

97. Betrachtung über die Form von Fadenmolekeln in guten und schlechten Lösungsmitteln

von Werner Kuhn.

(22. XII. 48.)

1. Statistische Gestalt und kondensierter Tropfen als Grenzformen einer vorgegebenen Fadenmolekel.

Es ist eine merkwürdige Feststellung, dass die hochpolymeren Verbindungen nach den Eigenschaften ihrer Lösungen in zwei ziemlich scharf getrennte Gruppen zerfallen. Die eine Gruppe enthält Verbindungen wie Kautschuk oder Polystyrol, deren Molekeln in geeigneten, d. h. guten Lösungsmitteln die statistische Gestalt, d. h. die Gestalt loser Knäuel besitzen. Solche Lösungen zeichnen sich durch hohe spezifische Viskosität aus, sowie durch kleine Diffusionsgeschwindigkeit und kleine Sedimentationskonstanten der gelösten Teilchen.

Die andere Gruppe beschränkt sich im wesentlichen auf die wässrigen Lösungen der Proteine. Hier sind die Teilchen auch in äusserst verdünnter Lösung verhältnismässig kompakt. Es kann sich um Kugeln handeln, in vielen Fällen auch um längliche oder abgeplattete Ellipsoide oder gar um langgestreckte, dünne Stäbchen. Die verdünnten Lösungen der Proteine besitzen, insbesondere dann, wenn die Teilchen ungefähr Kugelgestalt besitzen, nur eine kleine spezifische Viskosität und die Teilchen zeigen die für die kompakten Körper zu erwartenden Diffusionsgeschwindigkeiten und Sedimentationskonstanten.

Offenbar ist für das Auftreten der statistischen Gestalt die Voraussetzung wesentlich, dass die *van der Waals'schen* Kräfte zwischen der die Kette aufbauenden Grundmolekel und den Molekeln des Lösungsmittels von ähnlicher Grösse sind wie die zwischen den Kettenbausteinen unter sich. In diesem Falle treten bei zufälliger Berührung von zwei zum selben Faden gehörenden Kettengliedern nur geringe Bindungskräfte auf. Umgekehrt ist eine Zusammenballung der Fadenmolekel zu einem stark in sich selbst assoziierten Gebilde dann zu erwarten, wenn die Anziehung zwischen den Kettengliedern unter sich grösser ist als zwischen Kettengliedern und Lösungsmittel. Dies ist der Fall in schlechten Lösungsmitteln.

Wenn wir eine hochpolymere Substanz zuerst in einem guten Lösungsmittel auflösen und dieser Lösung wachsende Menge eines schlechten Lösungsmittels zusetzen, so wird, wie wir zeigen werden,

ein stetiger, aber sehr rascher Übergang von der statistischen Molekelgestalt zu einem lösungsmittelarmen, in sich selbst kondensierten Tröpfchen eintreten und zwar für die hochmolekularen Anteile eines polymer homologen Gemisches früher als für die niedrig molekularen Anteile.

Es ist leicht einzusehen, dass die Selbstkondensation des Fadens zu einem Tröpfchen mit der Ausfällung der Substanz aus der Lösung eng verwandt ist. Trotz dieser engen Verwandtschaft wäre es aber nicht ganz richtig, die beiden Phänomene einander gleich zu setzen. Tatsächlich ist das Zusammensinken des Knäuels in sich selbst ein Vorgang, welcher auch bei beliebig kleiner Konzentration der hochpolymeren Substanz bei einer bestimmten Zusammensetzung des Lösungsmittels eintreten muss, unabhängig davon, ob sich die nächste Fadenmolekel in mässiger oder in sehr grosser Entfernung von der betrachteten Fadenmolekel befindet. Die Zusammenballung von 2 zusammengesunkenen Knäueln zu einem grösseren Tröpfchen dagegen ist eine Reaktion zweiter Ordnung, also von der Konzentration abhängig. Das bedeutet, dass wir von einer echten Löslichkeit auch der zu Tröpfchen zusammengesunkenen Knäuel sprechen können. Nur ist es verständlich, dass diese Löslichkeit im allgemeinen nicht gross sein kann. Die Kräfte, welche ausreichen, den Faden zu einem fast lösungsmittelfreien Gebilde zusammensinken zu lassen, werden meistens auch ausreichen, um miteinander zufällig in Berührung geratende Tröpfchen zu grösseren Tropfen, also zu einer makroskopischen Fällung zu vereinigen. Hiermit dürfte es zusammenhängen, dass zumindest in nicht wässrigen Lösungsmitteln, alle hochpolymeren Fadenmolekel in Medien, in welchen die statistische Gestalt nicht stabil ist, praktisch unlöslich sind.

Bei den Proteinen in Wasser (zweite der eingangs erwähnten Gruppen) ist die Löslichkeit der kompakten Teilchen teilweise erheblich; wahrscheinlich spielt hier die elektrische Aufladung, die Zwitterionennatur der Proteine, sowie die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers eine Rolle.

Wir kommen damit, insbesondere für die nichtwässrigen Lösungen, zu der Auffassung, dass die Ausfällung eines Hochpolymeren durch Zusatz eines schlechten Lösungsmittels zur Lösung der Substanz in einem guten Lösungsmittel in der Weise vor sich geht, dass sich eine Fadenmolekel, welche im guten Lösungsmittel die statistische Gestalt besass, bei Zusatz des schlechten Lösungsmittels zu einem Tropfen kondensiert und dass die Ausfällung der Substanz oder der betreffenden Fraktion aus der Lösung durch Vereinigung der vorgebildeten Tröpfchen hervorgebracht wird. Die Löslichkeit der Substanz ist somit eine Löslichkeit dieser Tröpfchen. Der Tatsache, dass bei der fraktionierten Fällung eines polymer homologen

Gemisches in sehr verdünnter Lösung die Fraktionen mit dem höchsten Molgewicht zuerst, die mit kleinem Molgewicht zuletzt ausfallen¹⁾, setzen wir in Parallele mit dem im nachstehenden besprochenen Ergebnis, wonach der Zusammenbruch des einzelnen statistischen Knäuels zum Tröpfchen recht scharf ist und für die hochmolekularen Anteile zuerst eintritt.

Durch diese auf die Gestalt der einzelnen Fadenmolekel hinzielende Betrachtung unterscheidet sich die nachfolgende Beschreibung von den interessanten thermodynamischen Betrachtungen über die fraktionierte Fällung hochmolekularer Stoffe²⁾, in welchen das Gleichgewicht zwischen der Lösung und der ausgeschiedenen Fällung (Gel-Phase) untersucht wird.

Die vorstehend geschilderten Betrachtungen über die Form der Einzelmolekeln erhalten eine interessante Stütze durch Beobachtungen über die Lichtstreuung, aus welchen hervorgeht, dass bei Zusatz eines schlechten Lösungsmittels zur Lösung einer hochpolymeren Substanz in einem guten Lösungsmittel bei grosser Verdünnung wohl eine gewisse Verringerung der Teilchenabmessungen (teilweise Zusammenballung des statistischen Knäuels in sich selbst), jedoch keine Bildung von Assoziaten durch Zusammenlagerung von Teilchen stattfindet³⁾.

Die Betrachtung wird ebenfalls gestützt durch die von verschiedenen Autoren gemachte Beobachtung, dass die spezifische Viskosität und damit die Teilchenabmessung einer vorgegebenen hochpolymeren Substanz in einem guten Lösungsmittel grösser als in einem schlechten Lösungsmittel ist. Auf Grund des nachfolgenden müsste sich dieser Effekt bei den höher molekularen Anteilen einer polymer homologen Reihe im selben Lösungsmittel stärker als bei den niedrig molekularen Anteilen auswirken. Ja, es könnte sogar gegen alle sonstigen Regeln der Fall eintreten, dass η_{sp}/c in einem gegebenen mittelmässigen Lösungsmittel für ein höheres Homologes kleiner als für ein niedrig molekulares Homologes wird, nämlich dann, wenn das höhere Homologe im betrachteten Lösungsmittel schon merklich zusammengeballt ist, das niedrigere Homologe dagegen noch die statistische Gestalt besitzt.

¹⁾ Vgl. z. B. *H. Staudinger* und *W. Heuer*, *Z. physikal. Chem. (A)* **171**, 129 (1934); *G. V. Schulz* und *Br. Jirgensons*, *Z. physikal. Chem. (B)* **46**, 105 (1940); *E. Husemann*, *J. pr.* **158**, 163 (1941); *Br. Jirgensons*, *Bioch. Z.* **310**, 325 (1942); *J. pr.* **160**, 22, 65 (1942).

²⁾ *G. V. Schulz*, *Z. physikal. Chem. (A)* **179**, 321 (1937); (B) **46**, 122 (1940). *P. J. Flory*, *J. Chem. Phys.* **9**, 600 (1941); **10**, 51 (1942); **12**, 425 (1944). *G. Gee*, *Trans. Faraday Soc.* **38**, 276 (1942). *M. L. Huggins*, *J. Chem. Phys.* **9**, 440 (1941); *J. Physical Chem.* **46**, 151 (1942). *D. R. Morey* und *J. W. Tambllyn*, *J. Physical Chem.* **51**, 721 (1947).

³⁾ *R. H. Ewart*, *C. P. Roe*, *P. Debye* und *J. R. McCartney*, *J. Chem. Physics* **14**, 687(1946).

Die nachfolgende Betrachtung soll zeigen, dass eine solche Selbstkondensation innerhalb enger Grenzen und für höher molekulare Anteile eher als für niedrig molekulare Anteile zu erwarten ist¹⁾).

2. Die Kondensation des lose gebauten Knäuels zum kondensierten Tröpfchen ist eine Reaktion hoher Ordnung, vergleichbar mit der Kondensation der Molekeln eines gesättigten Dampfes zu Flüssigkeitströpfchen.

Die Kondensation des in Lösung befindlichen, lose gebauten Knäuels zu einem fast lösungsmittelfreien Tröpfchen wird offenbar dadurch eingeleitet, dass Teile desselben Molekelfadens, welche normalerweise räumlich mehr oder weniger voneinander getrennt liegen, infolge von Formänderungen des Fadens durch *Brown'sche* Bewegung zufällig zusammenkommen. Ist das Lösungsmittel mittelmässig, so werden die Anziehungskräfte zwischen den sich begegnenden Fadenteilen grösser sein als die Kräfte zwischen Fadenteilen und Lösungsmittelmolekeln; die Fadenteile werden dann während einiger Zeit aneinander haften. Damit findet eine während einiger Zeit haltbare Ringbildung statt. Dadurch wiederum werden Fadenteile, welche normalerweise grössere Abstände voneinander besitzen, einander räumlich nahegebracht. Die Wahrscheinlichkeit einer „zufälligen“ Berührung anderer, zum selben Faden gehöriger Fadenteile wird durch die an der ersten Stelle getätigte Assoziation erhöht und damit auch die Wahrscheinlichkeit einer zweiten Assoziation an einem zur ersten Stelle mehr oder weniger benachbarten Punkte. Das Auftreten dieser neuen Assoziationspunkte bringt weitere, früher getrennte Stellen des Molekelfadens in Nachbarschaft zueinander, und man sieht, dass der Assoziationsvorgang, wenn er einmal richtig eingesetzt hat, sich von selber verstärken und zum Zusammen-sinken des Knäuels in sich selbst führen muss.

Es ist zu erkennen, dass bei der Selbstkondensation des Knäuels und bei der Bildung von Flüssigkeitstropfen in einem übersättigten Dampf teilweise ähnliche Verhältnisse auftreten.

Besonders deutlich wird die Analogie, wenn wir sowohl die Zusammenballung des statistisch geknäuelten Fadens zu einer Kugel als auch die Kondensation des übersättigten Dampfes zu einem Flüssigkeitstropfen als eine polymolekulare chemische Reaktion auffassen:

Es verlaufe eine mehrmolekulare Reaktion umkehrbar nach dem Schema:



Hierbei sei n eine recht grosse Zahl.

¹⁾ Vorläufige Angaben hierüber vgl. *W. Kuhn*, *Exper.* **1**, 6 (1945).

Bekanntlich besteht dann zwischen den Konzentrationen c_a des Ausgangsproduktes und c_b des Endproduktes der Reaktion (1) die Beziehung:

$$c_b = c_a^n K \quad (2)$$

wo K die Gleichgewichtskonstante bedeutet.

Wir entnehmen aus (2) die folgende, bemerkenswerte Feststellung: sobald n , d. h. die Zahl der Molekeln des Ausgangsproduktes a , welche miteinander zum Endprodukt b reagieren, gross wird, so ist nur eine minimale Änderung der Konzentration c_a notwendig, damit c_b , die Konzentration des Endproduktes, von ganz kleinen zu sehr grossen Werten ansteigt. Ersetzen wir z. B. c_a durch $c_a (1 + 1/1000)$ und ist $n = 10^6$, so tritt in Gl. (2) an Stelle von c_a^n die Grösse $c_a^n (1 + 1/1000)^{10^6} = c_a^n \cdot 10^{434,1}$.

Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkte die Entstehung von Flüssigkeitstropfen etwa in einem cm^3 von gesättigtem Wasserdampf als Reaktion mit sehr grossem Werte von n : da c_b , die Anzahl von Tropfen, welche sich überhaupt in einem cm^3 befinden können, aus räumlichen Gründen sehr klein ist, kann es nach (2) nur ein ganz winziges Intervall von c_a geben, unterhalb dessen c_b praktisch gleich Null ist (keine Wassertropfen) und oberhalb dessen der Raum durch die Flüssigkeitstropfen völlig ausgefüllt wäre (völlige Kondensation).

Ganz analog muss es nach Gl. (2) mit jeder Reaktion stehen, bei welcher sich eine grosse Zahl ursprünglich freier Molekeln oder Elemente zu einem grösseren, zusammengeballten Gebilde vereinigt. Ein solcher Vorgang liegt aber offensichtlich vor, wenn ein aus N_m statistischen Fadenelementen bestehendes Knäuel dadurch zu einem Tropfen zusammensinkt, dass der Reihe nach eine grosse Anzahl von zum selben Faden gehörigen Kettengliedern dauerhafte *van der Waals'sche* Bindungen miteinander eingehen. Wir haben zu erwarten, dass eine kleine Änderung der von den späteren Kettengliedern, beispielsweise in der Nähe des Fadenanfangspunktes hervorgebrachten Konzentration c_a genügt, damit sich das praktisch nicht assoziierte lose statistische Knäuel zum fast lösungsmittelfreien Tropfen zusammenzieht.

3. Konzentration an fremden Kettengliedern in der Umgebung eines in der Kette hervorgehobenen Fadenelementes in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrade.

Wir zeigen jetzt, dass bei einem statistisch gestalteten Faden die Konzentration c_a , welche die übrigen im Faden vorhandenen Kettenglieder in der Umgebung eines hervorgehobenen Kettengliedes erzeugen, mit steigendem Polymerisationsgrade zunimmt.

Ohne die Allgemeinheit der Betrachtung zu stören, fragen wir nach der räumlichen Dichte, welche von den übrigen Kettengliedern in der Umgebung des Fadenanfangspunktes hervorgerufen wird. Dass diese Dichte mit steigendem Polymerisationsgrad zunimmt, lässt sich ohne Rechnung folgendermassen einsehen: es sei ρ_1 die von den N_1 ersten statistischen Fadenelementen in der Umgebung des Fadenanfangspunktes im Mittel erzeugte Dichte. Diese Dichte würde am Anfangspunkt vorliegen, wenn der Gesamtfaden überhaupt nur aus N_1 Fadenelementen bestehen würde. Fügen wir jetzt N_1' weitere Fadenelemente an, gehen wir also zu dem aus $N = N_1 + N_1'$ Fadenelementen bestehenden Faden über. Es wird die durch die N_1 ersten Fadenelemente hervorgebrachte Massenverteilung und damit auch der Beitrag ρ_1 zu der in der Nähe des Fadenanfangspunktes zu erwartenden Dichte nicht gestört; wohl aber besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, dass auch eines der neu angefügten N_1' Fadenelemente in der Nähe des Fadenanfangspunktes zu finden sei. Daraus folgt, dass die von den übrigen Fadenelementen in der Umgebung des Fadenanfangspunktes hervorgerufene Dichte ρ bzw. die Konzentration c_a mit steigendem Polymerisationsgrade stets zunimmt. Was für den Fadenanfangspunkt zutrifft, gilt auch für beliebige andere im Faden vorhandene Kettenglieder.

Es ist wie bei allen derartigen Betrachtungen von Interesse, neben der grundsätzlichen Überlegung auch an Hand von Beispielen nach den tatsächlich vorkommenden Zahlenwerten zu fragen. Zu diesem Zwecke betrachten wir eine Fadenmolekel, welche aus N_1 statistischen Fadenelementen besteht, von denen jedes aus s_m monomeren Resten besteht und die Länge A_m besitzt. Legen wir den Anfangspunkt der Molekel in den Nullpunkt eines x, y, z -Koordinatensystems, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Endpunkts-Koordinate zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ liege, gleich

$$W(x, y, z) dx dy dz = \left(\frac{3}{2\pi N_1 A_m^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2 N_1 A_m^2}} dx dy dz \quad (3)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich der Endpunkt in einem Volumen-Element der Grösse $dv = dx dy dz$ in der Nähe des Molekelanfangspunktes (also bei $x = 0, y = 0, z = 0$) befindet, ist somit

$$W \cdot dv = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{N_1^{3/2} A_m^3} dv \quad (4)$$

Im Mittel befinden sich somit in der Nähe des Molekelanfangspunktes pro cm^3

$$\rho_1 = \frac{W dv}{dv} = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{N_1^{3/2} A_m^3} \quad (5)$$

Endpunkte bzw. statistische Fadenelemente der Laufzahl N_1 . Bedeutet N_L die *Loschmidt'sche* Zahl pro Mol, so entspricht dies, da das statistische Fadenelement s_m monomere Reste enthält, einer „Konzentration“ c_1 an monomeren Resten pro Liter:

$$c_1 = \frac{\varrho_1}{N_L} \cdot 1000 s_m = \frac{1000}{N_L} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{N_1^{3/2}} \frac{s_m}{A_m^3} \quad (6)$$

beigesteuert durch das statistische Fadenelement der Laufzahl N_1 am Orte des Fadenanfangspunktes.

Die von den Fadenelementen der Laufzahl 2 bis N insgesamt am Orte des Fadenanfangspunktes erzeugte Konzentration $c_{a,0}$ an monomeren Resten ist durch Summierung der Terme zu erhalten, welche man erhält, wenn die Laufzahl N_1 in Gl. (6) der Reihe nach gleich 2, 3, N gesetzt wird; indem wir noch die Summe durch ein Integral ersetzen, wird:

$$c_{a,0} = \frac{1000}{N_L} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{s_m}{A_m^3} \int_{x=2}^N \frac{dx}{x^{3/2}} = \frac{1000}{6,06 \cdot 10^{23}} 2 \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{s_m}{A_m^3} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{N}} \right] \quad (7)$$

Grundmol/Liter.

Für die Konzentration $c_{a,j}$, welche von den übrigen Kettengliedern am Orte des Fadenelementes der Laufzahl j hervorgerufen wird, erhalten wir entsprechend

$$c_{a,j} = \frac{1000}{6,06 \cdot 10^{23}} 2 \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{s_m}{A_m^3} \left[\sqrt{2} - \frac{1}{\sqrt{N-j}} - \frac{1}{\sqrt{j}} \right] \text{ Grundmol/Liter.} \quad (8)$$

Die Konzentration wird, wie man leicht erkennt, ein Maximum, wenn $j = N/2$ gemacht wird, also in der Fadenmitte. Es ist dort

$$c_{a,N/2} = \frac{1000}{6,06 \cdot 10^{23}} 2 \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{s_m}{A_m^3} \left[\sqrt{2} - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{N}} \right] \text{ Grundmol/Liter.} \quad (9)$$

Aus (7), (8) und (9) erkennt man in Bestätigung dessen, was wir durch die qualitative Überlegung festgestellt hatten, dass die Konzentration c_a , welche am Orte eines bestimmten statistischen Fadenelementes durch die übrigen Kettenglieder hervorgerufen wird, mit steigendem Werte der Zahl N der in der Kette vorhandenen statistischen Fadenelemente zunimmt.

Setzen wir, wie es ungefähr für Polystyrol zutrifft, $s_m = 14$; $A_m = 35 \cdot 10^{-8}$ cm und berücksichtigen, dass der Polymerisationsgrad

$$Z = N \cdot s_m \quad (10)$$

ist, so erhalten wir für $Z = 140$ oder $N = 10$ durch Einsetzen in (9) für die Konzentration an Styrol, welche am Orte der Fadenmitte durch die übrigen Fadenteile erzeugt wird:

$$c_{a,N/2} = 0,185 \text{ Grundmol pro Liter}$$

und für die Konzentration, welche durch die übrigen Fadenteile am Fadenanfang erzeugt wird:

$$c_{a,0} = 0,139 \text{ Grundmol pro Liter.}$$

Diese Werte und die entsprechenden Werte für $Z = 1400$ und $Z = 14000$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Konzentration c_a in Grundmol pro Liter, welche durch die übrigen Kettenglieder am Orte eines hervorgehobenen Fadenelementes hervorgebracht wird, in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrade Z .

Beispiel einer hochpolymeren Substanz mit $A_m = 35$, $s_m = 14$ (ungefähr entsprechend Polystyrol in Benzol).

Polymerisationsgrad Z	$c_{a,N/2}$ in der Nähe der Fadenmitte in Grundmol pro Liter	$c_{a,0}$ in der Nähe des Fadenanfangspunktes in Grundmol pro Liter	c
140	0,185	0,139	0,41
1400	0,402	0,215	0,131
14000	0,470	0,240	0,041

Man erkennt, wie die Konzentration, welche durch die übrigen Fadenteile etwa am Orte der Fadenmitte hervorgebracht wird, mit steigendem Polymerisationsgrade tatsächlich zunimmt (von 0,185 auf 0,470 Mol/l beim Übergang von $Z = 140$ auf $Z = 14000$). Für $Z = 14000$ kann also die Konzentration an Styrol in der Nähe der Fadenmitte bei noch so grosser Verdünnung nie kleiner als 0,47 Mol Styrol pro Liter oder 4,7% an Styrol werden. Nach der eingangs gegebenen Betrachtung bzw. nach Gl. (2) muss dies bei Zusatz eines schlechten Lösungsmittels eine vorzugsweise Selbstkondensation der hochpolymeren Anteile zur Folge haben.

Es ist interessant, darauf hinzuweisen, dass die am Orte eines Fadenelementes durch die übrigen Fadenteile hervorgebrachte Konzentration, wie wir jetzt gezeigt haben, mit steigendem Polymerisationsgrade Z zunimmt, dass aber die mittlere Konzentration c an Fadensubstanz im Knäuel mit steigendem Z abnimmt. Tatsächlich ist das Volumen V eines aus N statistischen Fadenelementen der Länge A_m bestehenden Knäuels, genauer gesagt, das Volumen eines das Knäuel als Ganzes umschliessenden Ellipsoids oder einer Kugel proportional $N^{3/2}$ oder proportional $Z^{3/2}$, genauer¹⁾

$$V = 0,41 N^{3/2} A_m^3 \quad (11)$$

während die im Knäuel enthaltene, von der Fadennote herrührende Masse proportional mit Z zunimmt. Die mittlere Konzentration an Grundmolekeln im Gesamtknäuel ist offenbar gleich

$$\begin{aligned} & \frac{Z}{V} \text{ Grundmolekeln pro cm}^3 \text{ oder} \\ \bar{c} &= \frac{Z}{V} \frac{1000}{N_L} = \frac{Z}{0,41} \frac{1000}{6,06 \cdot 10^{23} N^{3/2} A_m^3} \text{ Grundmol pro Liter.} \end{aligned} \quad (12)$$

¹⁾ Vgl. *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, *Helv.* **30**, 1233 (1947).

Da der Zähler proportional Z , der Nenner proportional $Z^{3/2}$ ist, nimmt \bar{c} mit steigendem Polymerisationsgrade ab. Die Zahlenwerte von \bar{c} sind für das vorhin betrachtete Beispiel des Polystyrols in der letzten Kolonne der Tabelle 1 angegeben. Man sieht, wie die an einem beliebigen Punkt innerhalb des Knäuels von den Kettengliedern erzeugte Konzentration mit wachsendem Z stark abnimmt, während die Konzentration c_a , welche von den Kettengliedern am Orte eines hervorgehobenen Gliedes erzeugt wird, zunimmt. Diese etwas merkwürdige Feststellung ist dadurch zu deuten, dass in grossen Teilen des Knäuelvolumens V überhaupt keine Fadenteile vorkommen, eine Tatsache, durch welche \bar{c} herabgedrückt wird. Dies schliesst nicht aus, dass die Dichte, die in der Umgebung eines auf dem Faden liegenden Punktes erzeugt wird, beträchtlich sein kann. Ein auf dem Faden liegender Punkt ist für die Beurteilung der in seiner Umgebung herrschenden Konzentration kein beliebiger, sondern ein erheblich ausgezeichnete Punkt innerhalb des Knäuelvolumens V .

Es ist aber ersichtlich, dass für eine Selbstkondensation des Knäuels in sich selbst die Konzentration c_a am Orte eines hervorgehobenen Kettengliedes massgebend ist, und nicht die Konzentration \bar{c} , welche im Gesamtvolumen V im Mittel vorhanden ist.

Zusammenfassung.

Der Übergang einer in Lösung befindlichen Fadenmolekel von der statistischen Gestalt eines losen Knäuels durch Kondensation in sich selbst zu einem fast lösungsmittelfreien Tröpfchen kann als eine chemische Reaktion von sehr hoher Ordnung betrachtet werden, ähnlich der Bildung von Flüssigkeitstropfen durch Zusammenlagerung vieler Einzelmolekeln aus einem übersättigten Dampfe. Es ist daher zu erwarten, dass der Übergang vom losen Knäuel zum kondensierten Tropfen in einem engen Intervall der Temperatur oder der Zusammensetzung des Lösungsmittels erfolgt.

Die Konzentration c_a , welche von den zu einer Fadenmolekel gehörenden Kettengliedern in der Umgebung eines hervorgehobenen Kettengliedes hervorgebracht wird, nimmt mit steigendem Polymerisationsgrade zu. Durch die Erhöhung von c_a im Innern des Knäuels, welche von einer Verdünnung der Lösung nicht berührt wird, steigt die Tendenz zur Selbstkondensation. Es ist daher zu erwarten, dass bei Zusatz eines schlechten Lösungsmittels zur Lösung eines polymer homologen Gemisches in einem guten Lösungsmittel eine Selbstkondensation der statistischen Knäuel zu einzelnen Tröpfchen für die hochpolymeren Anteile des Gemisches zuerst eintreten wird.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.
