \sqrt{\frac{A_m q N_L}{b M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (26)$$

Für den zweiten Fadenendpunkt ergibt sich ein ebenso grosses Verschiebungsquadrat gegenüber dem Fadenmittelpunkt, und da die Verschiebungsquadrate der beiden Fadenendpunkte je gegenüber dem Fadenmittelpunkt voneinander unabhängig sind, wird das mittlere Verschiebungsquadrat des ersten gegenüber dem zweiten Fadenendpunkt gleich dem Doppelten des Ausdruckes (26). Schliesslich ist das in einer bestimmten Koordinatenrichtung, etwa das in der Richtung des Vektors h gemessene mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{\Delta h^2}$ gleich $\overline{\Delta r^2}/3$, so dass wir für $\overline{\Delta h^2}$ erhalten:

$$\overline{\Delta h^2} = \sqrt{2} \frac{L}{3} j_{\mu} \tau \varphi_{\mu} \sqrt{\frac{A_m q N_L}{b M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (27)$$

Dies ist somit das im Mittel während einer Zeit τ Sekunden infolge Ausnützung der beschränkt freien Drehbarkeiten des Gesamtfadens zu erwartende Quadrat der Verschiebung des Abstandes zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt.

Nach τ aufgelöst, gibt uns (27) die Zeit, welche abgewartet werden muss, bis die Fadenmolekeln freiwillig durch Ausnützung der Drehbarkeiten eine Abstandsänderung vom Betrage Δh vollzogen haben.

Machen wir den Betrag der geforderten Abstandsänderung Δh gleich $2\sqrt{\overline{h^2}}$, d. h. gleich dem doppelten Wert von h , den die Fadenmolekel zu Beginn des betrachteten Zeitabschnittes im Mittel gehabt hat, so ist die zugehörige Diffusionszeit offenbar gleich der am Ende von § 1 definierten Makro-Konstellationswechselzeit Θ , also

$$\Theta = 4 \overline{h^2} \frac{3}{\sqrt{2} j_{\mu} L \varphi_{\mu}} \sqrt{\frac{b M_g}{A_m q N_L}} e^{\frac{q}{kT}}$$

oder, unter Benützung der Vorzugswerte der statistischen Faden-elemente (Gleichungen (7) und (8)):

$$\Theta = \frac{12 N_m A_m^2}{\sqrt{2} j_{\mu} N_m A_m \varphi_{\mu}} \sqrt{\frac{b M_g}{A_m q N_L}} e^{\frac{q}{kT}} = \frac{12}{\sqrt{2} j_{\mu} \varphi_{\mu}} \sqrt{\frac{b A_m M_g}{q N_L}} e^{\frac{q}{kT}} \quad (28)$$

Aus (28) entnehmen wir die interessante Feststellung, dass die Makro-Konstellationswechselzeit Θ , also die Zeit, während welcher eine Fadenmolekel im Mittel freiwillig ihre Konstellation vollständig, d. h. den Abstand zwischen

Anfangs- und Endpunkt um 100% ändert, vom Polymerisationsgrad Z unabhängig ist. θ wird, wie ebenfalls einleuchtet, im wesentlichen durch die für die Durchführung eines Muldenwechsels notwendige Anregungsenergie q , im übrigen durch den Betrag des bei einem Muldenwechsel zurückgelegten Drehwinkels φ_μ und die weiteren in einer polymerhomologen Reihe konstanten Grössen b , j_μ , A_m und M_g bestimmt.

Ein anderes, zur Beschreibung der Beweglichkeit des Fadens oder des Fadenendpunktes geeignetes Mass ist die Angabe der Diffusionskonstante D des Fadenendpunktes. Bekanntlich besteht zwischen dem in einer bestimmten Richtung genommenen, in einer Zeit τ erfolgenden mittleren Verschiebungsquadrat $\overline{\Delta h^2}$ eines Teilchens und der Diffusionskonstanten D die Beziehung

$$\overline{\Delta h^2} = 2 D \cdot \tau \quad (29)$$

so dass wir durch Vergleich mit (27) sofort erhalten

$$D = \sqrt{2} \frac{L}{6} j_\mu \varphi_\mu \sqrt{\frac{A_m q N_L}{b M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (30)$$

Es ist dies, um es zu wiederholen, die Diffusionskonstante des Fadenendpunktes, welche bei Berücksichtigung der Beschränktheit der Drehbarkeit sämtlicher im Faden vorkommender Bindungen in einem Lösungsmittel mit verschwindend kleiner Viskosität zu beobachten wäre. Kommt zur Halbstarrheit des Fadens eine äussere Viskosität des Einbettungsmediums hinzu, so wird, wie l. c. I gezeigt wurde,

$$D_{\text{rad}} = \frac{kT}{\frac{L}{4} \lambda \eta_0 + \frac{6kT}{\sqrt{2} L j_\mu \varphi_\mu} \sqrt{\frac{b \cdot M_g}{A_m \cdot q N_L}} e^{-\frac{q}{kT}}} \quad (31)$$

wobei η_0 die Viskosität des Einbettungsmediums und λ einen Zahlenfaktor von der ungefähren Grösse $3\pi/2$ darstellt.

Der Vollständigkeit halber fügen wir noch bei: das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{\Delta h_1^2}$, welches dem Fadenendpunkt in vorgegebener Richtung für die Zeit τ zukäme, falls die Beweglichkeit von der beschränkten Drehbarkeit einer einzigen an der Stelle y gelegenen Bindung herrühren würde. Wir hätten dann

$$\overline{\Delta h_1^2} = \tau \sqrt{2} \frac{\varphi_\mu}{3} \sqrt{\frac{A_m b q N_L}{M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (32)$$

Die entsprechende Muldenwechselzeit ϑ_μ und Mikro-Umdrehungszeit ϑ_μ^* sind in (21) und (22) angegeben. Die Diffusionskonstante des Fadenendpunktes wäre entsprechend

$$D_1 = \sqrt{2} \frac{\varphi_\mu}{6} \sqrt{\frac{A_m b q N_L}{M_g}} e^{-\frac{q}{kT}} \quad (33)$$

4. Beziehung der Diffusionskonstanten D zur Formzähigkeitskonstanten B der Fadenmolekel.

Die Beziehung der soeben erhaltenen Diffusionskonstanten des Fadenendpunktes zu der in Gleichung (1) eingeführten Formzähigkeitskonstanten ergibt sich sofort, wenn wir bedenken, dass ganz allgemein die Diffusionskonstante D mit der Beweglichkeit μ des Teilchens, d. h. mit der Geschwindigkeit, die das Teilchen unter der Wirkung einer Kraft 1 Dyn erhält, verknüpft ist durch die Beziehung

$$D = \mu \cdot kT \quad (34)$$

Daraus ergibt sich ja, dass der Fadenendpunkt, wenn wir auf ihn eine Kraft von der Grösse \mathfrak{R}_2 Dyn wirken lassen, eine Geschwindigkeit erhält von der Grösse

$$h' = \mu \cdot \mathfrak{R}_2 = \frac{D}{kT} \cdot \mathfrak{R}_2$$

Es ist also die Kraft \mathfrak{R}_2 , welche auf den Fadenendpunkt wirken muss, damit dieser eine Geschwindigkeit h' erhält, gleich

$$\mathfrak{R}_2 = \frac{kT}{D} \cdot h' \quad (35)$$

Der Vergleich mit Gleichung (1) gibt sofort die gesuchte Beziehung zwischen der Diffusionskonstanten D und der Formzähigkeitskonstanten B , nämlich

$$B = \frac{kT}{D} \quad (36)$$

B ist die Formzähigkeitskonstante, welche wir unter Berücksichtigung der sämtlichen in der Molekel vorhandenen beschränkt freien Drehbarkeiten erwarten müssen, wenn dieselbe in einem Medium mit verschwindend kleiner äusserer Viskosität suspendiert ist. Es wird also, unter Berücksichtigung von (30):

$$B = \frac{6 kT}{\sqrt{2} l_j \mu \varphi_\mu} \sqrt{\frac{b M_g}{A_m q N_L}} e^{\frac{q}{kT}} \quad (37)$$

Da nach (6) die hydrodynamische Länge proportional dem Polymerisationsgrade Z ist, erhalten wir also das Ergebnis, dass die Zähigkeitskonstante B in einer polymerhomologen Reihe umgekehrt proportional dem Polymerisationsgrade ansteigt; d. h. es gilt die Beziehung (12) mit

$$\beta = \frac{6 kT}{\sqrt{2} j_\mu \varphi_\mu} \sqrt{\frac{M_g}{A_m b q N_L}} e^{\frac{q}{kT}} \quad (38)$$

Der Parameter β ist in einer polymerhomologen Reihe konstant.

In derselben Weise ergibt sich für den Fall, dass die Beweglichkeit des Fadenendpunktes nur von der beschränkten Drehbarkeit

einer einzigen an der Stelle y gelegenen Bindung herrühren sollte, eine Formzähigkeitskonstante, die wir mit B_1 bezeichnen können:

$$B_1 = \frac{6 k T}{\sqrt{2} \varphi_\mu} \sqrt{\frac{M_r}{A_m b q N_L}} e^{\frac{q}{k T}} \quad (39)$$

In diesem Falle würde sich eine für alle Vertreter einer polymerhomologen Reihe gleiche Zähigkeitskonstante B_1 ergeben, eine Konstante, welche auch davon unabhängig wäre, an welcher Stelle des Fadens die etwas bewegliche Bindung angebracht ist.

5. Berechnung der Anregungsenergie q auf Grund des aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung erhaltenen Formzähigkeitsparameters B bzw. β der Fadenmolekel.

Wie wir bereits in der Einleitung hervorgehoben haben, kann der Zahlenwert des Zähigkeitsparameters B bzw. β aus Beobachtungen über die Viskosität oder über die Strömungsdoppelbrechung von Fadenmolekeln bestimmt werden, insbesondere aus Messungen, die bei grossem Strömungsgefälle durchgeführt werden. In § 1 haben wir einige in solcher Weise erhaltene Zahlenwerte als Beispiel angegeben. Weitere Zahlenwerte finden sich in der eingangs erwähnten Arbeit (l. c. I) zusammengestellt.

Anderseits sehen wir, dass sämtliche in der Beziehung (38) vorkommenden Parameter, mit Ausnahme der Anregungsenergie q , für eine vorgelegte hochpolymere Substanz leicht angegeben oder wenigstens geschätzt werden können. Sobald daher der Zahlenwert von β experimentell bestimmt ist, kann auf Grund von (38) für die betreffende Substanz die für einen Muldenwechsel erforderliche Anregungsenergie q berechnet werden.

Die Zahlenwerte von β sind nun für einige polymerhomologe Reihen aus der eingangs erwähnten Arbeit entnommen und in Kolonne 3 von Tabelle II eingetragen worden. Die nächstfolgende Kolonne enthält die Makro-Konstellationswechselzeit Θ . Für sie gilt auf Grund von (28) und (38):

$$\Theta = \frac{2 A_m b \beta}{k T} \quad (40)$$

Die 5., 6. und 7. Kolonne der Tabelle II enthalten das Molekulargewicht M_g der Grundmolekel, sowie die Länge A_m des statistischen Fadenelementes und die hydrodynamische Länge b des monomeren Restes. Sie sind aus l. c. II, Tabelle 4, entnommen. Für Polystyrol ist, ähnlich wie für Äthan der in (38) vorkommende Muldenwinkel $\varphi_\mu = 120^\circ = 2\pi/3$, während, ebenfalls für Polystyrol, die Anzahl j_μ der in einem monomeren Rest vorhandenen, in der Fadenrichtung laufenden Bindungen, welche als Achsen beschränkt freier Drehbarkeit zu betrachten sind, gleich 2 ist. Tatsächlich sind bei Polystyrol

alle in der Kette aufeinanderfolgenden Glieder in gleicher Weise beschränkt drehbar aneinandergereiht. Für die in Tabelle II ebenfalls angeführten Cellulosederivate ist $j_\mu = 1$ (während $j = 5$ ist), indem eine freie Drehbarkeit nur um die die einzelnen monomeren Reste verbindenden Sauerstoffatome stattfinden kann; φ_μ schätzen wir zu $180^\circ = \pi$.

Durch Einsetzen der angegebenen Zahlenwerte in (38) ergeben sich die in der achten Kolonne von Tabelle II zusammengestellten Werte der Anregungsenergie q (angegeben in cal/Mol).

Tabelle II.

Substanz	Lösungsmittel	β	Θ (sec)	M_g	$A_m \times 10^8$	$b \times 10^8$	q cal/Mol
Nitrocellulose	Butylacetat	$2,3 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	268	230	5,15	11000
Nitrocellulose	Cyclohexanon	10^{-5}	$4,7 \times 10^{-5}$	268	200	5,15	8500
Methylcellulose	Wasser	2×10^{-6}	$6,4 \times 10^{-6}$	189	130	5,15	7600
Polystyrol	Cyclohexanon	10^{-3}	$1,6 \times 10^{-4}$	104	13	2,53	11400

Die erhaltenen Werte sind zwei- bis dreimal grösser als die bei kleinen Molekeln auf Grund modellmässiger Berechnungen sich ergebenden und in Tabelle I zusammengestellten Werte der Anregungsenergie q . Wie bereits in Abschnitt 2 bemerkt wurde, ist dieses Ergebnis auch zu erwarten; denn die in Tabelle II angeführten Fadenmolekeln tragen, im Gegensatz zu den einfachen Molekeln von Tabelle I, in der Nähe der für die Drehung der Molekelteile in Frage kommenden Achsen Substituenten, welche aus sterischen Gründen eine Vergrösserung der Anregungsenergie q bewirken. Eine Vergrösserung der Anregungsenergie kann ebenfalls verursacht werden durch Lösungsmittelmolekel, die am Faden durch *van der Waals'sche* Kräfte gebunden werden. Es kann dadurch eine Versteifung des Fadens und damit eine Zunahme von q herbeigeführt werden.

Zusammenfassung von Teil I.

Anschliessend an bekannte Betrachtungen über die beschränkt freie Drehbarkeit, wie sie bei Äthan und andern einfachen Molekeln auftritt, wird die Frage gestellt, wie sich die nur teilweise Drehbarkeit bei hochpolymeren Fadenmolekeln auswirkt.

Dementsprechend wird angenommen, dass eine aus Z monomeren Resten aufgebaute Fadenmolekel $Z \cdot j_\mu$ in der jeweiligen Fadenrichtung liegende Achsen besitzt, um welche beschränkt freie Drehbarkeit vorliegt. Die Beschränktheit der Drehbarkeit wird dadurch beschrieben, dass bei der Drehung der Molekelteile gegeneinander um eine solche Richtung als Achse Winkelstellungen minimaler potentieller Energie auftreten, die voneinander um einen Winkel φ_μ (Muldenwinkel) verschoben sind, und dass die Molekel für die Vornahme eines Muldenwechsels eine Anregungsenergie q benötigt.

Auf Grund dieser Vorstellungen wird für eine Fadenmolekel von statistischer Gestalt, die in einem Lösungsmittel mit verschwindend kleiner Viskosität eingebettet ist, die in einer Zeit τ im Mittel zu erwartende Verschiebung $\overline{\Delta h}$ des Abstandes zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt berechnet. Dabei ergibt sich, dass $\overline{\Delta h^2}$ proportional τ wird und, in einer polymerhomologen Reihe, proportional dem Polymerisationsgrade Z .

Die Zeit τ , welche wir wählen müssen, damit der Betrag der Verschiebung $\overline{\Delta h}$ doppelt so gross wird wie der im Mittel an der statistisch geknäuelten Molekel vorhandene Abstand \overline{h} zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt, wird als Makro-Konstellationswechselzeit Θ bezeichnet; es ist dies die Zeit, innerhalb deren die Molekel ihre Gestalt freiwillig (durch Ausnützung der Drehbarkeiten) vollständig ändert. Für statistisch geknäuelte Fadenmolekel, die sich in einem Lösungsmittel mit verschwindend kleiner Viskosität befinden, ist Θ vom Polymerisationsgrad Z unabhängig. Zahlenwerte: Kolonne 4, Tabelle II.

Auf Grund der von den Molekelendpunkten in einer Zeit τ freiwillig vollzogenen Abstandsänderung $\overline{\Delta h}$ kann der Molekel eine für die Bewegung der Fadenendpunkte geltende Diffusionskonstante D zugeordnet werden. In einer polymerhomologen Reihe wird D , ähnlich wie das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{\Delta h^2}$, proportional dem Polymerisationsgrade Z .

Die Diffusionskonstante D ist proportional der Beweglichkeit μ (Geschwindigkeit, die das Teilchen unter Wirkung einer Kraft von 1 Dyn annimmt).

Bei Kenntnis der Diffusionskonstante D lässt sich die Kraft angeben, welche notwendig ist, um die Fadenendpunkte mit einer Geschwindigkeit h' relativ zueinander zu bewegen, d. h. um die dabei auftretende, von der beschränkt freien Drehbarkeit herrührende innere Viskosität des Fadens zu überwinden. (Definition: $\mathfrak{R} = B \cdot h'$). Es wird damit die in einer früheren Arbeit eingeführte Formzähigkeitskonstante B mit der Beschränktheit der Drehbarkeit um die in der Molekel vorkommenden Bindungen in Beziehung gesetzt.

Es wird gezeigt, dass $B = \beta/Z$ ist, wo β in einer polymerhomologen Reihe konstant ist.

Die aus Messungen der Viskosität und Strömungsdoppelbrechung folgenden Werte von B bzw. β ermöglichen eine Berechnung der für einen Muldenwechsel benötigten Anregungsenergie q . Zahlenwerte: Kolonne 8, Tabelle II.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.