

153. Umkehrung des Vorzeichens der Strömungsdoppelbrechung durch Änderung von Konzentration und pH bei Polyacrylsäurelösungen

von W. Kuhn, H. Oswald und H. Kuhn.

(5. VI. 53.)

Bei Zusatz von Alkali zu einer verdünnten wässrigen Lösung von Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure tritt eine starke Steigerung der Viskositätszahl ein¹). Es konnte gezeigt werden, dass diese Viskositätssteigerung dadurch bewirkt wird, dass das von der freien undissoziierten Säure gebildete Knäuel bei der Umwandlung in ein polyvalentes Ion ausgeweitet¹⁾²), unter Umständen sogar völlig gestreckt wird.

Ausser durch Messungen der Viskosität liess sich die Entknäuelung auch durch Beobachtung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung feststellen. Die gleichzeitige Beobachtung des Betrages der Strömungsdoppelbrechung zeigte, dass im Falle der Polymethacrylsäure mit der Entknäuelung des Fadens eine ziemlich starke Erniedrigung der optischen Anisotropie desselben verbunden ist. Die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, dass im Falle der Polyacrylsäure nicht nur der Betrag, sondern sogar das Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung beim Übergang von der nicht elektrolytisch dissoziierten freien Säure zum Ion geändert wird. Bei der freien Säure ist die optische Polarisierbarkeit in Richtung der Längsachse des Knäuels grösser als senkrecht dazu, während für das Ion in genügend verdünnter Lösung das Umgekehrte zutrifft. Es wird sich zeigen, dass diese Vorzeichenumkehr nicht so sehr von einer eigentlichen Änderung der optischen Anisotropie der Fadenelemente herrührt, als vielmehr davon, dass ein von der anisotropen Gestalt des Gesamtknäuels herrührender Formdoppelbrechungsanteil beim stark geknäuelten Faden stark, beim weitgehend entknäuelten Gebilde dagegen wenig ins Gewicht fällt.

1. Halbschattenapparat zur Messung von Grösse und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung.

Um bei Messung des Betrages und der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung deutliche Effekte zu erhalten, ist es wünschenswert, das Strömungsgefälle q hinaufzusetzen. Eine Begrenzung ist hierbei durch die bei hohem Strömungsgefälle eintretende Turbulenz und sodann durch die in der Lösung eintretende Wärmeentwicklung gegeben.

¹) W. Kuhn, O. Künzle & A. Katchalsky, *Helv.* **31**, 1994 (1948); *Bull. Soc. Chim. Belg.* **57**, 421 (1948); A. Katchalsky, O. Künzle & W. Kuhn, *J. Polymer Sci.* **5**, 283 (1950).

²) Siehe auch J. J. Hermans & J. Th. G. Overbeek, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **57**, 154 (1948); R. Arnold & J. Th. G. Overbeek, *R.* **69**, 192 (1950).

Die Turbulenz kann durch Herabsetzung des Abstandes der beiden Begrenzungsflächen, zwischen welchen das Strömungsgefälle herrscht, vermieden werden, wogegen die Wärmeentwicklung pro Sekunde und pro Kubikzentimeter einer Lösung, deren Viskosität gleich η ist und in welcher ein Strömungsgefälle q aufrecht erhalten wird, gleich ist

$$\frac{dA}{dt} = \eta \cdot q^2. \quad (1)$$

Die Wärmeentwicklung nimmt proportional dem Quadrat des Strömungsgefälles zu, und sie muss bei hohem Strömungsgefälle störend wirken. Im Gegensatz zur Wärmeentwicklung sind die bei der Strömungsdoppelbrechung zu erwartenden Effekte (Betrag und Abweichung des Orientierungswinkels von der 45° -Stellung zwischen Strömungsrichtung und Strömungsgradient) in erster Näherung nur proportional $\eta \cdot q$.

a) Erzeugung von hohem Strömungsgefälle in einem kleinen Teil der im Apparat befindlichen Versuchsflüssigkeit. Um die gemäss Gl. (1) am Apparat hervorgebrachte Wärmeentwicklung und die dadurch bedingten Schwierigkeiten herabzusetzen, wurde ein Apparat gebaut, der sich von den Apparaten üblicher Bauart¹⁾ dadurch unterscheidet, dass nur ein kleiner Teil der Flüssigkeit für sehr kurze Zeit dem hohen Strömungsgefälle ausgesetzt ist, während in der Hauptmenge der im Apparat befindlichen Flüssigkeit ein ganz geringes Strömungsgefälle vorhanden ist.

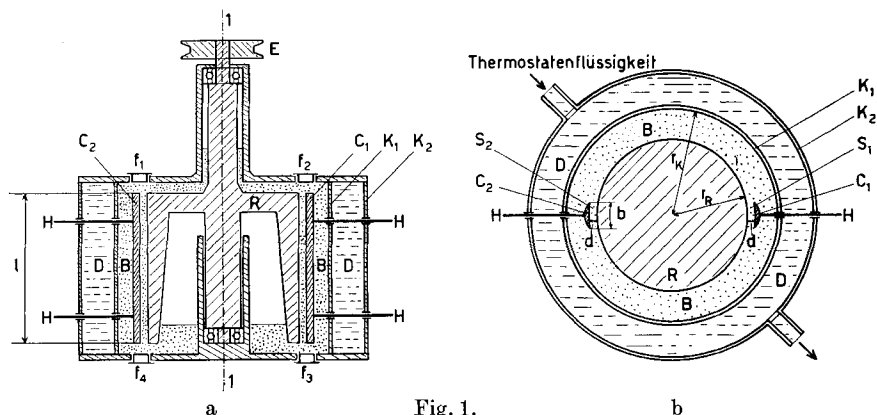


Fig. 1.

a) Längsschnitt und b) Querschnitt durch den Apparat zur Messung des Betrages und der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung. Es ist R der Rotor, um die Achse 1-1 drehbar, E eine Riemenscheibe, f_1, f_2, f_3, f_4 Fenster; C_1 und C_2 in den Apparat eingebaute „Inseln“, deren genauer Abstand von R durch Justierschrauben H eingestellt werden kann; K_1 und K_2 feststehende Aussenzylinder, zwischen denen der von Thermostatenwasser durchflossene Raum D liegt. Hohes Strömungsgefälle in dem zwischen der Insel C_1 bzw. C_2 und dem Rotor R liegenden Spalt S_1 bzw. S_2 .

¹⁾ Vgl. z. B. G. Boehm, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 3, S. 3939, Urban und Schwarzenberg, Berlin und Wien 1939, sowie W. Buchheim, H. A. Stuart & H. Menz, Z. Physik **112**, 407 (1939).

Der Apparat ist im Längsschnitt in Fig. 1a, im Querschnitt in Fig. 1b wiedergegeben. Er besteht im wesentlichen aus einem feststehenden, doppelwandigen äusseren Zylinder K_1, K_2 und einem inneren glockenförmig ausgebildeten Teil R (Rotor), welcher durch einen (in der Fig. nicht wiedergegebenen) Motor über eine Riemenscheibe E um die Achse 1—1 in Rotation versetzt wird. Die Umdrehungszahl wird mit Hilfe eines (ebenfalls in der Fig. nicht wiedergegebenen) Tachometers, das über die Riemenscheibe E an den Apparat angeschlossen ist, gemessen. Der zwischen den Zylindern K_1 und K_2 befindliche Raum D ist von Thermostatenflüssigkeit (gestrichelt) durchströmt, während die auf Doppelbrechung zu untersuchende Flüssigkeit (durch Punktierung angedeutet) in den zwischen R und K_1 befindlichen zylindrischen Hohlraum B gebracht wird. An zwei einander gegenüberliegenden Stellen dieses Raumes B befinden sich, mit dem feststehenden äusseren Hohlzylinder K_1, K_2 fest und justierbar verbunden, zwei „Inseln“ C_1 und C_2 . Ihre genaue Lage, d. h. die Weiten d der Spalte S_1 und S_2 , welche durch die innere Fläche der Inseln C_1 bzw. C_2 und die äussere Fläche der Glocke R gebildet werden, kann von aussen durch die Justierschrauben H eingestellt werden. Der Wert von d , der bei der Einstellung mit Hilfe eines Messmikroskops oder eines Fernrohres mit einer Genauigkeit von 0,01 mm festgestellt wird, wurde beispielsweise gleich $d = 0,27$ mm gewählt. Die an den Raum B grenzende Wand von K_1 , sowie der Rotor R und die Inseln C_1 und C_2 sind vernickelt. Der innere Radius r_R des Zylinders K_1 beträgt 6 cm, der äussere Radius r_R von R ist gleich 5 cm, die Breite b der Inseln C_1 und C_2 gleich 1,2 cm, die Länge von C_1 und C_2 und des entsprechenden Teils von R gleich $l = 10$ cm.

Aus den angegebenen Daten folgt, dass die Breite b der durch die Inseln C_1, C_2 usw. gebildeten Spalte S_1 und S_2 zusammen 2,4 cm und damit rund den 10. Teil des äusseren Umfanges des Rotors R ausmacht. Nur in diesem Bereiche besitzt das Strömungsgefälle q , wenn U die Anzahl der Umdrehungen des Rotors R pro Minute, r_R den Radius des Rotors R bedeutet, den Betrag

$$q = \frac{2 \pi U}{60 d} r_R \text{ sec}^{-1}. \quad (2)$$

In den übrigen Teilen des Raumes B ist q viel kleiner und daher die Wärmeentwicklung gemäss Gl. (1) praktisch vernachlässigbar. Selbstverständlich ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeitsbewegung in den Spalträumen S_1 und S_2 auch bei den höchsten angewandten Umdrehungszahlen laminar bleibt, und dass die zur Vermeidung von Turbulenz kritische Umdrehungszahl etwas niedriger anzusetzen ist, als es bei Vorliegen eines auf dem ganzen Umfange gleichmässig zylindrischen Raumes zulässig gewesen wäre.

Zur Präzisierung der letzteren Aussage sei erwähnt, dass für einen rotierenden Innenzylinder vom Radius r_R und einen feststehenden Aussenzylinder vom Radius $r_R + d$ nach *G. I. Taylor*¹⁾ das für das Auftreten von Turbulenz kritische Strömungsgefälle q_{krit} gleich ist

$$q_{\text{krit}} = \frac{\eta_L}{\rho} \frac{\pi^2}{d^2} \sqrt{\frac{r_R}{0,058 \cdot d}}, \quad (2a)$$

¹⁾ *G. I. Taylor*, Phil. Trans. Roy. Soc. A **223**, 289 (1923). Gleichung (2a) folgt durch Spezialisierung der Gleichungen (7,11) und (5,43) der Arbeit von *Taylor* (die für beliebige Winkelgeschwindigkeiten $\Omega_{\text{Innenzylinder}}$ und $\Omega_{\text{Aussenzylinder}}$ gelten) auf den Fall $d \ll r_R$ und $\Omega_{\text{Aussenzylinder}}/\Omega_{\text{Innenzylinder}} = 0$.

wobei η_L die Viskosität und ρ die Dichte der Flüssigkeit ist. Gleichung (2a) bezieht sich auf den Fall geringer Spaltweiten d ($d \ll r_R$). Auf Grund dieser Beziehung ergibt sich im hier interessierenden Fall $r_R = 5$ cm bei einer Spaltweite $d = 1$ mm der Wert $q_{\text{krit}} = 2,9 \cdot 10^4 \eta_L / \rho \text{ sec}^{-1}$; im Falle $d = 0,5$ mm der Betrag $q_{\text{krit}} = 1,6 \cdot 10^5 \cdot \eta_L / \rho \text{ sec}^{-1}$, im Falle $d = 0,1$ mm der Wert $q_{\text{krit}} = 9,1 \cdot 10^6 \cdot \eta_L / \rho \text{ sec}^{-1}$.

b) Optische Anordnung. Die Beobachtung der in den Spalten S_1 und S_2 auftretenden Strömungsdoppelbrechung erfolgt mit Hilfe von zwei Halbschattenvorrichtungen, von denen die eine den Betrag, die andere den Orientierungswinkel der Strömungsdoppelbrechung zu messen gestattet.

Den Ein- und Austritt des Lichtes gestatten die am oberen und untern Ende der Spalte S_1 und S_2 befindlichen Fenster f_1, f_2, f_3, f_4 (Fig. 1a). Das Prinzip der Messung und der Strahlengang ist in beiden Vorrichtungen, von denen die eine in Fig. 2 schematisch wiedergegeben ist, ähnlich. Die Lichtquelle Q wird durch eine Linse L_1 auf die Spaltblende B_1 und diese ihrerseits durch die Linse L_2 auf eine Blende B_2 abgebildet.

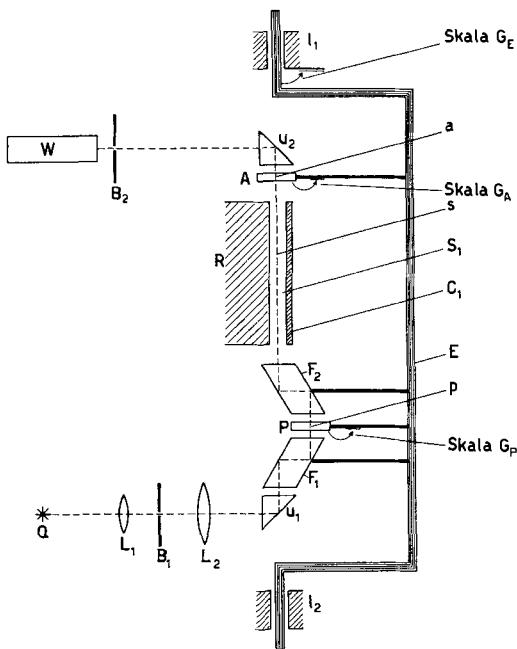


Fig. 2.

Optische Anordnung. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in dem zwischen dem Rotor R und der Insel C_1 gebildeten Spalt S_1 . Q ist die Lichtquelle. B_1 und B_2 sind Blenden. L_1 und L_2 sind Linsen, u_1 und u_2 Umkehrprismen, W ein Fernrohr, F_1 und F_2 Fresnel-Rhomben. Die Stellung des um eine Achse p drehbaren Polarisators P wird an der Skala G_P abgelesen, die Stellung des um die Achse a drehbaren Analysators A an der Skala G_A . F_1, P, F_2 und A sind gemeinsam auf dem um die Achse l_1-l_2 drehbaren Gestell E , dessen Stellung an der Skala G_E abgelesen werden kann, befestigt.

Theoretisch würde es vorteilhaft sein, durch L_2 ein Bild von B_1 an der Stelle s im Spalt S_1 zu entwerfen und die Stelle s durch eine bei A aufgestellte weitere Linse auf die Eintrittsstelle des Fernrohrs W bei B_2 nochmals abzubilden; praktisch hat sich gezeigt, dass die Vorteile dieser Massnahme nicht erheblich sind.

u_1 und u_2 sind Umkehrprismen, F_1 und F_2 zwei gleiche *Fresnel*-Rhomben, von denen der erste nur deswegen eingesetzt ist, damit eine geradlinige Achse für den Strahlengang von u_1 bis u_2 zustande kommt. S_1 ist der vom Rotor R und der Insel C_1 von Fig. 1 gebildete Spalt. P ist ein Halbschattenpolarisator, A ein Analysator. P ist um eine durch den Punkt p gehende, A um eine durch den Punkt a gehende, parallel zur Strahlrichtung u_1 — u_2 liegende Achse drehbar. Die jeweils vorhandenen Stellungen von P und A können an den Skalen G_P bzw. G_A abgelesen werden. Ausserdem sind F_1 , P , F_2 und A durch einen Halter E , welcher seinerseits in den Lagern l_1 und l_2 drehbar ist, zusammengehalten, so dass die durch F_1 , P , F_2 und A gebildete Anordnung als Ganzes um die Strahlrichtung u_1 — u_2 gedreht werden kann, wobei auch hier die jeweilige Stellung an der Skala G_D abgelesen werden kann.

Der Halbschattenpolarisator P besteht aus zwei entlang einer Schnittlinie f zusammengefassten Hälften (Fig. 3), wobei die Schwingungsrichtung des von der unteren Hälfte von P durchgelassenen Lichtes mit der Schwingungsrichtung des von der oberen Hälfte durchgelassenen Lichtes einen kleinen Winkel α bildet. Die Winkelhalbierende I (Fig. 3) bildet also mit den Schwingungsrichtungen in der obern und untern Hälfte des Polarisators P je einen Winkel $+\alpha/2$ bzw. $-\alpha/2$.

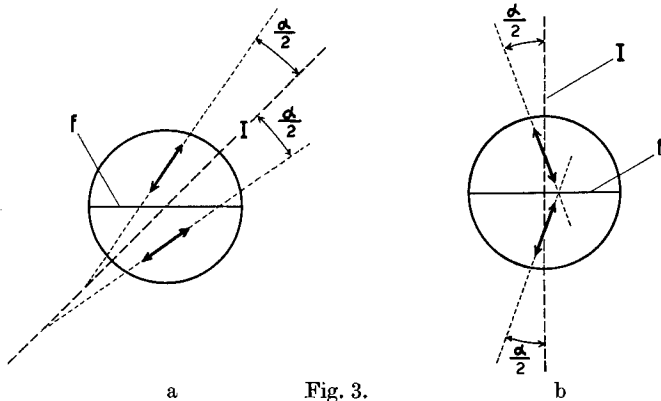


Fig. 3.

Schwingungsrichtungen in den beiden Hälften des Halbschattenpolarisators P , insbesondere für Messungen im Bereiche kleiner Winkel ω , und zwar a) für die Messung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung, b) für die Messung des Betrages der Strömungsdoppelbrechung.

Für die Messung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung im Falle von kleinem Strömungsgefälle ist es günstig, wenn die Winkelhalbierende I mit der Schnittlinie f einen Winkel von etwa 45° einschliesst (Fig. 3a), und für die Messung des Betrages der Strömungsdoppelbrechung unter denselben Voraussetzungen vorteilhaft, wenn I ungefähr parallel zu f gerichtet ist (Fig. 3b), weil in solchem Falle bei der Beobachtung von P (Fig. 2) durch das Fernrohr W bei der für die Messung massgebenden Stellung von P die das Gesichtsfeld in zwei Hälften trennende Schnittlinie ungefähr senkrecht zur Längsrichtung des das Gesichtsfeld bestimmenden Spaltes S_1 bzw. S_2 steht.

Der aus zwei Feldern bestehende Halbschattenpolarisator P bildet zusammen mit dem *Fresnel*-Rhombus F_2 (Fig. 2) einen elliptischen Halbschattenpolarisator, welcher schon von *W. Kuhn & E. Braun* benützt wurde¹⁾, indem bei der zweimaligen totalen

¹⁾ *W. Kuhn & E. Braun*, Z. physik. Ch. (B) **8**, 445 (1930).

Reflexion im *Fresnel*-Rhombus die parallel zur Einfallsebene schwingende Komponente des Lichtstrahls gegenüber der senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponente eine Phasenverschiebung um $\pi/2$ erfährt. Im Unterschied zu den sonst üblichen $\lambda/4$ -Blättchen ist die vom *Fresnel*-Rhombus erzeugte Phasenverschiebung von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes praktisch unabhängig, also für das gesamte Sichtbare und Ultraviolette in gleicher Weise brauchbar.

c) Messung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung. Legen wir die Richtung von I (Fig. 3) im Polarisator P parallel zur Einfallsebene h im *Fresnel*-Rhombus F_2 (Fig. 4a, b), so erhalten wir beim Austritt aus dem *Fresnel*-Rhombus einen rechts- und einen linkselliptischen Strahl je vom Achsenverhältnis $a_{1,\sigma}/a_{1,\pi} = a_{2,\sigma}/a_{2,\pi} = \text{tg } \alpha/2$ und gleicher Richtung der grossen Achse (Fig. 4b). Legen wir die Schwingungsrichtung im Analysator A (Fig. 2) senkrecht zu h (Fig. 4d), so erhalten wir beim Austritt aus dem Analysator (da hier nur die parallel zu A schwingenden Komponenten des Lichtes durchgelassen werden) gleiche Helligkeit der beiden austretenden Strahlen. (Fig. 4e; $a'_{1,\sigma} = a'_{2,\sigma}$). Diese Beziehung, d. h. gleiche Helligkeit der im Fernrohr W (Abb. 2) durch u_2 , A und F_2 beobach-

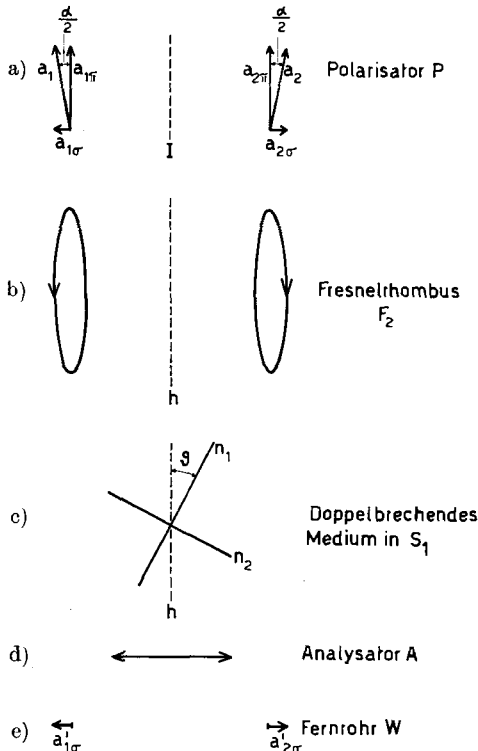


Fig. 4a—c.

Zur Erläuterung der Halbschattenvorrichtung zur Messung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung.

teten beiden Hälften des Polarisators P bleibt erhalten, wenn zwischen F_2 und A ein beliebig stark doppelbrechendes Medium, dessen eine Hauptschwingungsrichtung mit h parallel liegt (Fig. 4c mit $\vartheta = 0$), eingeschaltet wird; doch verschwindet die Gleichheit der Gesichtsfeldhälften (es wird $a'_{1,\sigma} \neq a'_{2,\sigma}$), wenn die Hauptschwingungsrichtung (z. B. die Richtung von n_1 , Fig. 4c) im doppelbrechenden Medium mit der Einfallsebene h des *Fresnel*-Rhombus F_2 einem von 0 oder $\pi/2$ verschiedenen Winkel (ϑ in Fig. 4c) einschliesst.

Für die Messung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung werden der Polarisator P, der *Fresnel*-Rhombus F_2 und der Analysator A in die in Fig. 4a, 4b, 4d angedeutete Stellung gebracht (I parallel h ; I und h senkrecht zu A) und in dieser Stellung fixiert. Bei Auftreten einer Strömungsdoppelbrechung in S_1 (Fig. 2) wird die durch F_1 , P, F_2 und A gebildete Vorrichtung als Ganze um die Achse l_1-l_2 gedreht; Gleichheit der Gesichtsfeldhälften tritt ein, wenn bei dieser Drehung h parallel einer der Hauptschwingungsrichtungen n_1 und n_2 der doppelbrechenden Substanz zu liegen kommt. Die Orientierung der Doppelbrechung kann daher an der Skala G_E abgelesen werden.

Bildet die Hauptschwingungsrichtung des doppelbrechenden Mediums mit h einen von Null verschiedenen Winkel ϑ (Fig. 4c) und ist Δ die bei Durchtritt durch die doppelbrechende Substanz entstehende Phasendifferenz zwischen einem parallel zu n_1 und einem senkrecht zu n_1 schwingenden Lichtstrahl, so tritt die erwähnte Ungleichheit der Gesichtsfeldhälften ein, wobei der relative Unterschied der Intensitäten der beiden Gesichtshälften gleich wird:

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{\sin \alpha \sin 2 \vartheta \sin \Delta}{\sin^2 \frac{\alpha}{2} (\sin^4 \vartheta + \cos^4 \vartheta) + \frac{1}{2} \sin^2 2 \vartheta \left(\cos^2 \frac{\alpha}{2} - \cos \alpha \cos \Delta \right)} \quad (3)$$

(für Messung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung)

oder, wenn α , Δ und ϑ klein sind:

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{8 \alpha \cdot \vartheta \cdot \Delta}{\alpha^2 + \vartheta^2 (4 \Delta^2 + 2 \alpha^2)} \quad (3a)$$

(für Messung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung, wenn α , Δ und ϑ klein gegen 1 sind).

Man bemerkt an Hand von Fig. 2 und 4 sofort, dass die Gleichheit der beiden Gesichtsfeldhälften im Falle $\vartheta = 0$ auch dann, wenn der *Fresnel*-Rhombus F_2 weggelassen wird, bei beliebigem Wert der von der Substanz in S_1 hervorgebrachten Phasenverschiebung Δ erhalten bleibt. Es unterbleibt dann einfach die Umwandlung der linearen Strahlen (Fig. 4a) in die elliptischen Strahlen (Fig. 4b). In diesem Falle würde, wenn wir zu Werten von ϑ (Fig. 4c), welche von Null verschieden sind, übergehen, anstatt (3)

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{\sin \alpha \sin 2 \vartheta \cos 2 \vartheta (1 - \cos \Delta)}{\sin^2 \frac{\alpha}{2} (\sin^4 \vartheta + \cos^4 \vartheta) + \frac{1}{2} \sin^2 2 \vartheta \left(\cos^2 \frac{\alpha}{2} - \cos \alpha \cos \Delta \right)} \quad (4)$$

oder, wenn α , Δ und ϑ klein gegenüber 1 sind:

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{4 \alpha \vartheta \Delta^2}{\alpha^2 + \vartheta^2 (4 \Delta^2 + 2 \alpha^2)} \quad (4a)$$

Der Vergleich von (4a) mit (3a) zeigt, dass die Verwendung eines elliptischen Halbschattenpolarisators (Fig. 2, P, F₂) insbesondere bei kleinem Wert der von der doppelbrechenden Substanz hervorgebrachten Phasenverschiebung Δ sehr viel vorteilhafter als die Verwendung eines linearen Halbschattenpolarisators (P ohne F₂) ist.

Für die Messung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung wurde der Halbschattenwinkel $\alpha = 6^\circ$, in der analogen (nachstehend beschriebenen) Vorrichtung zur Messung des Betrages der Doppelbrechung dagegen $\alpha = 10^\circ$ gewählt.

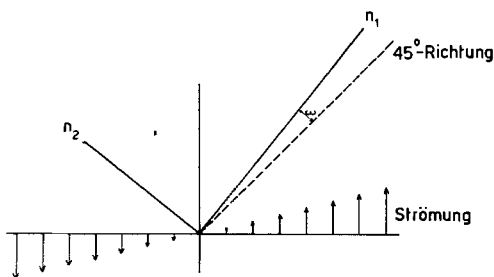


Fig. 5.

Der Orientierungswinkel ω ist definiert als Winkel zwischen der 45° -Richtung und der Richtung des Hauptbrechungsindex n_1 der Strömungsdoppelbrechung.

Wie in früheren Arbeiten beschreiben wir die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung durch die Angabe des Winkels ω , welchen die Hauptschwingungsrichtung in der doppelbrechenden Lösung mit der Winkelhalbierenden zwischen Strömungsrichtung und Strömungsgefälle bildet (Abb. 5). Da die Strömungsdoppelbrechung in der Grenze von schwachem Strömungsgefälle q unter 45° zur Strömungsrichtung orientiert ist, ist nach dieser Definition ω in der Grenze $q = 0$ gleich 0 und nimmt bei steigendem q kleine, später grössere positive Werte an. Falls die eine der Hauptschwingungsrichtungen mit der 45° -Richtung bei einem bestimmten Strömungsgefälle q einen kleinen Winkel $\omega = \varepsilon$ einschliesst, so überlegt man sich weiter, dass bei Umkehrung der Strömungsrichtung (d. h. bei Umkehrung der Umdrehungsrichtung des Rotors R in Fig. 1a) die andere Hauptschwingungsrichtung mit der 45° -Richtung den Winkel $\omega = -\varepsilon$ einschliesst. Das heisst: bei Umkehrung der Umdrehungsrichtung des Rotors (aber Konstanterhaltung der Umdrehungszahl) erhält man auf der Skala G_E Stellungen, welche $\Delta J = 0$ (also gleicher Helligkeit der beiden Felder) entsprechen und welche in entgegengesetzter Richtung um gleiche Beträge von der Stellung $\omega = 0$ entfernt liegen. Es ist dies eine Feststellung, die zur genauen Bestimmung des der Stellung $\omega = 0$ entsprechenden Punktes der Skala G_E benützt werden kann.

Nach Gleichung (3) ist bei gegebenem (kleinem) Wert von α die Bestimmung des Orientierungswinkels ϑ am genauesten, wenn die

in der doppelbrechenden Flüssigkeit erzeugte Phasenverschiebung ungefähr gleich $\Delta = \pi/2$, also ziemlich gross ist. Für die genaue Bestimmung des Nullpunktes der G_E -Skala als Mittelpunkt zwischen zwei benachbarten, bei positiver und negativer Umlaufrichtung des Rotors beobachteten Auslöschungsrichtungen wurde aus solchen Gründen eine 1-proz. Lösung von Methylcellulose in Wasser, die verhältnismässig starke Strömungsdoppelbrechung aufweist, bei kleinem Strömungsgefälle verwendet.

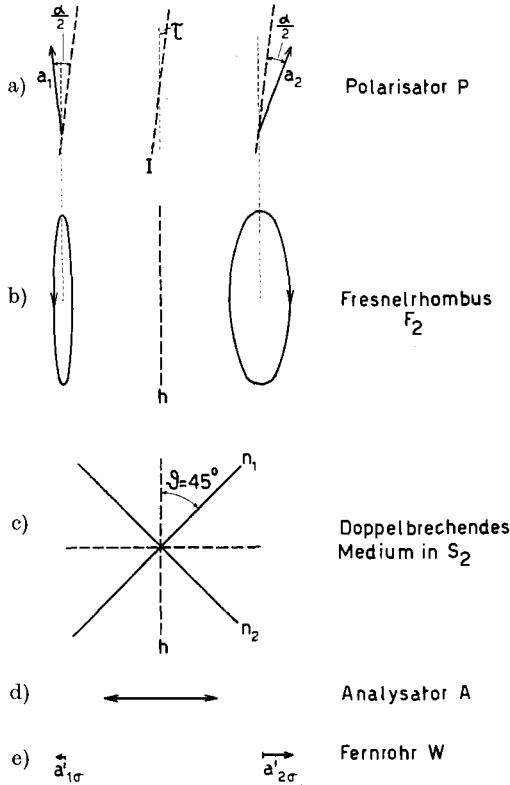


Fig. 6.

Zur Erläuterung der Halbschattenvorrichtung zur Messung des Betrages der Strömungsdoppelbrechung.

d) Messung des Betrages der Strömungsdoppelbrechung. Wenn die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung in der beschriebenen Weise (Anordnung Fig. 4) festgestellt ist, wird der Betrag der Doppelbrechung durch eine ähnliche Vorrichtung (Fig. 6), welche ebenfalls aus den Elementen P, F_2 und A besteht, gemessen¹⁾. Es wird wiederum der Analysator A senkrecht zur Ein-

¹⁾ H. Kuhn, Dissertation, Basel 1944.

fallsebene h des *Fresnel*-Rhombus F_2 gestellt (Fig. 6 b, d); anschliessend wird durch Drehen der aus F_1 , P, F_2 und A bestehenden Vorrichtung (Fig. 2) um die Achse l_1, l_2 die Richtung von h unter 45° zu den (nunmehr bekannten) Hauptschwingungsrichtungen der Strömungsdoppelbrechung gestellt. Es wird somit $\vartheta = 45^\circ$ gemacht (Fig. 6 c). Hierauf wird die Stellung von F_2 und A festgehalten (der Halter E [Fig. 2] fixiert). Der Polarisator P wird nun um die durch den Punkt p gehende, parallel zur Strahlrichtung $u_1 - u_2$ liegende Achse gedreht, und es wird die jeweilige Stellung an der Skala G_P (Fig. 2) abgelesen. Falls in S_1 keine Doppelbrechung vorhanden ist, wird Gleichheit der Gesichtsfeldhälften des durch das Fernrohr W betrachteten Polarisators vorhanden sein, wenn die Winkelhalbierende I am Polarisator (Fig. 3) parallel zu h (Einfallsebene in F_2) steht. Die Gleichheit geht verloren, wenn in S_1 Doppelbrechung vorhanden ist, wird aber wieder hergestellt, wenn P (bei feststehendem F_2 und A) um einen passenden Winkel τ aus der „Nullstellung“, d. h. aus der Parallelstellung zu h hinausgedreht wird (Fig. 6 a). In diesem Falle ist beim Auftreffen auf F_2 das Verhältnis der senkrecht zu der parallel zur Einfallsebene von F_2 schwingenden Komponente für die eine Gesichtsfeldhälfte gleich

$$\frac{a_{1,\sigma}}{a_{1,\pi}} = \operatorname{tg} \left(-\frac{\alpha}{2} + \tau \right), \quad (5a)$$

für die andere gleich

$$\frac{a_{2,\sigma}}{a_{2,\pi}} = \operatorname{tg} \left(\frac{\alpha}{2} + \tau \right) \quad (5b)$$

(siehe Fig. 6 a). Im *Fresnel*-Rhombus werden diese Strahlen (wegen der Phasenverschiebung der σ -Komponente gegenüber der π -Komponente) in rechts- bzw. linkselliptische Strahlen von gleicher Richtung der grossen Achse und ungleichem (durch (5 a) und (5 b) gegebenem) Achsenverhältnis umgewandelt (Fig. 6 b). Diese Achsenverhältnisse werden, wenn τ der in der doppelbrechenden Substanz (Fig. 6 c) erfolgenden Phasenverschiebung richtig angepasst war, gleich gross gemacht. Für den Unterschied der relativen Intensität $\Delta J/J$ der beiden Gesichtsfeldhälften gilt zunächst allgemein

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{2 \sin \alpha \sin (\Delta - 2 \tau)}{1 - \cos \alpha \cos (\Delta - 2 \tau)} \quad (6)$$

(Messung des Betrages der Strömungsdoppelbrechung).

Gleichheit der Intensitäten, d. h. $\Delta J = 0$, wird somit erreicht, wenn

$$\Delta = 2 \tau \quad (6a)$$

(Betrag der Strömungsdoppelbrechung)

ist. Die durch die Strömungsdoppelbrechung hervorgebrachte Phasenverschiebung Δ eines in der Richtung n_1 schwingenden Lichtstrahls gegenüber einem in der Richtung n_2 (Fig. 6 c) schwingenden Lichtstrahl ist somit doppelt so gross wie der Winkel τ , um den wir in

der Anordnung Fig. 6 den Polarisator aus der Nullstellung herausdrehen müssen, um Gleichheit der Gesichtsfeldhälften zu bekommen.

Mit der im Vakuum gemessenen Wellenlänge λ_{vac} des Beobachtungslichtes, den in den Hauptschwingungsrichtungen der strömenden Flüssigkeit vorhandenen Brechungsindizes n_1 und n_2 und der Länge der doppelbrechenden Schicht l ist Δ verknüpft durch die Beziehung:

$$\Delta = 2\pi \frac{l}{\lambda_{\text{vac}}} (n_2 - n_1)$$

und somit auf Grund von (6a) und wenn τ in Graden gemessen wird:

$$n_2 - n_1 = \frac{\lambda_{\text{vac}}}{360 \cdot l} \cdot 2\tau. \quad (7)$$

Bei dem in unsern Messungen verwendeten Lichte (Punktlichtlampe mit Lichtfilter) war $\lambda_{\text{vac}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ cm, während wie oben erwähnt $l = 10$ cm war, so dass gemäss (7), wenn τ in Graden gemessen wird, gilt

$$\Delta n = n_1 - n_2 = 3,5 \cdot 10^{-8} \tau_{\text{grad}}. \quad (7a)$$

2. Beobachtungen über Strömungsdoppelbrechung und Viskosität an Lösungen einer Polyacrylsäure von hohem Polymerisationsgrad.

a) Die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung und die Viskosität der Lösungen. In Fig. 7-9 sind einige Daten über Strömungsdoppelbrechung und Viskosität wiedergegeben, welche an Lösungen einer Polyacrylsäure gewonnen wurden, deren Polymerisationsgrad etwa $Z = 2,4 \cdot 10^4$ war.

Der Polymerisationsgrad Z bzw. das Molgewicht M war durch Messung des Quotienten aus Orientierungszahl $[\omega]$ und Viskositätszahl $[\eta]$ der wässrigen Lösung der Säure bei pH = 2,6 bestimmt worden nach der für Fadenmolekeln mit kleiner innerer Viskosität gültigen Formel¹⁾

$$\frac{[\omega]}{[\eta]} = 0,45 \frac{M}{RT}. \quad (8)$$

Darin ist R die Gaskonstante ($R = 8,31 \cdot 10^7$ erg/Grad) und T die absolute Temperatur. Orientierungszahl $[\omega]$ und Viskositätszahl $[\eta]$ sind definiert durch die Beziehungen

$$[\omega] = \left(\frac{\omega}{\eta_L q} \right)_{\substack{\text{limes } \eta_L q = 0 \\ c = 0}}; \quad [\eta] = \left(\frac{\eta_L - \eta_0}{\eta_L c} \right)_{\substack{\text{limes } \eta_L q = 0 \\ c = 0}}.$$

Darin ist η_L die Viskosität der Lösung, η_0 die Viskosität des Lösungsmittels, c die Konzentration in g/cm³. Ferner ist, wie erwähnt, q das Strömungsgefälle und ω der an Hand von Fig. 5 definierte Orientierungswinkel der Strömungsdoppelbrechung.

Es zeigt sich, dass der Quotient $\omega/\eta_L q$ für die undissoziierte Säure von der Konzentration der Lösung nur wenig abhängt, so dass die Extrapolation auf $\eta_L q = 0$ und $c = 0$ möglich ist. Es ergab sich in dieser Weise der Wert $[\omega] = 4,8 \cdot 10^{-3}$. Ebenso findet man, dass beim angegebenen pH keine merkliche Abhängigkeit der Viskosität η

¹⁾ W. Kuhn, H. Kuhn & P. Buchner, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **25**, 1 (1951); *W. Kuhn & H. Kuhn, Helv.* **26**, 1394 (1943); **29**, 71 (1946).

vom Strömungsgefälle auftritt, und dass der Quotient $(\eta_L - \eta_0)/\eta_L c$ nur wenig und dabei linear mit der Konzentration zunimmt. Es war also auch hier die Extrapolation nach $\eta_L q = 0$ und nach $c = 0$ möglich. Es ergab sich $[\eta] = 153$. Die Anwendung der für den Fall kleiner innerer Viskosität (grosser Flexibilität) des Fadens gültigen Formel ist in Anbetracht des hohen Molekulargewichts sowie auf Grund der bei Polyacrylsäure niedrigeren Molgewichts vorliegenden Daten gerechtfertigt. Durch Einsetzen der angegebenen Zahlen in Gl. (8) erhält man

$$M = 1,7 \cdot 10^6, \tag{9}$$

woraus, da das Molgewicht des monomeren Restes der Acrylsäure gleich 72,0 ist, der mitgeteilte Wert ($Z = 2,4 \cdot 10^4$) des Polymerisationsgrades Z folgt. Die hydrodynamische Länge L des Fadens wird hieraus, wenn die Länge des monomeren Restes gleich $b = 2,5 \cdot 10^{-8}$ cm gesetzt wird, gleich

$$L = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm.} \tag{9a}$$

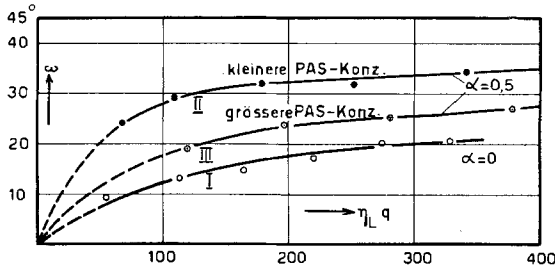


Fig. 7.

Orientierungswinkel ω der Strömungsdoppelbrechung von Polyacrylsäurelösungen in Abhängigkeit von $\eta_L q$ (η_L = Viskosität der Lösung, q = Strömungsgefälle).

Lösung bzw. Kurve I : $\alpha = 0$; $c = 4,51 \cdot 10^{-3}$ g/ml	} Genaueres über die Zusammensetzung der Lösungen siehe Tab. I
Lösung bzw. Kurve II : $\alpha = 0,5$; $c = 0,92 \cdot 10^{-3}$ g/ml	
Lösung bzw. Kurve III : $\alpha = 0,5$; $c = 2,36 \cdot 10^{-3}$ g/ml	

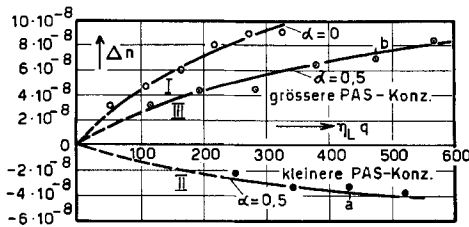


Fig. 8.

Betrag Δn der Strömungsdoppelbrechung von Polyacrylsäurelösungen in Abhängigkeit von $\eta_L q$ (η_L = Viskosität, q = Strömungsgefälle).

Lösung bzw. Kurve I : $\alpha = 0$; $c = 4,51 \cdot 10^{-3}$ g/ml	} Genaueres über die Zusammensetzung der Lösungen siehe Tab. I
Lösung bzw. Kurve II : $\alpha = 0,5$; $c = 0,92 \cdot 10^{-3}$ g/ml	
Lösung bzw. Kurve III : $\alpha = 0,5$; $c = 2,36 \cdot 10^{-3}$ g/ml	

In Fig. 7 sind für drei mit I, II und III bezeichnete Lösungen, deren Zusammensetzung in Tab. 1 angegeben ist, die beobachteten Orientierungswinkel ω als Ordinate gegen $\eta_L q$ als Abszisse eingetragen. η_L ist die bei derselben Temperatur beim selben Strömungsgefälle an der Lösung beobachtete Viskosität (siehe Fig. 9), q das Strömungsgefälle. Die an denselben Lösungen beobachteten Beträge der Strömungsdoppelbrechung (Δn -Werte) sind in Fig. 8 ebenfalls gegen $\eta_L \cdot q$ als Abszisse eingetragen. Fig. 9 zeigt, wiederum für dieselben Lösungen, die beobachtete Viskosität in Abhängigkeit vom Strömungsgefälle q .

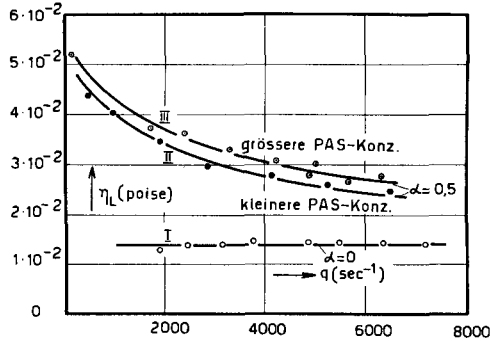


Fig. 9.
 Viskosität von Polyacrylsäurelösungen in Abhängigkeit vom Strömungsgefälle q .
 Lösung bzw. Kurve I : $\alpha = 0$; $c = 4,51 \cdot 10^{-3} \text{g/ml}$ } Genaueres über die
 Lösung bzw. Kurve II : $\alpha = 0,5$; $c = 0,92 \cdot 10^{-3} \text{g/ml}$ } Zusammensetzung der
 Lösung bzw. Kurve III: $\alpha = 0,5$; $c = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{g/ml}$ } Lösungen siehe Tab. I

Tabelle I.

Zusammensetzung der den Kurven I, II und III von Abb. 7, 8 und 9 zugrunde liegenden Polyacrylsäure-Lösungen.

Kurve Nr.	pH	Gesamtkonzentration an Polyacrylsäure c	Grundmole pro Liter	Ionisationsgrad α	Na^+ -Ionenkonzentration in g-Äqu./l	Cl^- -Ionenkonzentration in g-Äqu./l
I	2,6	$4,51 \cdot 10^{-3} \text{g/ml}$	$6,25 \cdot 10^{-2}$	0	—	—
II	6,1	$0,92 \cdot 10^{-3} \text{g/ml}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	0,49	$0,623 \cdot 10^{-2}$	—
III	6,1	$2,36 \cdot 10^{-3} \text{g/ml}$	$3,28 \cdot 10^{-2}$	0,48	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$0,91 \cdot 10^{-2}$

Die Kurven II und III von Fig. 9 zeigen, dass bei dem hier vorliegenden hohen Polymerisationsgrade ($Z = 2,4 \cdot 10^4$) die Viskosität der zu 50 % neutralisierten Lösung (Ionisationsgrad $\alpha = 0,5$) stark vom Strömungsgefälle abhängt, während die Abhängigkeit bei der undissoziierten Säure (Kurve I, Fig. 9) nicht merklich ist.

Bei Polyacrylsäure von niedrigem Polymerisationsgrad sind die Viskositäten in allen Fällen vom Strömungsgefälle unabhängig; das Auftreten einer Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle ist ein Effekt, welcher offenbar für die teilweise dissoziierte

Säure von hohem Polymerisationsgrad charakteristisch ist und welcher erstmals an Lösungen von Polymethacrylsäure hohen Molekulargewichts von *P. Alexander*¹⁾ festgestellt wurde. Der eben zum Ausdruck gebrachte Umstand, dass die teilweise dissoziierten Lösungen zum Teil starke Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle zeigen, war wie erwähnt der Grund dafür, dass die Bestimmung des Molekulargewichts unter Benützung von Gleichung (8) ausschliesslich auf Grund der an Lösungen der undissoziierten Säure gemessenen Werte von ω und η (Kurven I von Fig. 7 und 9) durchgeführt wurde.

Bei den Lösungen der teilweise dissoziierten Säure war auch bei den kleinsten von uns verwendeten (in Fig. 9 nicht zur Darstellung gebrachten) Konzentrationen und q -Werten die Grösse $\eta_L - \eta_0 / \eta_L c$ nicht nur von c , sondern auch vom Strömungsgefälle q abhängig. Wegen der dadurch bedingten Unsicherheit verzichteten wir auf eine Diskussion der aus den Viskositätszahlen von Kurve II und III, Fig. 9, folgenden Mittelwerte des Abstandes h zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt. Wir bemerken nur, dass die Ergebnisse der Viskositätsmessungen auf eine starke, jedoch unvollständige Streckung der teilweise ionisierten Fadenmolekeln hindeuten.

Im Gegensatz zum Falle der teilweise ionisierten Fäden ist, wie gesagt, bei den nicht ionisierten Molekeln (Kurve I von Fig. 9) keine Abhängigkeit der Viskosität von q vorhanden und eine Diskussion der Knäuelabmessung möglich. Für die Lösung der undissoziierten Säure ergibt sich, wie ebenfalls erwähnt wurde, der Wert $[\eta] = 153$. Da das untersuchte Präparat einen hohen Polymerisationsgrad besitzt, kann die für praktisch vollkommen undurchspülte Knäuel und sehr hohes Z gültige Beziehung²⁾

$$[\eta] = 2,6 \cdot 10^{23} \frac{[\bar{h}^2]^{3/2}}{M} \quad (10)$$

benützt werden. Durch Einführen der Zahlenwerte in (10) ergibt sich für $\sqrt{\bar{h}^2}$ der Betrag $\sqrt{\bar{h}^2} = 1,0 \cdot 10^{-5}$. Der Knäuelungsgrad $L/\sqrt{\bar{h}^2}$ ist also, bei Berücksichtigung von (9a), gleich 59.

b) Vorzeichenwechsel im Betrag der Strömungsdoppelbrechung beim Übergang zur hochverdünnten, teilweise dissoziierten Polysäure. Während die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung und die Viskosität den für die untersuchten Lösungen in Frage kommenden Erwartungen ungefähr entsprechen, ist die in Fig. 8 wiedergegebene Feststellung, welche den Betrag und das Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung betrifft, überraschend: Nach Fig. 8, Kurve II, zeigt die zu 50 % mit Na OH neutrali-

¹⁾ *P. Alexander & M. Fox*, Nature **169**, 572 (1952).

²⁾ *H. Kuhn, F. Moning & W. Kuhn*, Helv. **36**, 731 (1953). Aus der in dieser Arbeit als Gleichung (47) bezeichneten Gleichung ergibt sich vorstehende Gleichung (10) für den Fall grosser Werte von Z und unter Berücksichtigung der definitionsgemässen Beziehungen $M = Z \cdot Mg$; $Z \cdot b = N_m \cdot A_m$ und $\bar{h}^2 = N_m \cdot A_m^2$.

sierte 0,092-proz. Lösung von Polyacrylsäure eine negative Doppelbrechung, während die undissoziierte Polyacrylsäure Fig. 8, Kurve I, eine positive Doppelbrechung hat, d. h. eine Doppelbrechung, bei welcher die Polarisierbarkeit in Richtung der Verbindungslinie von Anfangs- und Endpunkt des Molekülfadens grösser als senkrecht dazu ist.

Im Zusammenhang hiermit sei erwähnt, dass auch der Ester der Polyacrylsäure (in Chloroform oder Benzol) eine positive Strömungsdoppelbrechung besitzt.

Die in Fig. 8 wiedergegebenen Ergebnisse werden durch Fig. 10 sowie durch Tab. II ergänzt. Die Kurven A und B der Fig. 10 entsprechen Polyacrylsäure-Konzentrationen $c_A = 0,92 \cdot 10^{-3}$ g/ml und $c_B = 2,36 \cdot 10^{-3}$ g/ml. Für alle Punkte von beiden Kurven ist der Ionisationsgrad $\alpha = 0,5$, indem in allen Fällen $\text{pH} = 6,1$ gewählt war; für alle in Fig. 10 wiedergegebenen Punkte ist ausserdem das Strömungsgefälle $q = 19600 \text{ sec}^{-1}$. Der Punkt a_1 der Kurve A in Fig. 10 entspricht, wie man leicht feststellen kann, dem Punkte a der Fig. 8. Die rechts vom Punkte a_1 liegenden Punkte der Kurve A in Fig. 10 entsprechen wachsendem Neutralsalzzusatz (bei gleichbleibendem Ionisationsgrade α der vorhandenen Polyacrylsäure, gleichbleibender Konzentration der Polyacrylsäure und gleichbleibendem Strömungsgefälle q). Dem Punkte a_2 der Kurve A entspricht ein Gehalt der Lösung an NaCl, welcher in g-Äquivalent pro Liter halb so gross ist als der Gehalt an Natriumacrylat, d. h. ein Gehalt der Lösung an Na-Ionen, welcher 1,5mal so gross ist als der Gehalt der Lösung an (als Polyacrylat-Ionen vorhandenen) COO^- -Gruppen. Die Kurve A von Fig. 10 zeigt, dass der eben erwähnte NaCl-Zusatz zu der dem Punkte a_1 entsprechenden Lösung genügt, um die in Punkt a_1 vorhandene negative Doppelbrechung in eine fast ebenso grosse positive Doppelbrechung (am Punkte a_2) umzuwandeln.

Der Übergang von Punkt a_1 zu Punkt b_1 in Fig. 10 entspricht einer Steigerung der Konzentration an Polyacrylat auf das 2,56-fache (vom Punkt a_1 aus gerechnet) bei gleichbleibendem Ionisationsgrade $\alpha = 0,5$ und somit auch einer Steigerung des Na^+ -Ionen-Gehaltes der Lösung um denselben Faktor 2,56. Der Übergang von a_1 zu b_1 zeigt, dass eine Erhöhung der absoluten Konzentration des (zu 50% ionisierten) Natrium-Polyacrylats ebenfalls genügt, um die in Punkt a_1 vorhandene negative Doppelbrechung in eine positive Doppelbrechung umzuwandeln. Der Übergang von b_1 nach b_2 entlang der Kurve B von Fig. 10 entspricht, ähnlich wie bei Kurve A, einem wachsenden Zusatz an Neutralsalz. Der Kurve B entnimmt man die Feststellung, dass der Neutralsalzzusatz die im Punkte b_1 bereits positive Doppelbrechung nach stärker positiven Werten hin verschiebt. All dies zeigt mit Bestimmtheit, dass das vom Polyacrylat-Ion gebildete Knäuel im Gegensatz zu dem bei der undissoziierten Poly-

Tabelle II.

Beobachtete Strömungsdoppelbrechung Δn von Polyacrylatlösungen vom Ionisationsgrade $\alpha = 0,5$ bei einem Strömungsgefälle $q = 19600 \text{ sec}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Konzentration des Polyacrylats sowie von einem Zusatz an NaCl. Die Zahlenangaben dieser Tabelle entsprechen den in Fig. 10 eingetragenen Beobachtungspunkten.

Konzentration der Polyacrylsäure e in g cm^{-3}	Konzentration der Polyacrylsäure in Grundmolen Liter $^{-1}$	Konzentration an Na^+ -Ionen in g Äqu. Liter $^{-1}$	Konzentration an Cl-Ionen (d. h. NaCl-Zusatz zum Polyacrylat) in g Äqu. Liter $^{-1}$	Konzentration an $[\text{COO}^-]$ in Grundmolen pro Liter	Ionisationsgrad α der Polyacrylsäure	$\frac{[\text{Na}^+]}{[\text{COO}^-]}$	Δn beobachtet	$\alpha \cdot R$
$0,92 \cdot 10^{-3}$	$12,8 \cdot 10^{-3}$	$6,23 \cdot 10^{-3}$	—	$6,23 \cdot 10^{-3}$	0,49	1,0	-3,44	11,62
$0,92 \cdot 10^{-3}$	$12,8 \cdot 10^{-3}$	$9,64 \cdot 10^{-3}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$6,23 \cdot 10^{-3}$	0,49	1,55	+2,28	16,82
$2,36 \cdot 10^{-3}$	$32,8 \cdot 10^{-3}$	$15,71 \cdot 10^{-3}$	—	$15,71 \cdot 10^{-3}$	0,48	1,0	2,34	13,47
$2,36 \cdot 10^{-3}$	$32,8 \cdot 10^{-3}$	$17,98 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$	$15,71 \cdot 10^{-3}$	0,48	1,14	5,18	15,30
$2,36 \cdot 10^{-3}$	$32,8 \cdot 10^{-3}$	$20,25 \cdot 10^{-3}$	$4,54 \cdot 10^{-3}$	$15,71 \cdot 10^{-3}$	0,48	1,29	5,78	16,91
$2,36 \cdot 10^{-3}$	$32,8 \cdot 10^{-3}$	$24,8 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$15,71 \cdot 10^{-3}$	0,48	1,58	7,0	19,80

acrylsäure und beim Polyacrylsäuremethylester vorliegenden Gebilde eine negative Doppelbrechung besitzt, d. h. eine Polarisierbarkeit, welche in der Richtung der grössten Längsausdehnung des Knäuels kleiner ist als in einer hiezu senkrechten Richtung.

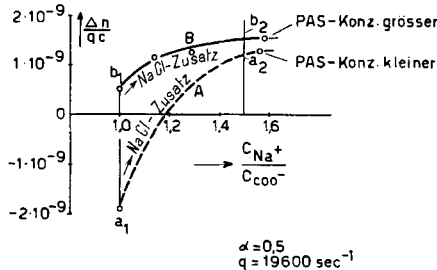


Fig. 10.

Betrag der Strömungsdoppelbrechung Δn von Polyacrylatlösungen. $\Delta n/(qc)$ als Ordinate gegen Verhältnis C_{Na^+}/C_{COO^-} als Abszisse bei Polyacrylatlösungen vom Neutralisationsgrade $\alpha = 0,5$ und für ein Strömungsgefälle $q = 19600 \text{ sec}^{-1}$. Kurve A: Konzentration der Polyacrylsäure gleich $0,92 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

Kurve B: Konzentration der Polyacrylsäure gleich $2,36 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. Die Punkte a_1 und b_1 entsprechen einer 50-proz. Neutralisation der in der Polyacrylsäure vorhandenen $COOH$ -Gruppen durch zugefügtes $NaOH$ ohne Anwesenheit von weiterem Neutralsalz. Punkt a_2 entspricht gleicher Konzentration und gleichem Neutralisationsgrade der vorhandenen Polyacrylsäure wie Punkt a_1 , jedoch mit einem Zusatz von $NaCl$, durch welchen der Gesamt-Na-Gehalt der Lösung auf das 1,5-fache des dem Punkte a_1 entsprechenden Na^+ -Gehaltes gebracht wird.

Erhöhung der Gesamtkonzentration an Polyacrylsäure bei gleichbleibendem Neutralisationsgrade (Übergang von Punkt a_1 zu Punkt b_1) oder Zusatz von Neutralsalz bei gleichbleibender Konzentration der Polyacrylsäure und gleichbleibendem Neutralisationsgrade (Übergang von Punkt a_1 zu Punkt a_2) bewirken Umkehrung des Vorzeichens der Strömungsdoppelbrechung.

3. Deutung des beobachteten Vorzeichenwechsels.

Für ein aus statistischen Fadenelementen aufgebautes Fadenknäuel gilt, wenn $n_1 - n_2 = \Delta n$ die gemessene Strömungsdoppelbrechung und $(\alpha_1 - \alpha_2)$ die Anisotropie der Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelementes bedeutet, und unter Voraussetzungen, die sogleich weiter präzisiert werden sollen, die Beziehung¹⁾:

$$\frac{\Delta n}{\eta_L q} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \frac{4 \pi}{45} \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{k T} \cdot 0,7 \cdot c[\eta]. \quad (11)$$

Hierin bedeuten noch n_0 den Brechungsindex des Lösungsmittels, c die Konzentration in g pro cm^3 , k die Boltzmann'sche Konstante und T die absolute Temperatur. Bei Begründung der Beziehung (11) wurde bisher die Vorstellung zugrunde gelegt, dass bei einer in sehr verdünnter Lösung befindlichen Fadenmolekel die Polarisierung, welche durch ein elektrisches Feld (z. B. optischer Frequenz) an einem vorgegebenen statistischen Fadenelement erzeugt wird, eine

¹⁾ H. Kuhn, F. Moning & W. Kuhn, Helv. 36, 731 (1953), Formeln (47) und (49).

durch das Fadenelement und dessen Orientierung zum äusseren Feld vollständig bestimmte, von den äusseren Abmessungen des Gesamtknäuels unabhängige Grösse sei. Das würde bedeuten, dass das elektrische Feld, das auf ein herausgegriffenes statistisches Fadenelement wirkt, gleich dem mittleren in der erwähnten Lösung vorhandenen elektrischen Felde wäre, und dass somit die Anisotropie ($\gamma_1 - \gamma_2$) der Polarisierbarkeit des Gesamtknäuels durch ($\alpha_1 - \alpha_2$) und die Richtungsverteilung der statistischen Fadenelemente im Gesamtknäuel unmittelbar und ausschliesslich bestimmbar sei. Die anhand von Fig. 8 und 10 besprochenen Feststellungen führen zusammen mit einigen weiteren Beobachtungen dazu, dass an dieser Vorstellung eine Änderung anzubringen ist. Die Änderung kann unter Benützung zweier verschiedener, im Grunde aber auf dasselbe hinauslaufender Ausdrucksweisen in folgender Weise präzisiert werden.

a) Wir beachten, dass die Anisotropie der Polarisierbarkeit ($\gamma_1 - \gamma_2$) des Gesamtknäuels zwar durch die Anisotropie ($\alpha_1 - \alpha_2$) des statistischen Fadenelementes und die Richtungsverteilung der Fadenelemente im Gesamtknäuel festgelegt ist, dass aber die in der Umgebung eines herausgegriffenen statistischen Fadenelementes vorhandene, am Fadenelement angreifende Feldstärke, d. h. das Feld im Innern des Knäuels, von der durchschnittlich in der Lösung vorhandenen Feldstärke verschieden ist. Wir berücksichtigen m. a. W., dass das Gesamtknäuel ein geometrisch anisotropes Gebilde ist, dessen Abmessungen kleiner als eine Lichtwellenlänge sind, so dass das innere Feld im Knäuel von der Knäuelform und von der Orientierung des Gesamtknäuels zum angelegten Feld abhängig ist. Oder:

b) Indem wir die im Innern des Knäuels vorhandene Feldstärke unter bewusster Vernachlässigung des unter a) Gesagten gleich der durchschnittlichen in der Lösung vorhandenen Feldstärke setzen, schreiben wir dem Gesamtknäuel auf Grund der Anisotropie ($\alpha_1 - \alpha_2$) und der Richtungsverteilung der statistischen Fadenelemente eine Eigendoppelbrechung zu, und wir berücksichtigen den Einfluss der Form des Gesamtknäuels, indem wir dem letzteren ausser der eben genannten Eigendoppelbrechung noch eine Formdoppelbrechung (welche bekanntlich immer positiv ist) zuschreiben.

Letzten Endes laufen, wie gesagt, diese beiden Formulierungen a) und b) auf dasselbe hinaus.

Zunächst ist der Fig. 8, Kurve II, sowie Fig. 10 Punkt a_1 zu entnehmen, dass im Sinne der vorhin gegebenen Formulierung a) bei hoher Verdünnung der Lösung von zu 50% elektrolytisch dissoziierter Polyacrylsäure eine negative Anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ der Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelementes, oder im Sinne der Formulierung b) eine negative Gesamtanisotropie des Knäuels vorliegt,

während diese Anisotropie (nach a oder b formuliert) bei Zusatz schon von wenig Neutralsalz zur hochverdünnten Lösung, sowie beim Übergang zu höherer Konzentration der 50 % elektrolytisch dissoziierten Säure oder beim Übergang zur undissoziierten Säure positiv wird.

4. Diskussion und Beziehung weiterer Beobachtungen.

Zunächst würde es naheliegen, die positive Doppelbrechung der undissoziierten und die negative der dissoziierten Polyacrylsäure unter Vermeidung des gemäss a) bzw. b) zu fordernden Einflusses der Gesamtform des Knäuels durch die Annahme zu deuten, dass $\alpha_1 - \alpha_2$ bei der undissoziierten Säure positiv, beim ionisierten Faden dagegen negativ sei, dass also eine Umkehr des Vorzeichens in der Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit eines gegebenen Fadestückes beim Übergang von der undissoziierten Säure zum Ion erfolge. Gegen eine solche Deutung und für einen Einfluss der Gesamtform des Knäuels auf die resultierende optische Anisotropie desselben sprechen folgende Feststellungen:

A. Der beobachtete Übergang von der negativen zur positiven Anisotropie des Gesamtknäuels bei Zusatz von wenig NaCl bei gleichbleibendem Dissoziationsgrad (Übergang von Punkt a_1 zu Punkt a_2 in Fig. 10). Der relativ geringe NaCl-Zusatz von $3,4 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter Lösung, welcher diesen Übergang bewirkt, hat tatsächlich sehr wohl eine beachtliche Änderung des Knäuelungsgrades des Molekelfadens, aber, da das pH konstant bleibt, praktisch genommen keine Änderung des Ionisationsgrades zur Folge.

B. Die beobachtete Umkehr des Vorzeichens der Strömungsdoppelbrechung lässt sich, wie von *B. Hargitay*¹⁾ angestellte Versuche gezeigt haben, bei steigendem NaOH-Zusatz zur Polyacrylsäurelösung, also beim Übergang von $\alpha = 0$ zu $\alpha = 1$, stetig verfolgen und sie tritt in ähnlicher Weise wie beim NaOH-Zusatz auch bei teilweiser oder völliger Neutralisation der Polyacrylsäure mit CsOH ein.

C. Die Punkte der Kurven A und B der Fig. 10 ergeben eine einzige, stetig verlaufende Kurve, wenn $\Delta n/qc$ als Ordinate gegen $\kappa R'$ als Abszisse aufgetragen wird (Fig. 11), wobei κ den reziproken Wert der linearen Abmessung der Ionen-Atmosphäre in der das Polyacrylat-Ion enthaltenden Elektrolytlösung, $2 R'$ den mittleren Abstand vom Mittelpunkt eines hervorgehobenen Polyacrylat-Ions zum Mittelpunkt des nächsten Polyacrylat-Ions in der Lösung bedeutet. Nach Überlegungen von *O. Künzle*²⁾ ist aber der Knäuelungsgrad der in Lösung befindlichen Polyacrylat-Ionen im wesentlichen von der

¹⁾ *B. Hargitay*, noch unveröffentlicht.

²⁾ *O. Künzle*, R. 58, 669 (1949).

Grösse des Parameters $\kappa R'$ abhängig. Die Abhängigkeit liegt in dem Sinne, dass die Zusammenknäuelung des Fadens mit zunehmendem $\kappa R'$ (also beispielsweise mit zunehmendem Salzgehalt bei gleichbleibender Konzentration und gleichbleibendem Ionisationsgrad des Polyacrylats) zunimmt. Fig. 11 und 8 besagen demnach, dass das Vorzeichen und die Grösse der Doppelbrechung im wesentlichen durch den Knäuelungsgrad, also durch die Form und nicht ausschliesslich durch den Ionisationszustand der Lösung bestimmt ist.

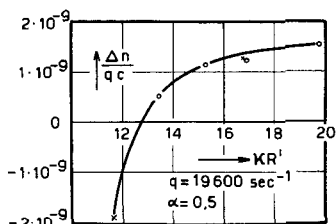


Fig. 11.

$\Delta n/(qc)$ als Ordinate gegen $\kappa R'$ als Abszisse für Polyacrylatlösungen. Neutralisationsgrad $\alpha = 0,5$. Strömungsgefälle $q = 19600 \text{ sec}^{-1}$. κ ist die reziproke Abmessung der Ionenatmosphäre, $2R'$ der mittlere Abstand der Mittelpunkte benachbarter Molekeln von Polyacrylsäure.

Kreise: Messpunkte für Polyacrylsäure von $2,36 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, entsprechend den Punkten der Kurve B von Fig. 10. Kreuze: Messpunkte für Polyacrylsäurelösung von $0,92 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, entsprechend den Punkten der Kurve A von Fig. 10. Man stellt fest, dass die Punkte der Kurven A und B von Fig. 10 eine stetige Kurve (in Fig. 11) ergeben, wenn die Strömungsdoppelbrechungszahl gegen $\kappa R'$ aufgetragen wird.

D. Vor kurzem durch Herrn *H. Majer* durchgeführte Versuche¹⁾ zeigen, dass die Dehnungsdoppelbrechung von Polyacrylsäuregelen im sauren Gebiet, also bei Gelen, welche aus nichtionisierter Polyacrylsäure gebildet sind, negativ ist (Brechungsindex in der Zugrichtung kleiner als senkrecht dazu).

Auf Grund dieser Feststellungen dürfte der anhand von Fig. 8 und 10 beschriebene Vorzeichenwechsel der beobachteten Strömungsdoppelbrechung im Sinne der in § 3 unter a) und b) beschriebenen Betrachtungsweise wie folgt zu deuten sein:

1. Bei der teilweise ionisierten [und nach der unter 4) genannten Feststellung, auch bei der nichtionisierten] Polyacrylsäure in Wasser zeigt das isoliert gedachte statistische Fadenelement eine negative Doppelbrechung, d. h. es besitzt einen kleinern Brechungsindex in Richtung der Fadenachse als senkrecht dazu.

Der Betrag dieser negativen Doppelbrechung des isolierten Fadenelementes braucht hierbei beim ionisierten Faden einerseits, beim nichtionisierten Faden andererseits nicht genau gleich gross zu sein.

¹⁾ Noch unveröffentlicht.

Diese (negative) Anisotropie des isolierten Fadenelementes ist dabei eine Grösse, welche selbst durch Eigendoppelbrechung und Formdoppelbrechung (indem letztere für längliche Teilchen immer positiv ist) festgelegt wird.

2. Aus diesen im isolierten Zustande negativ doppelbrechenden statistischen Fadenelementen wird in der sauren oder teilweise neutralisierten Lösung das im allgemeinen geometrisch anisotrope Fadenknäuel aufgebaut. Das Knäuel, welches im Mittel ungefähr ein Ellipsoid vom Achsenverhältnis 2:1 darstellt, besitzt nun im Sinne der in § 3 unter b) gegebenen Beschreibungsweise als geometrisch anisotropes Gebilde, welches aus negativ doppelbrechenden Fadenelementen aufgebaut ist, wiederum eine Doppelbrechung, welche aus zwei Anteilen besteht, nämlich einem negativen Anteil, welcher ungefähr gleich $\frac{3}{5}$ der (negativen) Anisotropie des statistischen Fadenelementes ist, und einem positiven Formdoppelbrechungsanteil, welcher davon herrührt, dass das Knäuel geometrisch anisotrop ist und als Ganzes (als Knäuel) einen vom Einbettungsmedium verschiedenen Brechungsindex besitzt. Dieser positive Formdoppelbrechungsanteil des Gesamtknäuels ist proportional dem Quadrate des Unterschiedes zwischen dem Brechungsindex des Knäuels und dem des Einbettungsmediums.

3. In saurer Lösung oder in der teilweise neutralisierten Lösung bei erheblichem Na-Ionengehalt ist das vom Faden gebildete Knäuel relativ kompakt; es ist in diesem Falle der Unterschied im Brechungsindex zwischen dem als Gelteilchen zu betrachtenden Knäuel und der Lösung relativ gross, so dass die positive Formdoppelbrechung des Gesamtknäuels die negative Eigendoppelbrechung (welche von der negativen Anisotropie der isoliert gedachten Fadenelemente herrührt) überwiegt.

4. In der teilweise neutralisierten Lösung bei niedrigem Gehalt an Na-Ionen ist das Knäuel stark ausgeweitet, so dass der Unterschied zwischen dem Brechungsindex des als Gelteilchen betrachteten Gesamtknäuels und der umgebenden Lösung klein wird, während die negative Anisotropie des statistischen Fadenelementes infolge der Streckung des Fadens eher erhöht wird, mit dem Ergebnis, dass die teilweise neutralisierte Lösung bei sehr kleinem Na-Ionengehalt der Lösung negative Strömungsdoppelbrechung zeigt.

Die beobachteten Ergebnisse werden somit durch diese Auffassung über das Zustandekommen der Anisotropie der Knäuel in zwangloser Weise erklärt. Eine quantitative Behandlung dieser Überlegungen bestätigt die vorstehenden Folgerungen und soll in einer späteren Arbeit beschrieben werden.

Wie in § 3 bei der Einführung der Formulierungen a) und b) erläutert wurde, ist es eine Ermessensfrage, ob wir den Einfluss der Form des Gesamtknäuels auf die resultierende optische Anisotropie

des Teilchens dadurch berücksichtigen, dass wir dem Gesamtknäuel eine Eigenanisotropie, welche sich aus der Anisotropie der isolierten Fadenelemente und deren Orientierung berechnet, und daneben eine Formdoppelbrechung zuordnen (wie es vorhin geschehen ist), oder ob wir, wie es der Formulierung a) entsprechen würde, einen Einfluss der Form des Gesamtknäuels auf das im Knäuel herrschende innere Feld zugrunde legen.

Wesentlich und von allgemeiner Bedeutung dürfte das Ergebnis sein, dass die resultierende optische Anisotropie des Gesamteilchens, ausser durch die Anisotropie der isoliert gedachten statistischen Fadenelemente und deren Orientierung im Knäuel, noch durch die Form des Gesamtknäuels beeinflusst werden kann, und dass dieser letztere Einfluss (Form des Gesamtknäuels) bei einigermassen gedrunken gebauten Knäueln, wie sie bei der nichtdissoziierten Polyacrylsäure vorliegen, sogar für das Vorzeichen entscheidend sein kann.

Zusammenfassung.

Es wird ein Apparat beschrieben, mit welchem die Orientierung und der Betrag der Strömungsdoppelbrechung durch je eine Halbschattenvorrichtung bestimmt werden können. Bei diesem Apparat wird stets nur ein kleiner Teil der zu untersuchenden Flüssigkeit für sehr kurze Zeit einem hohen Strömungsgefälle ausgesetzt, während im Hauptteil der Flüssigkeit nur ein kleines Strömungsgefälle vorherrscht. Der Vorteil des Apparates besteht darin, dass ein hohes Strömungsgefälle zur Anwendung gelangen kann bei nur geringer Störung durch die bei hohem Strömungsgefälle eintretende Erwärmung der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Mit Hilfe dieses Apparates wird die Strömungsdoppelbrechung an Lösungen von Polyacrylsäure in Wasser bei verschiedenen Graden der Neutralisation der Säure durch Alkali und bei verschiedenem Neutralsalzgehalt der Lösungen gemessen. An denselben Lösungen werden Viskositätsmessungen parallel zu den Messungen der Strömungsdoppelbrechung durchgeführt.

Bei der undissoziierten Säure sowie bei grossem Neutralsalzgehalt oder grosser Gesamtkonzentration der teilweise dissoziierten Säure wird eine positive Strömungsdoppelbrechung [grösste Polarisierbarkeit in Richtung der Knäuellängsachse], bei der teilweise neutralisierten verdünnten Säure bei sehr kleinem Neutralsalzgehalt dagegen eine negative Strömungsdoppelbrechung beobachtet.

Der Vorzeichenwechsel ist dadurch zu deuten, dass die Anisotropie des (isoliert gedachten) statistischen Fadenelementes sowohl im sauren als auch im alkalischen Gebiet negativ ist (grösste Polarisierbarkeit senkrecht zur Richtung der Fadenachse des in Lösung befindlichen Fadens), dass aber dem Gesamtknäuel neben einer Eigenanisotropie, welche von der ungleichmässigen Orientierung der (anisotropen) statistischen Fadenelemente herrührt, noch eine posi-

tive Formdoppelbrechung zuzuschreiben ist. Die letztere Formdoppelbrechung des Gesamtknäuels wird durch die Form des Gesamtknäuels und den Unterschied des Brechungsindex des als Gelteilchen zu betrachtenden Gesamtknäuels gegen die umgebende Lösung bedingt. Bei der Lösung der undissoziierten Säure und bei hoher Konzentration der teilweise neutralisierten Säure überwiegt die (stets positive) Formdoppelbrechung des geometrisch anisotropen, relativ stark in sich zusammengeballten Gesamtknäuels, bei der teilweise neutralisierten hochverdünnten und fast salzfreien Lösung dagegen die negative, von der Anisotropie der statistischen Fadenelemente herführende Eigendoppelbrechung.

Bei der Deutung des Betrages der Strömungsdoppelbrechung von Fadenmolekelsuspensionen ist somit die Anisotropie der Polarisierbarkeit der statistischen Fadenelemente, welche ihrerseits aus Formdoppelbrechung und Eigendoppelbrechung zusammengesetzt ist, die ungleichmässige Orientierung der statistischen Fadenelemente im Gesamtknäuel, ausserdem aber noch die geometrische Form des Gesamtknäuels und die durch sie bedingte Formdoppelbrechung des als anisotropes Gelteilchen zu betrachtenden Gesamtknäuels zu berücksichtigen.

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

154. Über Steroide.

117. Mitteilung¹⁾.

Totalsynthese von D-Homo-steroiden.

Totalsynthetische Versuche in der Steroidreihe III

von P. Wieland, H. Ueberwasser, G. Anner und K. Miescher.

(13. VI. 53.)

In der vorangehenden Mitteilung²⁾ ist das früher ausgehend von 1-Methyl-cyclohexan-2,6-dion und Δ^1 -3-Oxo-6-carbäthoxy-hexen in 8 Verfahrensstufen hergestellte $\Delta^{8,14}$ -1,7-Dioxo-8,11-dimethyl-dodecahydro-phenanthren³⁾ (I) vom Smp. 135,5–136,5° mit den Ringen B, C und D der Steroide sterisch verknüpft worden. Im folgenden berichten wir über die Totalsynthese des *d,l*-D-Homo-androstandions (VI) und *d,l*-D-Homo-testandions (VII) ausgehend vom tricyclischen Diketon I. Für die Angliederung des Ringes A an I kam die Umsetzung mit

¹⁾ 116. Mitt., Helv. **36**, 891 (1953).

²⁾ P. Wieland, G. Anner & K. Miescher, Helv. **36**, 646 (1953).

³⁾ P. Wieland, H. Ueberwasser, G. Anner & K. Miescher, Helv. **36**, 376 (1953).