

93. Makroskopische Modelle statistisch geknäuelter Fadenmolekeln.

Verbesserung bisheriger Ansätze über Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Lösungen hochmolekularer Stoffe

von H. Kuhn, F. Moring und W. Kuhn.

(7. III. 53.)

In vorangehenden Arbeiten wurden zur Ermittlung des hydrodynamischen Verhaltens von Fadenmolekeln Versuche an makroskopischen Modellen durchgeführt¹⁾. In den folgenden Abschnitten 1 und 2 wird die Herstellungsweise dieser Modelle näher beschrieben und begründet. Die dabei sich ergebende Verfeinerung der Betrachtungsweise führt zu gewissen Korrekturen an bisherigen Ansätzen zur rechnerischen Voraussage der Mittelwerte des Abstandes zwischen Anfangspunkt und Endpunkt eines solchen Modells. Wie in Abschnitt 3 gezeigt wird, führen diese Korrekturen zu Änderungen an den Werten der Zahlenfaktoren in den bisher von uns angegebenen Beziehungen über Viskosität und Strömungsdoppelbrechung.

1. Problemstellung und Ergebnisse.

a) Statistische Vorzugselemente. Betrachten wir eine Fadenmolekel, deren hydrodynamische Länge (Länge des gestreckt gedachten Fadens) mit L bezeichnet wird. Der Abstand h zwischen den Fadenenden ist infolge von *Brown'scher* Bewegung der einzelnen Fadenteile gegeneinander dauernd Änderungen unterworfen; als Parameter zur Kennzeichnung der durchschnittlichen Gestalt der Molekel wählen wir den quadratischen Mittelwert von h , die Grösse \bar{h}^2 . Um die Abhängigkeit der Grösse \bar{h}^2 vom Polymerisationsgrad zu finden, sowie zur Erfassung weiterer von der Molekelgestalt abhängiger Grössen, kann man sich eine solche Molekel durch ein Gebilde ersetzt denken, das aus einer bestimmten Anzahl N_m aneinandergereihter Strecken der Länge A_m besteht (Fig. 1)²⁾. Jede dieser geraden Strecken, die wir statistische Vorzugselemente nennen, soll eine beliebige Richtung im Raum besitzen; die Richtung eines herausgegriffenen statistischen Vorzugselements soll von den Richtungen der Nachbarelemente unabhängig sein. Um der Bedingung zu genügen, dass das betrachtete, rechnerisch behandelbare Modell dasselbe mittlere Abstandsquadrat \bar{h}^2 und dieselbe hydrodynamische Länge L be-

¹⁾ H. Kuhn, Habilitationsschrift, Basel 1946; J. Coll. Sci. **5**, 331 (1950); H. Kuhn & W. Kuhn, J. Polymer. Sci. **5**, 519 (1950); **9**, 1 (1952); W. Kuhn, H. Kuhn & P. Buchner, Erg. der exakten Naturwissenschaften **25**, 1 (1951).

²⁾ W. Kuhn, Koll. Z. **68**, 2 (1934); W. Kuhn & H. Kuhn, Helv. **26**, 1394 (1943).

sitzt wie die vorgegebene Molekel, müssen N_m und A_m so festgelegt werden, dass die Bedingungen

$$L = N_m A_m \quad (1) \quad \bar{h}^2 = N_m A_m^2 \quad (2)$$

erfüllt sind, Bedingungen, die nach N_m und A_m aufgelöst lauten

$$N_m = \frac{L^2}{\bar{h}^2} \quad (3) \quad A_m = \frac{\bar{h}}{L} \quad (4)$$

Auf Grund dieses Sachverhaltes können durch Nachbildung des aus statischen Fadenelementen bestehenden Gebildes makroskopische Modelle hergestellt werden, welche in guter Annäherung geometrisch ähnliche Abbilder von wirklichen Fadenmolekeln darstellen.

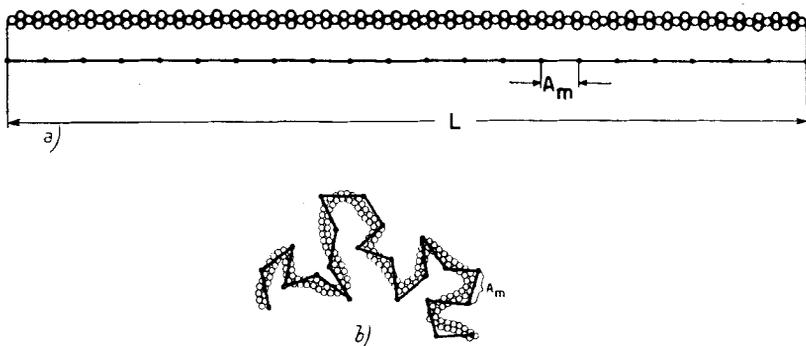


Fig. 1.

Fadenmolekel und entsprechendes, aus N_m statistischen Vorzugselementen der Länge A_m bestehendes Modell a) im gestreckten und b) im geknäuelten Zustand.

b) Knickmodelle. Ein solches Modell stellt man sich z. B. aus einem geraden Stück Draht von kreisförmigem Querschnitt her, dessen Länge ein bestimmtes Vielfaches der hydrodynamischen Länge L und dessen Durchmesser dasselbe Vielfache der mittleren Dicke (der hydrodynamischen Dicke d_h) des Molekelfadens beträgt. Man teilt den Draht in N_m gleiche Abschnitte ein. An allen Stellen, an welchen zwei aufeinanderfolgende Abschnitte aneinandergrenzen, knickt man den Draht um „regellos“ zu wählende Winkel.

Um die soeben geforderte, beim Übergang von einem Fadenelement des Modells zum nächsten erfolgende Richtungsänderung statistisch „regellos“ zu machen, d. h. um jede Bevorzugung, die der Experimentator zu bestimmten Winkeln haben könnte, auszuschalten, verwendet man eine Kugel, auf deren Oberfläche ein Punkt markiert ist. Diese Kugel wird mit der Hand auf einer Tischplatte einem beliebigen Weg entlang gerollt und dann festgehalten. Die Richtung der Verbindungslinie, welche vom Mittelpunkt der Kugel zur markierten Stelle auf der Kugeloberfläche führt, ist dann offenbar rein statistisch im Raum orientiert. Um dem betrachteten Drahtstück die Gestalt eines statischen Knäuels zu geben, kann so vorgegangen

werden, dass man dem ersten der insgesamt N_m Abschnitte die Richtung gibt, welche durch das erste „Rollen“ der Kugel festgelegt wird. Bei festgehaltener Richtung dieses ersten Abschnittes wird dann dem zweiten Abschnitt die Richtung erteilt, welche durch ein zweites „Rollen“ der Kugel festzulegen ist. Durch Festhalten des zweiten Abschnittes und erneutes „Rollen“ der Kugel wird die Richtung des dritten Abschnittes festgelegt. Nach N_m -maliger Wiederholung dieses Vorgehens ist das Modell, welches einer gegebenen Konstellation der Molekel entspricht, fertiggestellt. Zwei solche Modelle sind in Fig. 2 als Beispiele wiedergegeben.

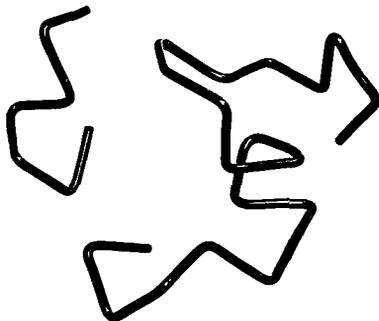


Fig. 2.

Beispiele von aus statistischen Vorzugselementen aufgebauten Modellen. Die Modelle bestehen, im Gegensatz zu den entsprechenden Molekeln, aus geradlinigen Abschnitten mit an den Verbindungsstellen liegenden scharfen Knickstellen.

Die so erhaltenen Modelle haben gewisse Nachteile: Erstens ist das theoretisch geforderte Vorhandensein scharfer Knicke zwischen aufeinanderfolgenden Fadenelementen durch Krümmen des Drahtes schwer zu verwirklichen. Dies führt zu einer Unvollkommenheit der praktisch herstellbaren Modelle, die besonders dann ins Gewicht fällt, wenn die Länge A_m nicht gross gegenüber der Dicke d_n des Fadenelementes ist. Zudem besitzen die wirklichen Molekelfäden, im Gegensatz zu diesen Modellen, keine gradlinigen Abschnitte und keine dazwischenliegenden scharfen Knickstellen, sondern sie sind mehr oder weniger stetig gekrümmt (Fig. 1b).

Aus diesem Grunde haben wir bei der Durchführung der in vorangehenden Arbeiten¹⁾ besprochenen hydrodynamischen Versuche die im folgenden zu besprechenden Modelle (Fig. 3 und 4) von Fadenelementen verwendet, welche keine Knickstellen aufweisen und daher einfacher herzustellen sind und die sich dem tatsächlichen Molekelfäden besser anschmiegen als die betrachteten, aus statistischen Vorzugselementen aufgebauten Modelle. In Abschnitt 1c besprechen

¹⁾ H. Kuhn, Habilitationsschrift, Basel 1946; J. Coll. Sci. **5**, 331 (1950); H. Kuhn & W. Kuhn, J. Polymer Sci. **5**, 519 (1950); **9**, 1 (1952); W. Kuhn, H. Kuhn & P. Buchner, Erg. der exakten Naturwissenschaften **25**, 1 (1951).

wir das Verfahren zur Herstellung solcher verbesserter Modelle und in Abschnitt 2 wird dieses Verfahren theoretisch begründet.

c) Segmentmodelle. Zur Herstellung eines verbesserten Modells einer Fadenmolekel der hydrodynamischen Länge L , der hydrodynamischen Dicke d_h und vom mittleren Abstandsquadrat $\overline{h^2}$ geht man wiederum von einem Drahtstück von kreisförmigem Querschnitt aus, dessen Länge ein bestimmtes Vielfaches von der hydrodynamischen Länge L und dessen Durchmesser dasselbe Vielfache der hydrodynamischen Dicke d_h des Molekelfadens ist. Nun teilt man den Draht in N_σ gleiche Abschnitte ein, wobei N_σ durch die zu (3) analoge Beziehung

$$N_\sigma = 1,532 \frac{L^2}{\overline{h^2}} \quad (5)$$

festgelegt wird. Jeden dieser Abschnitte biegt man zu einem Kreissegment, dessen Krümmung und räumliche Orientierung durch die Festsetzung bestimmt wird, dass die Tangente an den Anfangspunkt des Segmentes und die Tangente an den Endpunkt des Segmentes einen auf rein statischem Wege festzulegenden Richtungsunterschied besitzen. Je nach Grösse dieses Richtungsunterschiedes sind die einzelnen statistischen Kreissegmente im einen Extremfall geradegestreckt, im andern Extremfall zum Halbkreis gekrümmt (Fig. 3 b).

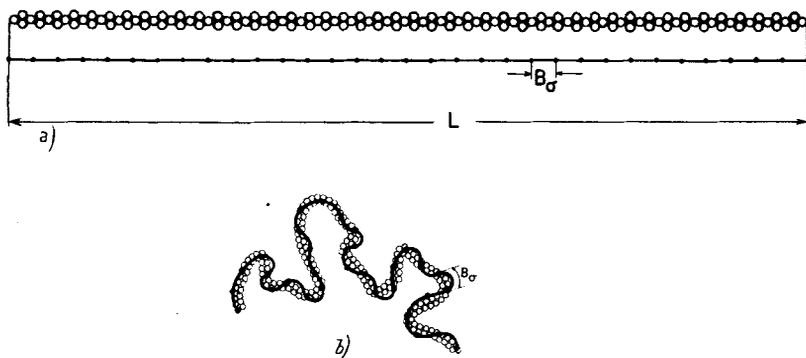


Fig. 3.

Fadenmolekel und aus N_σ statistischen Kreissegmenten der Länge B_σ bestehendes Modell a) im gestreckten und b) im geknäuelten Zustand.

Die einzelnen Tangentenrichtungen legt man wiederum durch „Rollen“ der in Abschnitt b) betrachteten Kugel fest. Man hält zuerst den Draht im Anfangspunkt 0 (Fig. 3) in einer vorgegebenen Richtung fest und krümmt den ersten Abschnitt so, dass die Tangente am Endpunkte 1 des ersten Abschnitts die durch ein erstes „Rollen“ festzulegende Richtung besitzt. Nun wird der Draht am Punkt 1 in der ermittelten Orientierung festgehalten und man krümmt nun ent-

sprechend den zweiten Abschnitt so, dass die Tangente am Punkte 2 die durch ein zweites „Rollen“ festzulegende Richtung aufweist. Nach N_σ -maligem „Rollen“ und Krümmen ist das Modell fertiggestellt. Zwei Beispiele solcher Modelle sind in Fig. 4 abgebildet.

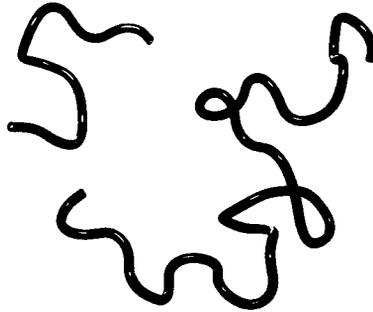


Fig. 4.

Beispiele von aus statistischen Kreissegmenten aufgebauten Modellen.

2. Vergleich des mittleren Quadrates des Abstandes zwischen Anfangspunkt und Endpunkt für statistisch aufgebaute Knickmodelle und Segmentmodelle.

a) Ebenes Knickmodell. Betrachten wir zunächst als besonders einfachen Fall ein Modell, bestehend aus N_m in einer Ebene liegenden statistischen Vorzugselementen der Länge A_m . Bezeichnen wir mit h_{j-1} bzw. h_j den Abstand zwischen dem Fadenanfangspunkt und dem Endpunkt des $j-1$ -ten bzw. des j -ten Elementes und mit α_j den Winkel, welchen der Vektor h_{j-1} mit dem j -ten Element einschliesst (Fig. 5), so ist (Cosinus-Satz):

$$h_j^2 = h_{j-1}^2 + A_m^2 + 2 h_j A_m \cos \alpha_j .$$

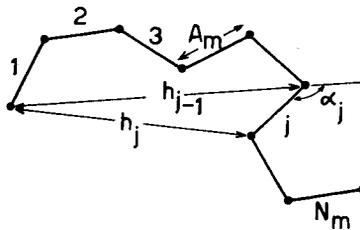


Fig. 5.

Aus statistischen Vorzugselementen bestehendes Modell. Zweidimensionale Verteilung. Winkel α_j zwischen der Richtung des Vektors h_{j-1} und der Richtung des j -ten Vorzugselements.

Da alle Werte von α_j zwischen $-\pi$ und $+\pi$ gleich häufig vorkommen, gilt im Mittel:

$$\overline{\cos \alpha_j} = \int_{-\pi}^{+\pi} \cos \alpha_j \frac{d \alpha_j}{2 \pi} = 0 ,$$

so dass sich die Rekursionsformel

$$\overline{h_j^2} = \overline{h_{j-1}^2} + A_m^2 \quad (6)$$

ergibt. Nun ist zunächst

$$\overline{h_1^2} = A_m^2$$

und wegen (6) folgt

$$\begin{aligned} \overline{h_2^2} &= \overline{h_1^2} + A_m^2 = 2 A_m^2, \\ \overline{h_3^2} &= \overline{h_2^2} + A_m^2 = 3 A_m^2, \end{aligned}$$

so dass sich zum Schluss ergibt

$$\overline{h^2} = \overline{h_{N_m}^2} = N_m A_m^2. \quad (7)$$

Es sei bemerkt, dass diese für das ebene Knickmodell gültige Formel mit der für das räumliche Knickmodell gültigen Beziehung (2) übereinstimmt.

b) Ebenes Segmentmodell.

α) Näherungsbetrachtung. Betrachten wir nun ein Modell, das aus N_σ in einer Ebene liegenden statistischen Kreissegmenten besteht (Fig. 6). α_j sei der Winkel zwischen der Tangentenrichtung im Anfangspunkt und der Tangentenrichtung im Endpunkt des j -ten Kreissegments. Wie man aus Fig. 6 sofort erkennt, ist $\varrho_j \alpha_j = B_\sigma$, wobei ϱ_j den Krümmungsradius des betrachteten Kreissegments darstellt. Die Sehne, welche den Anfangspunkt des Kreissegments mit dem Endpunkt desselben verbindet, besitzt dann die Länge

$$S_j = 2 \varrho_j \sin \frac{\alpha_j}{2} = 2 \frac{B_\sigma}{\alpha_j} \sin \frac{\alpha_j}{2} = B_\sigma \frac{\sin \alpha_j/2}{\alpha_j/2}. \quad (8)$$

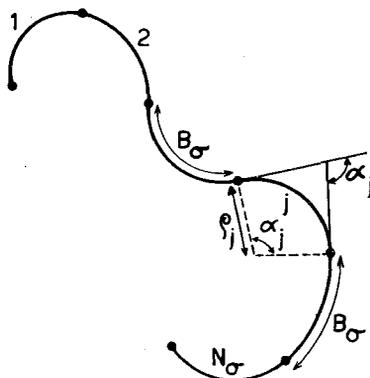


Fig. 6.

Modell aus statistischen Kreissegmenten. Winkel α_j zwischen Tangentenrichtung im Anfangspunkt und Tangentenrichtung im Endpunkt des j -ten Segments.

Nach Definition kommen alle Werte von α_j zwischen $-\pi$ und $+\pi$ gleich häufig vor; die Wahrscheinlichkeit $W(\alpha_j) d\alpha_j$ dafür, dass der

Winkel zwischen den betrachteten Tangentenrichtungen im Intervall α_j bis $\alpha_j + d\alpha_j$ liegt, ist also gleich

$$W(\alpha_j) d\alpha_j = \frac{d\alpha_j}{2\pi}. \tag{9}$$

Für den Mittelwert $\overline{S_j^2}$ folgt dann die Beziehung:

$$\overline{S_j^2} = \int_{-\pi}^{+\pi} S_j^2 \frac{d\alpha_j}{2\pi} = B_\sigma^2 \int_{-\pi}^{+\pi} \left(\frac{\sin \alpha_j/2}{\alpha_j/2} \right)^2 \frac{d\alpha_j}{2\pi}. \tag{10}$$

Nach Auswertung des Integrals¹⁾ ergibt sich weiter:

$$\overline{S_j^2} = 0,775 B_\sigma^2. \tag{10a}$$

Bei roher Betrachtung wird man annehmen, dass aufeinanderfolgende Sehnen S_j statistisch gegeneinander orientiert sind, und analog zu (7) ergibt sich dann die Beziehung $\overline{h^2} = N_\sigma \overline{S_j^2}$ oder gemäss (10a) der Ausdruck

$$\overline{h^2} = 0,775 N_\sigma B_\sigma^2. \tag{11}$$

(zweidimensionale Verteilung; unvollständig.)

Die anschliessend durchzuführende genauere Untersuchung zeigt, dass der Zahlenfaktor in (11) nicht richtig ist, da die zugrunde gelegte Annahme gegenseitiger statistischer Orientierung aufeinanderfolgender Sehnen nicht exakt zutrifft.

β) *Exakte Ermittlung von $\overline{h^2}$ beim ebenen Segmentmodell.* Es sei h_j der Abstand zwischen dem Anfangspunkt der Molekel und dem Endpunkt des j -ten statistischen Kreissegments. Der Mittelwert $\overline{h_j^2}$ lässt

¹⁾ Das Integral

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \left(\frac{\sin \alpha_j/2}{\alpha_j/2} \right)^2 \frac{d\alpha_j}{2\pi}$$

lässt sich durch partielle Integration leicht auf die Form

$$\frac{2}{\pi} \left(\int_0^\pi \frac{\sin x}{x} dx - \frac{2}{\pi} \right)$$

bringen. Da

$$\int_0^x \frac{\sin x}{x} dx = \text{Si}(x)$$

ist, folgt somit

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \left(\frac{\sin \alpha_j/2}{\alpha_j/2} \right)^2 \frac{d\alpha_j}{2\pi} = \frac{2}{\pi} \left(\text{Si}(\pi) - \frac{2}{\pi} \right).$$

Nun ist (Tables of Sine, Cosine and Exponential Integrals, Vol. II, Federal Works Agency, New York 1940) $\text{Si}(\pi) = 1,8519$ und daher

$$\frac{2}{\pi} \left(\text{Si}(\pi) - \frac{2}{\pi} \right) = 0,775.$$

sich zunächst im Falle $j = 1$ sofort angeben, indem $h_1 = S_1$ und somit gemäss Gleichung (10a)

$$\overline{h_1^2} = 0,775 B_\sigma^2 \quad (12)$$

ist.

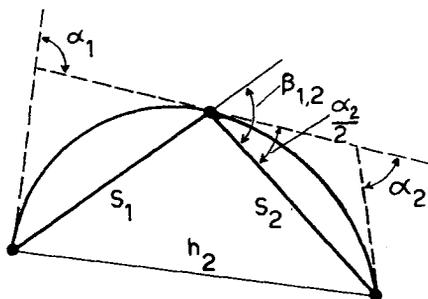


Fig. 7.

Modell aus zwei statistischen Kreissegmenten. Ebene Verteilung.

Die Grösse h_2 ist, wie man aus Fig. 7 erkennt, gegeben durch die Beziehung (Cosinussatz):

$$h_2^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2 S_1 S_2 \cos \beta_{1,2}, \quad (13)$$

wobei wegen (8) gilt:

$$S_1 = B_\sigma \frac{\sin \alpha_1/2}{\alpha_1/2}; \quad S_2 = B_\sigma \frac{\sin \alpha_2/2}{\alpha_2/2}.$$

Ferner ist

$$\beta_{1,2} = \frac{\alpha_1}{2} + \frac{\alpha_2}{2}.$$

Durch Mittelwertbildung folgt aus (13):

$$\overline{h_2^2} = \overline{S_1^2} + \overline{S_2^2} + 2 \overline{S_1 S_2 \cos \beta_{1,2}}. \quad (14)$$

$\overline{S_1^2}$ und ebenso $\overline{S_2^2}$ besitzt gemäss (10a) den Wert $0,775 \overline{B_\sigma^2}$. Ferner ist wegen (9)

$$\overline{S_1 S_2 \cos \beta_{1,2}} = \int_{\alpha_1=-\pi}^{+\pi} \int_{\alpha_2=-\pi}^{+\pi} S_1 S_2 \cos \beta_{1,2} \cdot \frac{d\alpha_1}{2\pi} \cdot \frac{d\alpha_2}{2\pi}.$$

Nach Einführen der oben angegebenen Ausdrücke für die Grössen S_1 , S_2 und $\beta_{1,2}$ folgt weiter:

$$\overline{S_1 S_2 \cos \beta_{1,2}} = \int_{\alpha_1=-\pi}^{+\pi} \int_{\alpha_2=-\pi}^{+\pi} B_\sigma^2 \frac{\sin \alpha_1/2}{\alpha_1/2} \cdot \frac{\sin \alpha_2/2}{\alpha_2/2} \cos \left(\frac{\alpha_1}{2} + \frac{\alpha_2}{2} \right) \cdot \frac{d\alpha_1}{2\pi} \cdot \frac{d\alpha_2}{2\pi}.$$

Nach kurzer Umformung dieses Ausdrucks ergibt sich daraus die Beziehung:

$$\begin{aligned} & \overline{S_1 S_2 \cos \beta_{1,2}} \\ = & \frac{B_\sigma^2}{4\pi^2} \left[\int_{\alpha_1=-\pi}^{+\pi} \frac{\sin \alpha_1}{\alpha_1} d\alpha_1 \int_{\alpha_2=-\pi}^{+\pi} \frac{\sin \alpha_2}{\alpha_2} d\alpha_2 - \int_{\alpha_1=-\pi}^{+\pi} \frac{(\sin \alpha_1/2)^2}{\alpha_1/2} d\alpha_1 \int_{\alpha_2=-\pi}^{+\pi} \frac{(\sin \alpha_2/2)^2}{\alpha_2/2} d\alpha_2 \right]. \end{aligned}$$

Nach Auswertung der darinstehenden Integrale folgt¹⁾:

$$\overline{S_1 S_2 \cos \beta_{1,2}} = 0,348 B_\sigma^2, \tag{15}$$

so dass sich schliesslich an Stelle von (14) die Beziehung

$$\overline{h_2^2} = 2 \cdot 0,775 B_\sigma^2 + 0,696 B_\sigma^2 \tag{16}$$

ergibt.

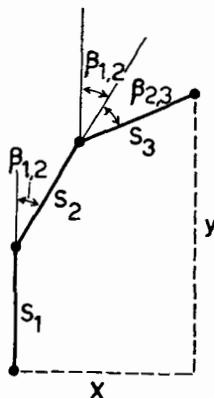


Fig. 8.

Modell aus drei statistischen Kreissegmenten. Ebene Verteilung.

Die Grösse h_3 ist, wie man aus Fig. 8 erkennt, gegeben durch die Beziehung

$$h_3^2 = x^2 + y^2,$$

wobei gilt:

$$\begin{aligned} x &= S_2 \sin \beta_{1,2} + S_3 \sin (\beta_{1,2} + \beta_{2,3}), \\ y &= S_1 + S_2 \cos \beta_{1,2} + S_3 \cos (\beta_{1,2} + \beta_{2,3}). \end{aligned}$$

Es ist also:

$$\begin{aligned} h_3^2 &= S_2^2 \sin^2 \beta_{1,2} + 2 S_2 S_3 \sin \beta_{1,2} \sin (\beta_{1,2} + \beta_{2,3}) + S_3^2 \sin^2 (\beta_{1,2} + \beta_{2,3}) + S_1^2 \\ &+ S_2^2 \cos^2 \beta_{1,2} + S_3^2 \cos^2 (\beta_{1,2} + \beta_{2,3}) + 2 S_1 S_2 \cos \beta_{1,2} + 2 S_1 S_3 \cos (\beta_{1,2} + \beta_{2,3}) \\ &+ 2 S_2 S_3 \cos \beta_{1,2} \cos (\beta_{1,2} + \beta_{2,3}). \end{aligned}$$

Nach kurzer Umformung unter Benützung der trigonometrischen Formeln

$$\sin^2 \gamma + \cos^2 \gamma = 1 \quad \text{und} \quad \cos \gamma \cos \delta + \sin \gamma \sin \delta = \cos (\gamma - \delta)$$

ergibt sich weiter:

$$h_3^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + 2 S_1 S_2 \cos \beta_{1,2} + 2 S_1 S_3 \cos (\beta_{1,2} + \beta_{2,3}) + 2 S_2 S_3 \cos \beta_{2,3}. \tag{17}$$

¹⁾ Man erkennt sofort, dass die im zweiten Summanden zwischen den eckigen Klammern auftretenden Integrale aus Symmetriegründen den Wert Null besitzen. Da ferner

$$\int_{-x}^{+x} \frac{\sin x}{x} dx = 2 \int_0^x \frac{\sin x}{x} dx = 2 \text{Si}(x)$$

ist, ergibt sich der erste Summand zu $[2 \text{Si}(\pi)]^2$. Nach Anmerkung 1, Seite 737, ist $\text{Si}(\pi) = 1,8519$, so dass man schliesslich erhält:

$$\overline{S_1 S_2 \cos \beta_{1,2}} = \frac{B_\sigma^2}{4 \pi^2} (2 \cdot 1,8519)^2 = 0,348 B_\sigma^2.$$

Durch Mittelwertbildung folgt:

$$\overline{h_3^2} = \overline{S_1^2} + \overline{S_2^2} + \overline{S_3^2} + 2 \overline{S_1 S_2 \cos \beta_{1,2}} + 2 \overline{S_2 S_3 \cos \beta_{2,3}} + 2 \overline{S_1 S_3 \cos (\beta_{1,2} + \beta_{2,3})}. \quad (18)$$

Die Mittelwerte $\overline{S_1^2}$, $\overline{S_2^2}$ und $\overline{S_3^2}$ besitzen gemäss Gl. (10a) je den Wert $0,775 B_\sigma^2$, die Mittelwerte $\overline{S_1 S_2 \cos \beta_{1,2}}$ und $\overline{S_2 S_3 \cos \beta_{2,3}}$ gemäss (15) je den Betrag $0,348 B_\sigma^2$. Ferner ist:

$$\overline{S_1 S_3 \cos (\beta_{1,2} + \beta_{2,3})} = \int_{\alpha_1 = -\pi}^{+\pi} \int_{\alpha_2 = -\pi}^{+\pi} \int_{\alpha_3 = -\pi}^{+\pi} S_1 S_3 \cos (\beta_{1,2} + \beta_{2,3}) \cdot \frac{d\alpha_1}{2\pi} \cdot \frac{d\alpha_2}{2\pi} \cdot \frac{d\alpha_3}{2\pi}.$$

Darin ist

$$S_1 = B_\sigma \frac{\sin \alpha_1/2}{\alpha_1/2}; \quad S_3 = B_\sigma \frac{\sin \alpha_3/2}{\alpha_3/2}; \quad \beta_{1,2} = \frac{\alpha_1}{2} + \frac{\alpha_2}{2}; \quad \beta_{2,3} = \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{2}$$

und somit

$$\cos (\beta_{1,2} + \beta_{2,3}) = \cos \left(\frac{\alpha_1}{2} + \alpha_2 + \frac{\alpha_3}{2} \right) = \cos \left(\frac{\alpha_1}{2} + \frac{\alpha_3}{2} \right) \cos \alpha_2 - \sin \left(\frac{\alpha_1}{2} + \frac{\alpha_3}{2} \right) \sin \alpha_2.$$

Durch Einführen dieser Ausdrücke in die angeführte Beziehung folgt leicht:

$$\begin{aligned} \overline{S_1 S_3 \cos (\beta_{1,2} + \beta_{2,3})} = & \int_{\alpha_1 = -\pi}^{+\pi} \int_{\alpha_3 = -\pi}^{+\pi} B_\sigma^2 \frac{\sin \alpha_1/2}{\alpha_1/2} \cdot \frac{\sin \alpha_3/2}{\alpha_3/2} \cos \left(\frac{\alpha_1}{2} + \frac{\alpha_3}{2} \right) \cdot \frac{d\alpha_1}{2\pi} \cdot \frac{d\alpha_3}{2\pi} \int_{\alpha_2 = -\pi}^{+\pi} \cos \alpha_2 \frac{d\alpha_2}{2\pi} \\ & - \int_{\alpha_1 = -\pi}^{+\pi} \int_{\alpha_3 = -\pi}^{+\pi} B_\sigma^2 \frac{\sin \alpha_1/2}{\alpha_1/2} \cdot \frac{\sin \alpha_3/2}{\alpha_3/2} \sin \left(\frac{\alpha_1}{2} + \frac{\alpha_3}{2} \right) \cdot \frac{d\alpha_1}{2\pi} \cdot \frac{d\alpha_3}{2\pi} \int_{\alpha_2 = -\pi}^{+\pi} \sin \alpha_2 \frac{d\alpha_2}{2\pi}. \end{aligned}$$

Die darin auftretenden Integrale

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos \alpha_2 d\alpha_2 \quad \text{und} \quad \int_{-\pi}^{+\pi} \sin \alpha_2 d\alpha_2$$

besitzen je den Wert Null, so dass auch

$$\overline{S_1 S_3 \cos (\beta_{1,2} + \beta_{2,3})} = 0$$

wird. Aus Gl. (18) folgt somit die Beziehung

$$\overline{h_3^2} = 3 \cdot 0,775 B_\sigma^2 + 2 \cdot 0,696 B_\sigma^2. \quad (19)$$

Die am Beispiel $j = 3$ durchgeführte Betrachtung lässt sich leicht auf den Fall beliebiger Werte von j verallgemeinern und man erhält dann:

$$\overline{h_j^2} = j \cdot 0,775 B_\sigma^2 + (j-1) \cdot 0,696 B_\sigma^2. \quad (20)$$

Indem wir $j = N_\sigma$ setzen, ergibt sich als Ausdruck für das mittlere Quadrat des Abstandes vom Anfangspunkt und Endpunkt der Kette die Beziehung:

$$\overline{h^2} = \overline{h_{N_\sigma}^2} = 0,775 N_\sigma B_\sigma^2 + 0,696 (N_\sigma - 1) B_\sigma^2, \quad (21)$$

ein Ausdruck, der für grosse Werte von N_σ in

$$\overline{h^2} = 1,471 N_\sigma B_\sigma^2, \quad (21a)$$

(Zweidimensionale Verteilung; vollständig)

übergeht.

Man erkennt, dass auf der rechten Seite von (21) neben dem Anteil $0,775 N_{\sigma} B_{\sigma}^2$, welcher auf Grund einer rohen Näherungsbetrachtung in Abschnitt α bereits erhalten wurde (Gl. (11)), ein zweiter Summand auftritt, der davon herrührt, dass aufeinanderfolgende Sehnen S_j gegeneinander nicht genau statistisch orientiert sind, dass also die Ausdrücke

$$\overline{S_j S_{j+1} \cos \beta_{j,j+1}}$$

von Null verschieden sind.

c) Räumliches Segmentmodell. Es sei nun gemäss der Vorschrift, auf welcher die in Abschnitt 1c beschriebenen makroskopischen Modelle beruhen, angenommen, dass die Tangentenrichtungen in den Verknüpfungspunkten aufeinanderfolgender Kreissegmente im gesamten Raumwinkelbereich statistisch verteilt seien. Für die Wahrscheinlichkeit, dass der Winkel zwischen der Tangentenrichtung im Anfangspunkt und der Tangentenrichtung im Endpunkt eines herausgegriffenen Kreissegments zwischen den Werten α_j und $\alpha_j + d\alpha_j$ liegt, ergibt sich dann in bekannter Weise an Stelle von (9) die Beziehung

$$W(\alpha_j) d\alpha_j = \frac{1}{2} \sin \alpha_j d\alpha_j, \tag{22}$$

wobei α_j zwischen den Grenzen 0 und π liegende Werte annehmen kann. Für den Mittelwert $\overline{S_j^2}$ des Quadrats der Sehnenlänge S_j ergibt sich an Stelle von (10) die Beziehung:

$$\overline{S_j^2} = \int_0^{\pi} S_j^2 \frac{\sin \alpha_j d\alpha_j}{2} = B_{\sigma}^2 \int_0^{\pi} \left(\frac{\sin \alpha_j/2}{\alpha_j/2} \right)^2 \frac{\sin \alpha_j d\alpha_j}{2}. \tag{23}$$

Nach Auswertung des Integrals¹⁾ wird

$$\overline{S_j^2} = 0,789 B_{\sigma}^2. \tag{24}$$

¹⁾ Das Integral

$$\int_0^{\pi} \left(\frac{\sin \alpha_j/2}{\alpha_j/2} \right)^2 \frac{\sin \alpha_j d\alpha_j}{2}$$

kann leicht auf die Form

$$\int_0^{\pi} \frac{\sin \alpha_j - (1/2) \sin 2\alpha_j}{\alpha_j^2} d\alpha_j$$

gebracht werden und lässt sich dann in die Summe

$$\left| \int_{\epsilon}^{\pi} \frac{\sin \alpha_j}{\alpha_j^2} d\alpha_j - \frac{1}{2} \int_{\epsilon}^{\pi} \frac{\sin 2\alpha_j}{\alpha_j^2} d\alpha_j \right| \text{ limes } \epsilon \rightarrow 0$$

oder in den Ausdruck

$$\left| \int_{\epsilon}^{\pi} \frac{\sin x}{x^2} dx - \int_{2\epsilon}^{2\pi} \frac{\sin x}{x^2} dx \right| \text{ limes } \epsilon \rightarrow 0$$

überführen. Durch partielle Integration folgt die Summe

Nehmen wir zunächst wiederum an, dass aufeinanderfolgende Sehen statistisch gegeneinander orientiert seien, dass also analog zu (2) die Beziehung

$$\overline{h^2} = N_\sigma \overline{S_j^2}$$

gelte, so folgt die zu (11) analoge Gleichung

$$\overline{h^2} = 0,789 N_\sigma B_\sigma^2 \tag{25}$$

(dreidimensionale Verteilung; unvollständig)

An dieser Beziehung muss, ähnlich wie im zweidimensionalen Fall, eine Korrektur am Zahlenfaktor angebracht werden.

Betrachten wir den Fall eines aus zwei Kreissegmenten bestehenden Modells. Zur Kennzeichnung einer gegebenen Konstellation (Fig. 9) muss neben den Winkeln α_1 und α_2 der Winkel φ , welchen die Ebene des ersten Kreissegments (x, y-Ebene) mit der Ebene des zweiten Kreissegments einschliesst, angegeben werden. Es ist dann, wie man aus Fig. 9 erkennt,

$$h_2^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

$$\left| \frac{\sin \varepsilon}{\varepsilon} + \int_\varepsilon^\pi \frac{\cos x}{x} dx - \frac{\sin 2\varepsilon}{2\varepsilon} - \int_{2\varepsilon}^{2\pi} \frac{\cos x}{x} dx \right|_{\text{limes } \varepsilon \rightarrow 0}$$

Indem wir den Ausdruck

$$- \int_\varepsilon^\pi \frac{dx}{x} + \int_{2\varepsilon}^{2\pi} \frac{dx}{x}$$

addieren und den damit identischen Ausdruck

$$- \int_\varepsilon^{2\varepsilon} \frac{dx}{x} - \int_{2\varepsilon}^{2\pi} \frac{dx}{x} + \int_\pi^{2\pi} \frac{dx}{x} + \int_{2\varepsilon}^{2\pi} \frac{dx}{x} = -\ln 2\varepsilon + \ln \varepsilon + \ln 2\pi - \ln \pi = 0$$

subtrahieren, folgt die Summe

$$\left| \int_\varepsilon^\pi \frac{\cos x - 1}{x} dx - \int_{2\varepsilon}^{2\pi} \frac{\cos x - 1}{x} dx + \frac{\sin \varepsilon}{\varepsilon} - \frac{\sin 2\varepsilon}{2\varepsilon} \right|_{\text{limes } \varepsilon \rightarrow 0}$$

in welcher nun der Grenzübergang $\varepsilon \rightarrow 0$ gemacht werden kann. Da die Beziehung

$$\int_0^x \frac{\cos x - 1}{x} dx = \text{Ci}(x) - \ln \gamma x \quad (\ln \gamma = \text{Euler'sche Konstante})$$

gilt und da ferner

$$\left| \frac{\sin \varepsilon}{\varepsilon} - \frac{\sin 2\varepsilon}{2\varepsilon} \right|_{\text{limes } \varepsilon \rightarrow 0}$$

gleich Null ist, kann dieser Ausdruck auf die Form

$$\text{Ci}(\pi) - \ln \gamma \pi - \text{Ci}(2\pi) + \ln \gamma 2\pi = \text{Ci}(\pi) - \text{Ci}(2\pi) + \ln 2$$

gebracht werden. Nun ist (Tables of Sine Cosine and Exponential Integrals, Volume II, Federal Works Agency, New York 1940)

$$\text{Ci}(\pi) = 0,0737; \quad \text{Ci}(2\pi) = -0,0226.$$

Durch Einführen dieser Werte in die erhaltene Summe findet man schliesslich als Wert des betrachteten Integrals den Betrag 0,789.

wobei gilt:

$$\begin{aligned} x &= S_1 \cos \frac{\alpha_1}{2} + S_2 \cos \frac{\alpha_2}{2}, \\ y &= S_1 \sin \frac{\alpha_1}{2} + S_2 \sin \frac{\alpha_2}{2} \cos \varphi, \\ z &= S_2 \sin \frac{\alpha_2}{2} \sin \varphi; \end{aligned}$$

somit ist:

$$\begin{aligned} h_2^2 &= S_1^2 \cos^2 \frac{\alpha_1}{2} + 2 S_1 S_2 \cos \frac{\alpha_1}{2} \cos \frac{\alpha_2}{2} + S_2^2 \cos^2 \frac{\alpha_2}{2} + S_1^2 \sin^2 \frac{\alpha_1}{2} \\ &+ 2 S_1 S_2 \sin \frac{\alpha_1}{2} \sin \frac{\alpha_2}{2} \cos \varphi + S_2^2 \sin^2 \frac{\alpha_2}{2} \cos^2 \varphi + S_2^2 \sin^2 \frac{\alpha_2}{2} \sin^2 \varphi \\ &= S_1^2 + S_2^2 + 2 S_1 S_2 \left(\cos \frac{\alpha_1}{2} \cos \frac{\alpha_2}{2} + \sin \frac{\alpha_1}{2} \sin \frac{\alpha_2}{2} \cos \varphi \right), \end{aligned} \tag{26}$$

wobei gemäss Gl. (8) S_1 und S_2 durch die Ausdrücke

$$S_1 = B_\sigma \frac{\sin \alpha_1/2}{\alpha_1/2}; \quad S_2 = B_\sigma \frac{\sin \alpha_2/2}{\alpha_2/2}$$

gegeben sind.

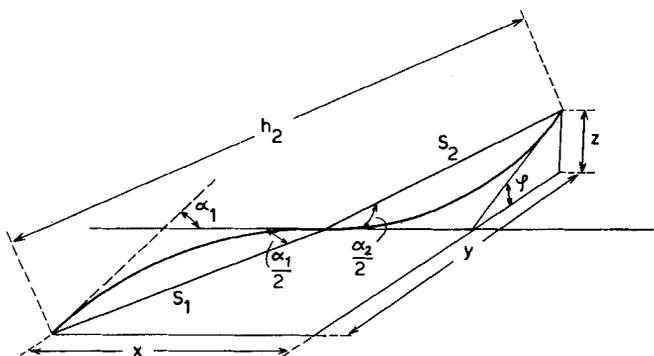


Fig. 9.

Modell aus zwei statistischen Kreissegmenten. Räumliche Verteilung. Man denkt sich das erste Kreissegment in die x, y-Ebene gelegt, so, dass sich die Ebene dieses ersten Segments und die Ebene des zweiten Segments in einer Parallelen zur x-Achse schneiden.

Durch Mittelwertbildung folgt:

$$\overline{h_2^2} = \overline{S_1^2} + \overline{S_2^2} + 2 \overline{S_1 S_2 \cos \frac{\alpha_1}{2} \cos \frac{\alpha_2}{2}} + 2 \overline{S_1 S_2 \sin \frac{\alpha_1}{2} \sin \frac{\alpha_2}{2} \cos \varphi}. \tag{27}$$

Die Mittelwerte $\overline{S_1^2}$ und $\overline{S_2^2}$ besitzen gemäss Gl. (24) je den Wert $0,789 B_\sigma^2$. Ferner ist

$$\overline{S_1 S_2 \cos \frac{\alpha_1}{2} \cos \frac{\alpha_2}{2}} = \int_{\alpha_1=0}^{\pi} \int_{\alpha_2=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} S_1 S_2 \cos \frac{\alpha_1}{2} \cos \frac{\alpha_2}{2} W(\alpha_1, \alpha_2, \varphi) d\alpha_1 d\alpha_2 d\varphi,$$

wobei $W(\alpha_1, \alpha_2, \varphi) d\alpha_1 d\alpha_2 d\varphi$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass die Tangente an den Anfangspunkt des ersten Kreissegments mit der Tangente an den Endpunkt dieses Segments einen im Intervall α_1 bis $\alpha_1 + d\alpha_1$ liegenden Winkel einschliesst, dass der Winkel zwischen den

Tangenten an den Anfangs- und Endpunkt des zweiten Kreissegments zwischen den Werten α_2 und $\alpha_2 + d\alpha_2$ liegt und dass gleichzeitig die Ebene des ersten mit der Ebene des zweiten Kreissegments einen im Intervall φ bis $\varphi + d\varphi$ liegenden Winkel bildet. Es ist

$$W(\alpha_1, \alpha_2, \varphi) d\alpha_1 d\alpha_2 d\varphi = \frac{1}{2} \sin \alpha_1 d\alpha_1 \cdot \frac{1}{2} \sin \alpha_2 d\alpha_2 \cdot \frac{d\varphi}{2\pi}$$

und somit

$$\overline{S_1 S_2 \cos \frac{\alpha_1}{2} \cos \frac{\alpha_2}{2}} = \int_{\alpha_1=0}^{\pi} B_\sigma \frac{\sin \alpha_1/2}{\alpha_1/2} \cdot \cos \frac{\alpha_1}{2} \cdot \frac{1}{2} \sin \alpha_1 d\alpha_1 \int_{\alpha_2=0}^{\pi} B_\sigma \frac{\sin \alpha_2/2}{\alpha_2/2} \cdot \cos \frac{\alpha_2}{2} \cdot \frac{1}{2} \sin \alpha_2 d\alpha_2 \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi}.$$

Nach kurzer Umformung folgt:

$$\begin{aligned} \overline{S_1 S_2 \cos \frac{\alpha_1}{2} \cos \frac{\alpha_2}{2}} &= B_\sigma^2 \left[\frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{\sin^2 x}{x} dx \right]^2 = B_\sigma^2 \left[\frac{1}{4} \int_0^\pi \frac{1 - \cos 2x}{x} dx \right]^2 \\ &= \frac{B_\sigma^2}{16} \left[\int_0^{2\pi} \frac{1 - \cos y}{y} dy \right]^2 = \frac{B_\sigma^2}{16} [\ln \gamma 2\pi - \text{Ci}(2\pi)]^2 \\ &= \frac{B_\sigma^2}{16} [0,577 + 1,838 + 0,023]^2 = 0,3715 B_\sigma^2. \end{aligned}$$

Der letzte Summand in (27) besitzt den Wert Null, da bei der Auswertung das Integral

$$\int_0^{2\pi} \cos \varphi \frac{d\varphi}{2\pi},$$

welches den Betrag Null hat, als Faktor auftritt. An Stelle von (27) kann daher geschrieben werden:

$$\overline{h^2} = 2 \cdot 0,789 B_\sigma^2 + 0,743 B_\sigma^2. \quad (28)$$

Analog zu (21) folgt nun als Ausdruck für das mittlere Quadrat des Abstandes zwischen Anfangspunkt und Endpunkt eines aus N_σ statistischen Kreissegmenten bestehenden Modells die Beziehung

$$\overline{h^2} = \overline{h_{N_\sigma}^2} = 0,789 N_\sigma B_\sigma^2 + 0,743 (N_\sigma - 1) B_\sigma^2, \quad (29)$$

welche sich im Falle grosser Werte von N_σ vereinfacht zu

$$\overline{h^2} = 1,532 N_\sigma B_\sigma^2 \quad (30)$$

(dreidimensionale Verteilung; vollständig).

Der Vergleich dieser Beziehung mit (21a) zeigt, dass die Beziehung zwischen der Zahl N_σ der Kreissegmente, deren Länge B_σ und dem mittleren Abstandsquadrat $\overline{h^2}$ des Gesamtfadens für ein ebenes und ein räumliches Segmentmodell (bei gleichem N_σ und B_σ) im Zahlenfaktor merklich verschieden ausfällt, während die entsprechenden Beziehungen bei Knickmodellen (Gl. 2 und 7) für den ebenen und räumlichen Fall identisch waren.

Im Anschluss an Abschnitt 1 nehmen wir an, dass das aus Kreissegmenten aufgebaute Modell dasselbe mittlere Abstandsquadrat \bar{h}^2 und zudem dieselbe hydrodynamische Länge L wie die entsprechende Fadenmolekel besitze. Es ist also gemäss Gl. (30)

$$\bar{h}^2 = 1,532 N_{\sigma} B_{\sigma}^2$$

und analog zu (1) gilt

$$L = N_{\sigma} B_{\sigma}. \quad (31)$$

Es wird somit:

$$\bar{h}^2 = 1,532 \frac{L^2}{N_{\sigma}}.$$

Durch Auflösung nach N_{σ} ergibt sich die Beziehung

$$N_{\sigma} = 1,532 \frac{L^2}{\bar{h}^2}. \quad (32)$$

(dreidimensionale Verteilung; vollständig)

welche mit Gl. (5) übereinstimmt, die hiermit begründet worden ist. Weiter folgt aus (30) und (31):

$$B_{\sigma} = \frac{1}{1,532} \frac{\bar{h}^2}{L}. \quad (33)$$

(dreidimensionale Verteilung; vollständig).

Auf Grund von (31) und der unvollständigen Gleichung (25) ergibt sich an Stelle von (32) und (33):

$$N_{\sigma} = 0,789 \frac{L^2}{\bar{h}^2} \quad (34)$$

(dreidimensionale Verteilung; unvollständig),

$$B_{\sigma} = \frac{1}{0,789} \frac{\bar{h}^2}{L} \quad (35)$$

(dreidimensionale Verteilung; unvollständig).

Der Zahlenfaktor in (30) unterscheidet sich überraschend stark vom Zahlenfaktor in (25), einer Beziehung, die wie erwähnt unter gewissen Vernachlässigungen erhalten wurde. In vorangehenden Arbeiten haben wir die durch jene Vernachlässigung auf den Betrag dieses Zahlenwerts hervorgerufenen Auswirkungen unterschätzt und daher die Beziehung (25) an Stelle der erst jetzt gewonnenen Gl. (30) benützt. Die Verwendung der vervollständigten Gl. (30) an Stelle des unvollständigen Ausdrucks (25) führt zu beträchtlichen Korrekturen an den Zahlenfaktoren der von uns angegebenen Beziehungen über Sedimentation, Diffusion, Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Fadenmolekelsuspensionen.

3. Korrektur an bisherigen Ansätzen über Sedimentation, Diffusion, Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Fadenmolekelsuspensionen.

Zur Charakterisierung des Reibungswiderstandes bei einer Translation bzw. Rotation einer Fadenmolekel haben wir in vorangehenden Arbeiten die Reibungsfaktoren λ_{trans} bzw. λ_{rot} eingeführt. Auf Grund

hydrodynamischer Versuche an Modellen, die aus N_σ statistischen Kreissegmenten der Länge B_σ und der hydrodynamischen Dicke d_h bestanden, ergaben sich die Beziehungen¹⁾:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{trans}}} = 0,16 \log \frac{B_\sigma}{d_h} + 0,11 \sqrt{N_\sigma}, \quad (36)$$

$$1/\lambda_{\text{rot}} = 0,12 \log \frac{B_\sigma}{d_h} - 0,06 + 0,042 \sqrt{N_\sigma}. \quad (37)$$

Darin wurde nun gemäss Gl. (3) und (34)

$$N_\sigma = 0,789 N_m \quad (\text{nicht korrekt})$$

und gemäss Gl. (4) und (35)

$$B_\sigma = \frac{1}{0,789} A_m \quad (\text{nicht korrekt})$$

gesetzt und es ergaben sich²⁾ die Beziehungen

$$1/\lambda_{\text{trans}} = 0,16 \log \frac{1}{0,789} \frac{A_m}{d_h} + 0,11 \sqrt{0,789 N_m} = 0,16 \log (A_m/d_h) + 0,02 + 0,1 \sqrt{N_m}, \quad (38)$$

(bisher verwendete, im Zahlenfaktor zu korrigierende Beziehung)

$$\begin{aligned} 1/\lambda_{\text{rot}} &= 0,12 \log \frac{1}{0,789} \frac{A_m}{d_h} - 0,06 + 0,042 \sqrt{0,789 N_m} \\ &= 0,12 \log (A_m/d_h) - 0,05 + 0,037 \sqrt{N_m}, \end{aligned} \quad (39)$$

(bisherige im Zahlenfaktor zu korrigierende Beziehung).

Diese Ausdrücke sind nun zu ersetzen durch die Beziehungen:

$$1/\lambda_{\text{trans}} = 0,16 \log \frac{1}{1,532} \frac{A_m}{d_h} + 0,11 \sqrt{1,532 N_m} = 0,16 \log \frac{A_m}{d_h} - 0,03 + 0,136 \sqrt{N_m}, \quad (40)$$

(korrigierte Beziehung)

$$\begin{aligned} 1/\lambda_{\text{rot}} &= 0,12 \log \frac{1}{1,532} \frac{A_m}{d_h} - 0,06 + 0,042 \sqrt{1,532 N_m} \\ &= 0,12 \log \frac{A_m}{d_h} - 0,08 + 0,052 \sqrt{N_m}, \end{aligned} \quad (41)$$

(korrigierte Beziehung),

welche sich aus (36) und (37) ergeben, wenn darin gemäss Gl. (3) und (32)

$$N_\sigma = 1,532 N_m \quad (\text{korrigierte Beziehung})$$

und gemäss Gl. (4) und (33)

$$B_\sigma = \frac{1}{1,532} A_m \quad (\text{korrigierte Beziehung})$$

gesetzt wird.

Die wichtigsten Beziehungen, welche sich ergeben, wenn die Ausdrücke (40) und (41) an Stelle der bisher verwendeten Beziehungen (38) und (39) in unsere Gleichungen²⁾ für Sedimentation, Diffusion, Viskosität und Strömungsdoppelbrechung eingeführt werden, seien im folgenden neben den bisher verwendeten Ausdrücken zusammengestellt.

Die bisher als Ausdruck für die Diffusionskonstante von Fadenmolekeln verwendete Beziehung

$$D = \frac{kT}{\eta_0 b} \frac{1}{Z} [0,02 + 0,16 \log (A_m/d_h) + 0,1 \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}], \quad (42)$$

(bisher verwendet)

¹⁾ H. Kuhn, Habilitationsschrift, Basel 1946.

²⁾ Siehe Zitate Seite 731, Anm. 1.

ist zu ersetzen durch die Gleichung

$$D = \frac{kT}{\eta_0 b} \frac{1}{Z} [-0,03 + 0,16 \log (A_m/d_h) + 0,136 \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}], \quad (43)$$

(korrigiert).

An Stelle des bisherigen Ausdrucks für die Sedimentationskonstante

$$s_0 = \frac{M_g}{N_L b} \frac{1 - v_{\text{part}} \epsilon_0}{\eta_0} [0,02 + 0,16 \log (A_m/d_h) + 0,1 \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}], \quad (44)$$

(bisher verwendet)

tritt die Beziehung

$$s_0 = \frac{M_g}{N_L b} \frac{1 - v_{\text{part}} \epsilon_0}{\eta_0} [-0,03 + 0,16 \log (A_m/d_h) + 0,136 \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}]. \quad (45)$$

(korrigiert)

Der bisher für die Viskositätszahl $[\eta]$ verwendete Ausdruck

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \right)_{\lim_{\substack{\eta_0 \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = \frac{A_m b^2 N_L}{M_g} \frac{0,6 Z}{-1,3 + 3,2 \log (A_m/d_h) + \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}}, \quad (46)$$

(bisher verwendet)

ist zu ersetzen durch die Gleichung

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \right)_{\lim_{\substack{\eta_0 \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = \frac{A_m b^2 N_L}{M_g} \frac{0,43 Z}{-1,6 + 2,3 \log (A_m/d_h) + \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}}, \quad (47)$$

(korrigiert)

An Stelle des Ausdrucks

$$[n] = \left(\frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} \right)_{\lim_{\substack{\eta_0 \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{4 \pi}{3} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{N_L b^2 A_m}{M_g k T} \frac{0,17 Z}{-1,3 + 3,2 \log (A_m/d_h) + \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}}, \quad (48)$$

(bisher verwendet)

für die Strömungsdoppelbrechungszahl ist die Beziehung

$$[n] = \left(\frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} \right)_{\lim_{\substack{\eta_0 \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{4 \pi}{3} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{N_L b^2 A_m}{M_g k T} \frac{0,12 Z}{-1,6 + 2,3 \log (A_m/d_h) + \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}}, \quad (49)$$

(korrigiert)

zu setzen, und die bisherigen Ausdrücke

$$[\omega] = \left(\frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\lim_{\substack{\eta_0 \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = \frac{b^2 A_m}{k T} \frac{0,84 Z^2}{-1,3 + 3,2 \log (A_m/d_h) + \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}}, \quad (50)$$

(grosse innere Viskosität, bisher verwendet)

$$[\omega] = \left(\frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\lim_{\substack{\eta_0 \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = \frac{1}{3} \frac{b^2 A_m}{k T} \frac{0,84 Z^2}{-1,3 + 3,2 \log (A_m/d_h) + \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}}, \quad (51)$$

(kleine innere Viskosität, bisher verwendet)

für die Orientierungszahl $[\omega]$ von Fadenmolekeln mit grosser bzw. kleiner Formviskosität sind durch die Gleichungen

$$[\omega] = \left(\frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\lim_{\substack{\eta_0 \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = \frac{b^2 A_m}{k T} \frac{0,6 Z^2}{-1,6 + 2,3 \log (A_m/d_h) + \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}}, \quad (52)$$

(grosse innere Viskosität, korrigiert)

$$[\omega] = \left(\frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\lim_{\substack{\eta_0 q=0 \\ c=0}} = \frac{1}{3} \frac{b^2 A_m}{kT} \frac{0,6 Z^2}{-1,6 + 2,3 \log(A_m/d_h) + \sqrt{b/A_m} \sqrt{Z}} \quad (53)$$

(kleine innere Viskosität, korrigiert)

zu ersetzen.

In diesen Beziehungen bedeutet Z den Polymerisationsgrad, M_g das Molgewicht der monomeren Einheit, b die in der Kettenrichtung gemessene Länge der monomeren Einheit, k die Boltzmann'sche Konstante, T die absolute Temperatur, N_L die Loschmidt'sche Zahl pro Mol, v_{part} das partielle spezifische Lösungsvolumen der Fadenmolekeln, ρ_0 die Dichte und η_0 die Viskosität des Lösungsmittels, $\eta_{\text{sp}} = (\eta/\eta_0) - 1$ die spezifische Viskosität der Lösung, c die Konzentration der Molekelfäden in Gramm pro cm^3 , $n_1 - n_2$ den Unterschied zwischen den beiden Hauptbrechungsindizes der strömenden Lösung, q das Strömungsgefälle, n_0 den Brechungsindex des Lösungsmittels, $\alpha_1 - \alpha_2$ die Anisotropie der Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelementes und ω die Abweichung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung von der 45° -Richtung.

In den vorangehenden Arbeiten¹⁾ haben wir die Beziehungen (42), (44) und (46) zur Deutung einer Reihe empirischer Daten herangezogen. Führen wir nun die Diskussion dieser Daten unter Zugrundelegung der korrigierten Beziehungen (43), (45) und (47) durch, so ergeben sich folgende Befunde:

Diffusionskonstante: Nach Messungen von Polson ist im Falle von Methylcellulose in Wasser²⁾

$$D = \frac{1}{Z} (1,1 + 0,26 \sqrt{Z}) \cdot 10^{-5}. \quad (54)$$

Durch Vergleichen dieses Ausdrucks mit der Beziehung (42) ergaben sich die Gleichungen

$$1,1 \cdot 10^{-5} = \frac{kT}{\eta_0 b} [0,02 + 0,16 \log(A_m/d_h)]; \quad 0,26 \cdot 10^{-5} = \frac{kT}{\eta_0 b} 0,1 \sqrt{\frac{b}{A_m}}.$$

Durch Einführen der Werte $\eta_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ poise, $b = 5,15 \cdot 10^{-8}$ cm, $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/grad, $T = 293^\circ$ in diese Beziehungen und Auflösen derselben nach A_m und d_h ergaben sich die Werte $A_m = 50 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 8 \cdot 10^{-8}$ cm. Unter Verwendung der korrigierten Beziehung (43) an Stelle von (42) erhalten wir nun die Beträge $A_m = 87 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 8 \cdot 10^{-8}$ cm.³⁾

Im Falle von Nitrocellulose in Aceton⁴⁾ ist nach Messungen von Badger & Blaker

$$D = \frac{1}{Z} (4 + 0,6 \sqrt{Z}) 10^{-5}. \quad (55)$$

Unter Verwendung der Werte $\eta_0 = 0,0030$ poise, $b = 5,15 \cdot 10^{-8}$ cm, $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/grad, $T = 298^\circ$ ergaben sich auf Grund von Gl. (42) die Beträge $A_m = 100 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 15 \cdot 10^{-8}$ cm. Unter Zugrundelegung von Gl. (43) finden wir nun die Werte $A_m = 188 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 14 \cdot 10^{-8}$ cm.

Sedimentationskonstante: Nach Messungen von Mosimann gilt im Falle von Nitrocellulose in Aceton⁵⁾

$$s_0 = (2,2 + 0,58 \sqrt{Z}) \cdot 10^{-13}. \quad (56)$$

¹⁾ Siehe Zitate Seite 731, Anm. 1.

²⁾ H. Kuhn & W. Kuhn, J. polymer. Sci. **5**, 519 (1950), insbes. S. 534.

³⁾ Wie man durch Vergleich der Beziehungen (42) und (43) und ebenso durch Vergleich der Beziehungen (44) und (45) leicht erkennt, ist im Falle von Diffusions- und Sedimentationsmessungen

$$(A_m)_{\text{korrigiert}} = 1,85 (A_m)_{\text{bisher}}; \quad (d_h)_{\text{korrigiert}} = 0,90 (d_h)_{\text{bisher}}.$$

⁴⁾ H. Kuhn & W. Kuhn, J. polymer. Sci. **9**, 1 (1952), insbes. S. 29.

⁵⁾ H. Kuhn & W. Kuhn, J. polymer. Sci. **5**, 519 (1950), insbes. S. 536.

Unter Benützung der Beträge $\eta_0 = 0,0030$ poise, $b = 5,15 \cdot 10^{-8}$ cm, $M_g = 268$, $v_{\text{part}} = 0,51$, $\varrho_0 = 0,79$ erhielten wir auf Grund von Gl. (44) die Beträge $A_m = 44 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 9,2 \cdot 10^{-8}$ cm. Demgegenüber ergeben sich nun auf Grund von Gl. (45) die Werte $A_m = 84 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 8,6 \cdot 10^{-8}$ cm.

Im Falle von Acetylzellulose in Aceton¹⁾ ist nach Messungen von *Kraemer & Nichols*

$$s_0 \frac{\eta_0 v_{\text{part}}}{1 - v_{\text{part}} \varrho_0} = (0,96 + 0,125 \sqrt{Z}) \cdot 10^{-15}. \quad (57)$$

Unter Verwendung der Werte $b = 5,15 \cdot 10^{-8}$ cm, $M_g = 240$, $v_{\text{part}} = 0,68$ ergaben sich auf Grund der unvollständigen Beziehung (44) die Beträge $A_m = 92 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 8 \cdot 10^{-8}$ cm. Unter Benützung von Gl. (45) folgt dagegen das Ergebnis $A_m = 169 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 7,9 \cdot 10^{-8}$ cm.

Viskositätszahl: Im Falle von Nitrozellulose in Aceton²⁾ gilt nach Messungen von *Mosimann* näherungsweise die Beziehung

$$[\eta] = \frac{Z}{0,54 + 0,043 \sqrt{Z}}. \quad (58)$$

Auf Grund der Werte $M_g = 268$, $b = 5,15 \cdot 10^{-8}$ cm, $N_L = 6,02 \cdot 10^{23}$ ergaben sich gemäss Gl. (46) die Beträge $A_m = 135 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 9,2 \cdot 10^{-8}$ cm. Unter Benützung von Gl. (47) folgen nun die Werte $A_m = 162 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 4,7 \cdot 10^{-8}$ cm³⁾).

Im Falle von Nitrozellulose mit höherem Stickstoffgehalt⁵⁾ ist nach Messungen von *Badger & Blaker*

$$[\eta] = \frac{Z}{0,48 + 0,035 \sqrt{Z}}. \quad (59)$$

Unter Benützung der Werte $M_g = 284$, $b = 5,15 \cdot 10^{-8}$ cm, $N_L = 6,02 \cdot 10^{23}$ fanden wir auf Grund von Gl. (46) die Beträge $A_m = 156 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 10 \cdot 10^{-8}$ cm. Gl. (47) liefert die Werte $A_m = 193 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 4,1 \cdot 10^{-8}$ cm.

Nach Messungen von *Sookne, Harris, Bartovics, Jelling & Badgley* ist im Falle von Zelluloseacetat in Aceton

$$[\eta] = \frac{Z}{0,62 + 0,070 \sqrt{Z}}. \quad (60)$$

Unter Benützung der Werte $M_g = 260$, $b = 5,15 \cdot 10^{-8}$ cm, $N_L = 6,02 \cdot 10^{23}$ fanden wir auf Grund von Gl. (46) die Beträge $A_m = 92 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 8 \cdot 10^{-8}$ cm. Gl. (47) liefert die Werte $A_m = 114 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 3,5 \cdot 10^{-8}$ cm.

Aus der Viskositätszahl $[\eta] = 195$ cm³/g eines Polystyrolpräparats vom Polymerisationsgrad $Z = 1,06 \cdot 10^4$ ergab sich⁶⁾ unter der Benützung der Beträge $M_g = 104$, $b = 2,53 \cdot 10^{-8}$ cm, $N_L = 6,02 \cdot 10^{23}$, $d_h = 8 \cdot 10^{-8}$ cm der Wert $A_m = 29 \cdot 10^{-8}$ cm oder der Betrag $\sqrt{h^2} = \sqrt{Z} b A_m = 880 \cdot 10^{-8}$ cm. Auf Grund von Gl. (47) folgt nun der Wert $A_m = 33 \cdot 10^{-8}$ cm oder $\sqrt{h^2} = 940 \cdot 10^{-8}$ cm.

Man erkennt, dass die auf Grund der korrigierten Ausdrücke sich ergebenden A_m -Werte grösser sind als die unter Zugrundelegung der bisher verwendeten Beziehungen sich

¹⁾ *H. Kuhn & W. Kuhn*, J. polymer. Sci. **5**, 519 (1950), insbes. S. 536.

²⁾ *H. Kuhn & W. Kuhn*, J. polymer. Sci. **9**, 1 (1952), insbes. S. 25.

³⁾ Wie man durch Vergleich der Beziehungen (46) und (47) erkennt, ist im Falle von Viskositätsmessungen:

$$(A_m)_{\text{korrigiert}} = 1,25 (A_m)_{\text{bisher}}; (d_h)_{\text{korrigiert}} = 0,81 (d_h)_{\text{bisher}} \left[\left(\frac{d_h}{A_m} \right)_{\text{bisher}} \right]^{0,25}$$

⁴⁾ Wie in der erwähnten Arbeit⁵⁾ festgestellt wurde, können bei Verwendung der Beziehung (46) die experimentellen Daten mit gleicher Berechtigung durch A_m -Werte, welche zwischen den Grenzen 120 und 150 Å und durch d_h -Werte, welche zwischen den Grenzen 7 und 11 Å liegen, gedeutet werden. Auf Grund der korrigierten Gleichung (47) ergeben sich A_m -Werte zwischen 150 und 190 Å und d_h -Werte zwischen 2 und 6 Å, welche zur Deutung der empirischen Daten in Frage kommen.

⁵⁾ *H. Kuhn & W. Kuhn*, J. polymer. Sci. **9**, 1 (1952), insbes. S. 29.

⁶⁾ *H. Kuhn*, J. Colloid Sci. **5**, 331 (1950), insbes. S. 346.

ergebenden Werte. Die Vergrößerung wirkt sich besonders stark auf die aus Sedimentations- und Diffusionsmessungen ermittelten A_m -Werte, bedeutend weniger stark auf die viskosimetrisch bestimmten Werte aus. Dies hat zur Folge, dass gewisse in unseren vorangehenden Arbeiten festgestellte Diskrepanzen zwischen den aus der Viskosität einerseits, aus Diffusion und Sedimentation andererseits bestimmten A_m -Werten bei Verwendung der korrigierten Ausdrücke verschwinden oder doch kleiner werden:

Im Falle der Nitrozellulosepräparate von *Badger & Blaker* ergab sich oben auf Grund der bisher verwendeten Beziehungen: $A_{m, \text{Diffusion}} = 100 \cdot 10^{-8}$ cm, $A_{m, \text{Viskosität}} = 156 \cdot 10^{-8}$ cm, auf Grund der korrigierten Ausdrücke dagegen $A_{m, \text{Diffusion}} = 188 \cdot 10^{-8}$ cm, $A_{m, \text{Viskosität}} = 193 \cdot 10^{-8}$ cm. Im Falle der Nitrozellulosen von *Mosimann* fanden wir bei Verwendung der bisherigen Ausdrücke die Werte $A_{m, \text{Sedimentation}} = 44 \cdot 10^{-8}$ cm, $A_{m, \text{Viskosität}} = 135 \cdot 10^{-8}$ cm, bei Benützung der korrigierten Beziehungen die Beträge $A_{m, \text{Sedimentation}} = 84 \cdot 10^{-8}$ cm, $A_{m, \text{Viskosität}} = 162 \cdot 10^{-8}$ cm.

Im Falle des betrachteten Polystyrols steht der korrigierte Wert $\sqrt{h^2} = 940 \cdot 10^{-8}$ cm in besserer Übereinstimmung zu Streulichtmessungen, die am selben Präparat durchgeführt worden sind, als der früher erhaltene und oben angeführte Betrag $\sqrt{h^2} = 880 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Streulichtmessungen¹⁾ führten zum Wert $\sqrt{h^2} = 1120 \cdot 10^{-8}$ cm. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man auf Grund neuerer Sedimentationsmessungen an Polystyrol in Toluol²⁾. Danach ist

$$s_0 = (1,2 + 0,092 \sqrt{Z}) \cdot 10^{-13}, \quad (61)$$

woraus sich bei Benützung der Werte $b = 2,53 \cdot 10^{-8}$ cm, $M_g = 104$, $v_{\text{part}} = 0,91$, $\varrho_0 = 0,866$, $\eta_0 = 5,87 \cdot 10^{-3}$ poise auf Grund von Gleichung (44) der Betrag $A_m = 18,2 \cdot 10^{-8}$ cm, gemäss Gleichung (45) der Wert $A_m = 33,7 \cdot 10^{-8}$ cm ergibt³⁾. Demgegenüber erhielten wir oben auf Grund von Viskositätsmessungen bei Benützung der bisherigen Beziehung den Wert $A_m = 29 \cdot 10^{-8}$ cm, bei Verwendung des korrigierten Ausdrucks den Betrag $A_m = 33 \cdot 10^{-8}$ cm. Die bei Verwendung der korrigierten Beziehungen aus Sedimentation und Viskosität erhaltenen Werte $A_{m, \text{Sedimentation}} = 33,7 \cdot 10^{-8}$ cm, $A_{m, \text{Viskosität}} = 33 \cdot 10^{-8}$ cm stehen also miteinander in weit besserer Übereinstimmung als die auf Grund der bisher verwendeten Ausdrücke erhaltenen Beträge $A_{m, \text{Sedimentation}} = 18,2 \cdot 10^{-8}$ cm, $A_{m, \text{Viskosität}} = 29 \cdot 10^{-8}$ cm.

Dagegen ist festzustellen, dass im Falle der oben angeführten Zelluloseacetate bei Benützung der bisher verwendeten Beziehungen eine bedeutend bessere Übereinstimmung zwischen A_m -Werten aus Sedimentation und A_m -Werten aus Viskosität festzustellen ist als bei Verwendung der korrigierten Ausdrücke: Es ergaben sich oben auf Grund der Beziehungen (44) und (46) die Werte $A_{m, \text{Sedimentation}} = 92 \cdot 10^{-8}$ cm, $A_{m, \text{Viskosität}} = 92 \cdot 10^{-8}$ cm, auf Grund der korrigierten Ausdrücke (45) und (47) dagegen die Beträge $A_{m, \text{Sedimentation}} = 169 \cdot 10^{-8}$ cm; $A_{m, \text{Viskosität}} = 114 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die Diskrepanz dürfte, wie aus dem folgenden hervorgeht, darauf zurückzuführen sein, dass die Sedimentationsmessungen von *Kraemer & Nichols* an anders beschaffenen Präparaten durchgeführt worden sind als die Viskositätsmessungen von *Sookne, Harris, Bartovics, Jelling & Badgley*. Nach neueren Sedimentationsmessungen von *Singer*⁴⁾, welche an denselben Präparaten wie die Viskositätsmessungen von *Sookne & Harris* durchgeführt wurden, ist

$$s_0 \frac{\eta_0 v_{\text{part}}}{1 - v_{\text{part}} \varrho_0} = (0,90 + 0,17 \sqrt{Z}) \cdot 10^{-15}. \quad (62)$$

¹⁾ *F. D. Kunst*, Proceedings of the International Colloquium on Macromolecules, Holland 1949, D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij, H. V. Amsterdam 1950.

²⁾ *S. Newman, J. Riseman & F. Eirich*, Proceedings of the International Colloquium on Macromolecules, Holland 1949, D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij, N. V. Amsterdam 1950.

³⁾ Wie an anderer Stelle näher ausgeführt wurde (Diskussionsbemerkung von *H. Kuhn* zu Ref. 2, siehe dort S. 388) ist auf Grund der vorhandenen Versuchsdaten der erste Summand in (61) mit beträchtlicher Unsicherheit behaftet. Eine zuverlässige Angabe des Wertes von d_h ist daher nicht möglich.

⁴⁾ *S. J. Singer*, J. Chem. Phys. **15**, 341 (1947).

Die Zahlenfaktoren auf der rechten Seite von (62) weichen von den entsprechenden Faktoren in (57) beträchtlich ab. Auf Grund von (62) findet man (unter Benützung der Werte $b = 5,15 \cdot 10^{-8}$ cm, $M_g = 260$, $v_{\text{part}} = 0,68$) gemäss Gl. (44) die Beträge $A_m = 58 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 7 \cdot 10^{-8}$ cm gemäss der korrigierten Beziehung (45) die Werte $A_m = 107 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 7 \cdot 10^{-8}$ cm. Demgegenüber ergaben sich oben auf Grund von Viskositätsmessungen bei Verwendung von (46) der Wert $A_m = 92 \cdot 10^{-8}$ cm, bei Benützung von (47) der Betrag $A_m = 114 \cdot 10^{-8}$ cm. Es ist somit zu erkennen, dass bei Verwendung der neueren Messungen von *Singer* die auf Grund der korrigierten Ausdrücke erhaltenen Werte A_m , Sedimentation = $107 \cdot 10^{-8}$ cm, A_m , Viskosität = $114 \cdot 10^{-8}$ cm nahezu miteinander übereinstimmen, während die auf Grund der bisher verwendeten Ausdrücke erhaltenen Werte A_m , Sedimentation = $58 \cdot 10^{-8}$ cm, A_m , Viskosität = $92 \cdot 10^{-8}$ cm stark voneinander abweichen.

Ähnliche Verhältnisse treffen wir im Falle der kürzlich von *Dialer, Vogler & Patat*¹⁾ untersuchten Polyvinylalkohole an. Auf Grund der Messungen dieser Autoren folgt die Beziehung:

$$D = \frac{1}{Z} (12 + 8,6 \sqrt{Z}) \cdot 10^{-6}. \quad (63)$$

Unter Verwendung der Werte $\eta_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ poise, $b = 2,52 \cdot 10^{-8}$ cm, $k = 1,38 \cdot 10^{-15}$ erg/grad, $T = 293^\circ$ fanden die Autoren auf Grund von Gl. (42) die Werte $A_m = 8,5 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 4 \cdot 10^{-8}$ cm. Unter Zugrundelegung der korrigierten Beziehung (43) folgen nun die Beträge $A_m = 16,2 \cdot 10^{-8}$ cm, $d_h = 4 \cdot 10^{-8}$ cm. Ferner gilt nach Messungen der genannten Autoren

$$[\eta] = 2,0 \sqrt{Z}. \quad (64)$$

Unter Benützung der Werte $M_g = 44,0$, $b = 2,52 \cdot 10^{-8}$ cm, $N_L = 6,02 \cdot 10^{23}$ ergeben sich auf Grund der aus (46) im Fall genügend grosser Werte von Z folgenden Beziehung $[\eta] = 0,6 A_m^{3/2} b^{3/2} N_L \sqrt{Z}/M_g$ der Betrag $A_m = 15,5 \cdot 10^{-8}$ cm, auf Grund des aus (47) folgenden korrigierten Ausdrucks $[\eta] = 0,43 A_m^{3/2} b^{3/2} N_L \sqrt{Z}/M_g$ der Betrag $A_m = 19,2 \cdot 10^{-8}$ cm. Auch in diesem Fall ist also festzustellen, dass die von den genannten Autoren beobachtete Diskrepanz zwischen den aus Diffusions- und Viskositätsdaten festgestellten Werte A_m , Diffusion = $8,5 \cdot 10^{-8}$ cm, A_m , Viskosität = $15,5 \cdot 10^{-8}$ cm, bei Verwenden der korrigierten Ausdrücke praktisch genommen verschwindet, da unter dieser Voraussetzung, wie oben angeführt, gilt: A_m , Diffusion = $16,2 \cdot 10^{-8}$ cm, A_m , Viskosität = $19,2 \cdot 10^{-8}$ cm.

Tabelle I.

Hochpolymeres	Lösungs- mittel	A_m -Werte in Å aus	
		Diffusion, Sedimentation	Viskosität
Methylzellulose	Wasser	87 (<i>Polson</i>)	
Nitrozellulose	Aceton	84 (<i>Mosimann</i>)	162 (<i>Mosimann</i>)
		188 (<i>Badger & Blaker</i>)	193 (<i>Badger & Blaker</i>)
Acetylzellulose	Aceton	169 (<i>Kraemer & Nichols</i>)	114 (<i>Sookne, Harris, Bartovics, Jelling & Badgley</i>)
		107 (<i>Singer</i>)	
Polystyrol	Benzol	34 (<i>Newman, Rise-man & Eirich</i>)	33 (<i>Kunst</i>)
	Toluol		
Polyvinylalkohol	Wasser	16,2 (<i>Dialer, Vogler & Patat</i>)	19,2 (<i>Dialer, Vogler & Patat</i>)

¹⁾ K. Dialer, K. Vogler & F. Patat, Helv. 35, 869 (1952).

In Tab. I sind die A_m -Werte zusammengestellt, welche sich im vorangehenden auf Grund der korrigierten Beziehungen aus Sedimentation, Diffusion und Viskosität ergeben haben. Die Namen der Autoren, aus deren Messungen die einzelnen A_m -Werte bestimmt wurden, sind neben den betreffenden Werten in Klammern angedeutet.

Zusammenfassung.

Während bei Gesamtheiten von Fadenmolekeln für die Beschreibung der praktischen Eigenschaften, sowie für die Diskussion verschiedener Mittelwerte der einzelne Molekelfaden durch ein aus N_m geradlinigen, statistisch aneinandergefügten Fadenelementen der Länge A_m bestehendes Modell beschrieben werden kann (Knickmodell), sind in vorangehenden Arbeiten bei der Durchführung von Modellversuchen über das hydrodynamische Verhalten von Fadenmolekeln an Stelle von Knickmodellen etwas anders geartete Modelle, die als Segmentmodelle bezeichnet werden können, verwendet worden. Solche, aus Draht bestehende Segmentmodelle werden dadurch erhalten, dass man einen Draht der Länge $L = N_\sigma B_\sigma$ in N_σ Abschnitte je der Länge B_σ einteilt und jedem dieser Abschnitte in statistischer Weise durch Krümmen des Drahtes die Gestalt eines Kreissegments erteilt, genauer gesagt so, dass die Richtung der Tangente im Anfangspunkte des Segmentes zur Richtung der Tangente im Endpunkt eines herausgegriffenen Segmentes statistisch orientiert ist. Die Herstellungsweise dieser aus Kreissegmenten bestehenden Modelle wird beschrieben und näher begründet. Bei der näheren Diskussion und beim Vergleich der Parameter, welche diese Segmentmodelle einerseits, die Knickmodelle andererseits charakterisieren, ergeben sich gewisse Korrekturen an Ansätzen, die in vorangehenden Arbeiten benützt worden waren. Diese Korrekturen wirken sich auf die Werte der von uns bisher verwendeten Beziehungen über Diffusion, Sedimentation, Viskosität und Strömungsdoppelbrechung aus. Die Ausdrücke, die sich nach Anbringen der angedeuteten Korrekturen in den Zahlenfaktoren dieser Beziehungen ergeben, werden zusammengestellt. Es zeigt sich, dass auf Grund der korrigierten Beziehungen über Diffusion, Sedimentation und Viskosität eine bessere Übereinstimmung von Theorie und Experiment festzustellen ist als auf Grund der bisher verwendeten Ausdrücke. Insbesondere zeigt sich, dass gewisse bisher aufgetretene Diskrepanzen zwischen den aus Diffusion und Sedimentation einerseits, aus Viskosität andererseits ermittelten Werten der Länge A_m des statistischen Vorzugselementes nach Anbringen dieser Korrekturen verschwinden.

Basel, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Errata.

Helv. **36**, 430 (1953), Abhandlung Nr. 55 von *R. Weber*, dritte Formel von unten, ganz rechts im Nenner lies: v , anstatt: p . S. 432, 4te Zeile v. u. lies: p legt, statt: p legt.