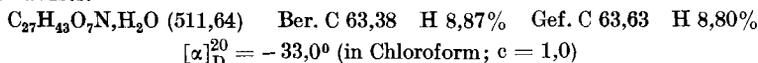


Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge lieferten nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen Rückstand, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser reine Veratrumsäure lieferte; Smp. 180–181°, Misch-Smp. mit authentischer Veratrumsäure ebenso.

5. Alkalische Hydrolyse von Veratroyl-zygadenin mit methanolischer Kalilauge¹⁾. 300 mg Veratroyl-zygadenin wurden in 4 cm³ 15-proz. methanolischer Kalilauge 40 Min. auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erwärmt. Nach dem Erkalten der Lösung und Neutralisieren mit 2-n. Salzsäure destillierte man aus der schwach gelbgefärbten Lösung das Methanol im Vakuum weitgehend ab, fügte 2-n. Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzu und extrahierte wiederholt mit Chloroform. Nach dem Aufarbeiten der Chloroformlösung in üblicher Weise und Abdestillieren des Lösungsmittels erhielten wir einen amorphen Rückstand, aus dem sich nach dem Lösen in 2 cm³ Benzol 120 mg feine Nadeln vom Smp. 161–162° ausschieden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus wenig Essigester schmolz das Pseudo-zygadenin zwischen 167–169°. Es enthält 1 Mol Kristallwasser.



Zusammenfassung.

Es wird die Isolierung und Reindarstellung von Veratroyl-zygadenin aus den Rhizomen von *Veratrum album* beschrieben.

Bei schonender alkalischer Hydrolyse wird das Veratroyl-zygadenin in Zygadenin und Veratrumsäure gespalten, womit gezeigt ist, dass das Zygadenin das genuine Alkamin des Esteralkaloids ist. Beim Erwärmen von Veratroyl-zygadenin mit 15-proz. methanolischer Kalilauge dagegen zerfällt es in Pseudo-zygadenin und Veratrumsäure.

Pharmazeutisch-Chemisches Laboratorium *Sandoz*, Basel.

197. Viskosität und Strömungsdoppelbrechung mässig konzentrierter Lösungen hochmolekularer Stoffe

von A. Peterlin und R. Signer.

(24. VIII. 53.)

Einleitung.

Während die hochverdünnten Lösungen sehr eingehend untersucht wurden und in ihrem viskosen Verhalten befriedigend verstanden werden können (es handelt sich immer um Effekte der einzelnen gelösten Makromolekel, die von seiner Form und den hydrodynamischen und optischen Konstanten des Fadenelementes in der Lösung abhängen), wissen wir sehr wenig von den konzentrierteren Systemen, wo die Wechselwirkung der gelösten Makromolekeln alle anderen Effekte bei weitem überwiegt. Nun sind gerade die mässig konzentrierten Lösungen besonders wichtig für die technische Praxis, wo man es vor-

¹⁾ Diese Spaltung wurde von Herrn Dr. D. Stauffacher ausgeführt.

wiegend mit derartigen Systemen zu tun hat, so dass ein besseres Verständnis derselben sehr erwünscht ist. Andererseits sind bei solchen Lösungen alle Effekte viel grösser und deshalb einfacher der Messung zugänglich. Hätte man eine passende Theorie, so könnte man in vielen Fällen auf die weit schwierigere Messung der hochverdünnten Lösungen verzichten und die nötigen Auskünfte über das interessierende System aus der Untersuchung mässig konzentrierter Lösungen erhalten.

Bei den verdünnten Lösungen ist der Viskositätsanstieg und der Betrag der Doppelbrechung der Konzentration direkt proportional, der Auslöschwinkel dagegen von der Konzentration unabhängig. Es addieren sich die Beiträge der einzelnen gelösten Molekeln zur dissipierten Leistung und zur Doppelbrechung, während die Orientierung der Molekel in der Strömung völlig unabhängig von der gleichzeitigen Anwesenheit der übrigen, genügend weit entfernten gelösten Makromolekeln ist. Mit wachsender Konzentration beginnt die Viskositätszunahme und die Doppelbrechung mehr als proportional anzusteigen, und die Orientierung wird konzentrationsabhängig.

Viskosität.

Geht man in das Gebiet mässig konzentrierter Systeme von den stark verdünnten Lösungen aus, so treten bei der Viskosität neben dem am Anfang allein wichtigen linearen Gliede immer stärker bemerkbare höhere Potenzen der Konzentration c auf, die man nicht gut in ein theoretisches Bild fassen kann. Man hat sich zwar mit ziemlichem Erfolg bemüht¹⁾, das quadratische Glied modellmässig zu deuten, und hat die Schreibweise

$$\eta = \eta_1 (1 + c[\eta] + kc^2[\eta]^2 + \dots) \quad (1)$$

mit η Viskosität der Lösung, η_1 Viskosität des Lösungsmittels und $[\eta]$ Viskositätszahl, vorgeschlagen. Doch ist der *Huggins'sche* Parameter k keine universelle Konstante für lineare Fadenmolekeln, wie das z. B. Messungen an Mischungen gezeigt haben²⁾. Immerhin kann man in vielen Fällen die Darstellung Gl. (1) durch Hinzufügen weiterer genau gleich gebauter Glieder zu der viel benützten Konzentrationsformel³⁾

$$\eta = \eta_1 \left(1 + \frac{[\eta]c}{1 - k[\eta]c} \right) \quad (2)$$

¹⁾ *M. L. Huggins*, Am. Soc. **64**, 2716 (1942).

²⁾ *W. R. Kriegbaum & F. Wall*, J. Polymer Sci. **5**, 505 (1950), haben Mischungen von Kautschuk, Polystyrol, Äthylcellulose und Polyäthylenglykol in Benzol gemessen und dabei gefunden, dass der Koeffizient des gemischten Gliedes c_1c_2 in der Formel für die spezifische Viskosität nicht gleich dem geometrischen Mittel der Koeffizienten bei c_1^2 und c_2^2 ist, wie das bei universeller Natur der Konstante k , d. h. Konstanz ihres Wertes für alle Lösungen von linearen Makromolekeln, der Fall sein müsste.

³⁾ *G. V. Schulz & F. Blaschke*, J. pr. **158**, 130 (1941); *G. V. Schulz & G. Sing*, *ibid.* **161**, 161 (1943).

erweitern, die besonders zur bequemen Extrapolation der Messungen auf unendlich verdünnte Lösungen, d. h. zur Bestimmung der Viskositätszahl gute Dienste leistet. Keine der vielen vorgeschlagenen und in der Regel ähnlich gebauten Formeln ist jedoch bis zu höheren Konzentrationen zu gebrauchen; sie versagen meistens, noch ehe die relative Viskosität bis auf den Wert 10 ansteigt.

Gl. (2) kann man sehr anschaulich deuten, indem man sie zu

$$\eta = \eta_1 + [\eta] c \{ (1-k) \eta_1 + k \eta \} \quad (3)$$

umformt und mit der üblichen Gleichung

$$\eta = \eta_1 + [\eta] c \eta_1 \quad (4)$$

für die Viskositätszunahme hochverdünnter Lösungen vergleicht. Sie stellt die Viskositätszunahme dar, wie sie unabhängige Molekeln der gleichen Art ergeben würden, falls sie sich in einem Medium mit der wirksamen Viskosität

$$\eta^* = (1-k) \eta_1 + k \eta, \quad (5)$$

die zwischen den Werten für die Lösung und das Lösungsmittel liegt, bewegen würden. Durch Einführung von η^* wird das Problem der konzentrierten Lösung auf den Fall der Einzelmolekel in einem homogenen Medium reduziert, die ganze Wechselwirkung äussert sich allein im Ersatz von η_1 durch η^* . Die Gleichung (5) versagt bei höheren Konzentrationen, wie das schon oben bei Gleichung (2) erwähnt wurde.

Strukturviskosität.

Eine weitere Komplikation ergibt sich durch die Abhängigkeit der Viskosität vom Gefälle q . Schon bei mässig konzentrierten Lösungen tritt eine ausgesprochene Strukturviskosität auf, die Viskosität fällt mit wachsendem Gradienten merklich ab. An gewöhnlichen, ungeladenen Fadenmolekeln, z. B. Nitrocellulose ($M = 130\,000$ und $96\,000$), in Aceton ist der Effekt nach *de Wind*¹⁾ proportional dem Konzentrationsquadrat gefunden worden, was die beobachtete Strukturviskosität als Folge der Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln erscheinen lässt. Dementsprechend wächst der Effekt auch sehr stark mit steigender Konzentration.

Besonders charakteristisch ist das Einsetzen der Strukturviskosität. Man kann die experimentell gefundene Gradientenabhängigkeit bei kleinem q als

$$\eta_q = \eta_0 (1 - \alpha q + \dots) \quad (6)$$

ansetzen. Ein weit grösseres Gebiet lässt sich in der Regel durch den Ansatz

$$\eta_q = \eta_0 (1 + a q) / (1 + b q) \quad (7)$$

wiedergeben. Bei kleinem q sind wegen der Reihenentwicklung von Gl. (7)

$$\eta_q = \eta_0 \{ 1 - (b-a) q + b(b-a) q^2 - \dots \} \quad (7a)$$

¹⁾ *G. de Wind*, Dissertation Groningen 1951.

beide Darstellungen identisch. In Fig. 1 ist der Verlauf von η über q für die Nitrocellulose NC2 in Butylacetat, $c = 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, nach Schmidli¹⁾ aufgetragen. Für die Fig. 1 sind folgende Werte der Kon-

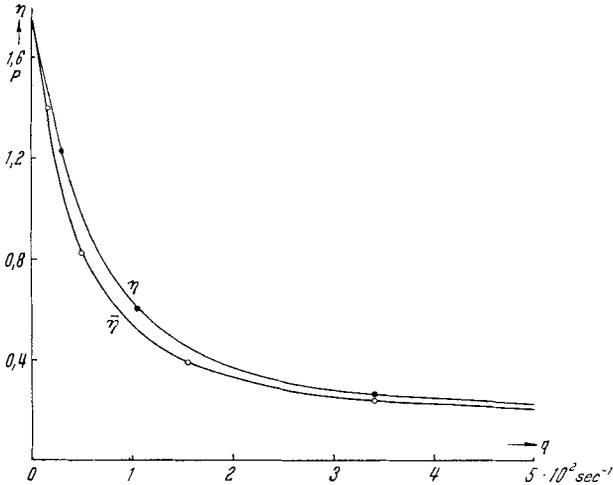


Fig. 1.

Wahre Viskosität η und scheinbare Viskosität $\bar{\eta}$ als Funktion des Gefälles q für die Nitrocellulose NC 2, $c = 20,2 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

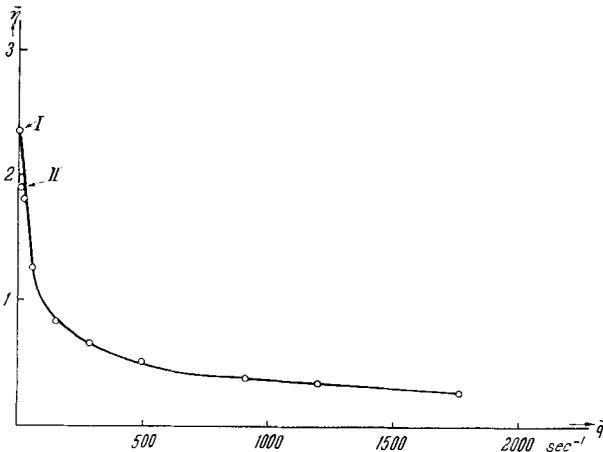


Fig. 2.

Scheinbare Viskosität $\bar{\eta}$ als Funktion des Gefälles \bar{q} für die Nitrocellulose NC 4 von Schmidli. $c = 60 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Punkt I gemessen von Berneis²⁾ im Horizontalviskosimeter bei $\bar{q} = 0,01 \text{ sec}^{-1}$. Punkt II gemessen von Berneis²⁾ im Ostwald-Viskosimeter bei $\bar{q} = 3,8 \text{ sec}^{-1}$. Übrige Punkte gemessen von Schmidli¹⁾.

¹⁾ B. Schmidli, Dissertation E. T. H., Zürich 1952.

²⁾ K. H. Berneis, Dissertation Bern 1952, und R. Signer & K. Berneis, Makromol. Ch. **8**, 268 (1952). Berneis hat die gleichen Polystyrollösungen wie Schmidli gemessen. Seine Messpunkte liegen sehr gut auf den für $q = 0$ nach Gl. (7) extrapolierten Kurven.

stanten gültig: $\eta_0 = 1,8 \text{ P}$; $\bar{a} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$; $\bar{b} = 27 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$. Der lineare Abfall der Viskosität bei $q = 0$, der noch besonders durch die *Berneis'schen* Messungen in dem Horizontalviskosimeter¹⁾ bei extrem kleinem Gefälle (bis hinab zu $0,01 \text{ s}^{-1}$) erhärtet wird (Fig. 2), besagt ziemlich eindeutig, dass der ganze Effekt durch die Wechselwirkung der Molekeln hervorgerufen wird, denn für die einzelne Molekel ergibt sich nach allen Theorien übereinstimmend ein Abfall mit q^2 .

Die Grösse $\alpha = b - a$ misst das Einsetzen der Strukturviskosität. Sie wächst sehr schnell mit wachsender Konzentration. Umgekehrt wird bei verdünnteren Lösungen diese Grösse bald so klein, dass eine messbare Abweichung der Viskosität vom Anfangswert zu fast unerreicht hohen Gradienten verschoben wird. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Verhältnisse für ein von *Schmidli*²⁾ untersuchtes Polystyrol ($[\eta] = 340 \text{ cm}^3/\text{g}$) in Toluol.

Tabelle 1.
Strukturviskosität von Polystyrol in Toluol.

c in $10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	η_0 in P	$\bar{b} - \bar{a}$ in 10^{-3} s	\bar{b}/\bar{a}	η_∞ in P
0,5	0,021	0,014	2,4	0,0087
1,0	0,051	0,047	3,4	0,015
2,0	0,21	0,20	6,7	0,030
3,0	0,57	0,44	9,8	0,058
4,0	1,50	0,95	13	0,117
5,0	3,5	1,94	17	0,21
6,0	6,6	3,1	19	0,35

Bei unbeschränkter Gültigkeit des Ansatzes Gl. (7) kann man auch die Grenzviskosität bei unendlich grossem Gradienten ablesen:

$$\eta_\infty = \eta_0 a/b. \tag{8}$$

Der Quotient b/a , der mit der Konzentration schnell anwächst, gibt gerade die Ausprägtheit der Strukturviskosität wieder:

$$\eta_0/\eta_\infty = b/a. \tag{8a}$$

In Tabelle 1 sind die so berechneten Grenzviskositäten η_∞ und die Quotienten b/a für das erwähnte Polystyrol angegeben. Trägt man die Werte b/a über der Konzentration auf, so ergibt sich eine Gerade (Fig. 3)

$$\eta_0/\eta_\infty = 1 + Ac = 1 + 305 c, \tag{9}$$

aus der man schliessen müsste, dass auch bei unendlicher Verdünnung eine Strukturviskosität vorhanden ist, bzw. dass die Viskositätszahl selber vom Gradienten abhängt. Für sehr verdünnte Lösungen errechnet sich nämlich der Quotient Gl. (9) zu

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_0}{\eta_\infty} = \frac{1 + c[\eta]_0}{1 + c[\eta]_\infty} = 1 + c([\eta]_0 - [\eta]_\infty) + \dots \tag{10}$$

mit

$$A = [\eta]_0 - [\eta]_\infty. \tag{10a}$$

1) Siehe Anm. 2, Seite 1578.

2) *B. Schmidli*, Dissertation E. T. H., Zürich 1952.

Das untersuchte Polystyrol liefert dann wegen $[\eta]_0 = 340 \text{ cm}^3/\text{g}$ den sehr kleinen Grenzwert $[\eta]_\infty = 35 \text{ cm}^3/\text{g}$; man hätte es mit einer ungemein ausgeprägten Strukturviskosität der Einzelmolekel zu tun, die weit über das hinausgeht, was man bei Fadenmolekeln erwarten würde. Selbstverständlich ist die zweifache Extrapolation — erstens der Gültigkeit von Gl. (7) bis zu $q = \infty$ und zweitens der Beziehung Gl. (9) bis zu $c = 0$ — wegen der unvermeidlichen, ziemlich grossen Messfehler nicht besonders sicher, und wir möchten deshalb der Grösse $[\eta]_\infty$ keine besonders grosse Bedeutung beilegen. Insbesondere ist nicht zu vergessen, dass bei unendlicher Verdünnung Gl. (7) aus prinzipiellen Gründen nicht mehr anzuwenden ist.

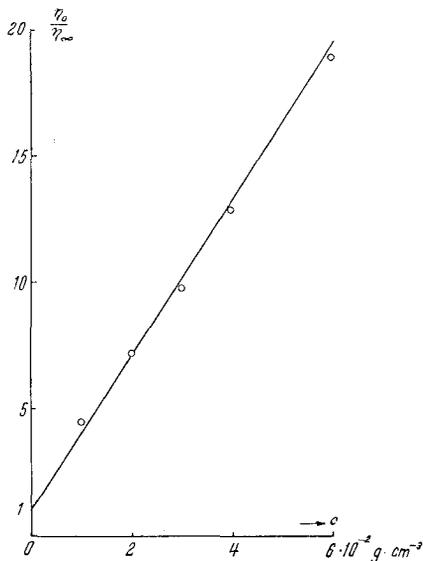


Fig. 3.

η_0/η_∞ als Funktion der Konzentration für das Polystyrol mit $[\eta] = 340 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Auch bei Nitrocellulose NC 2 von Schmidli lässt sich η_0/η_∞ als Funktion der Konzentration in der Form

$$\eta_0/\eta_\infty = A c + B c^2 = 970 c + 6,0 \cdot 10^6 c^2 \quad (11)$$

ausdrücken. Allerdings kann die Interpolationsformel Gl. (11) die Werte bei kleinen Konzentrationen nur sehr schlecht wiedergeben. Weit bessere Ergebnisse erhält man mit einer höheren Potenz im zweiten Summanden. Die beste Anpassung an die Messwerte liefert der Ansatz $\eta_0/\eta_\infty = A \cdot c + B \cdot c^5$ mit $A = 5830$. Das lineare Glied in Gleichung (11) führt in Verbindung mit $[\eta]_0 = 4230 \text{ cm}^3/\text{g}$ zum Grenzwert $[\eta]_\infty = 3260 \text{ cm}^3/\text{g}$. Man hätte also auf indirektem Wege einen Hinweis auf die Existenz der Strukturviskosität in hochverdünnten Lösungen, wo sie nur als ein Effekt der Orientierung und Dehnung der Einzelmolekel in der Strömung gedeutet werden kann. Aus der Grösse des Koeffizienten $\alpha = b - a$ beim Polystyrol hat man zu schliessen, dass zur messbaren Erfassung des Effektes in hochverdünnten Lösungen das Gefälle bis an $3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ansteigen müsste. Bei $\eta_{\text{rel}} = 1,060$ hätte man dann einen auch bei mässiger Messgenauigkeit leicht festzustellenden Abfall auf 1,052.

In fast allen experimentellen Arbeiten und so auch bei Schmidli wird eigentlich nicht die wahre Viskosität als Funktion des Gefälles, sondern die nahe verwandte Grösse, die scheinbare Viskosität

$$\bar{\eta} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 l Q} \quad (12)$$

mit r Radius, l Länge der Kapillare, Δp dem treibenden Druckunterschied, Q sekundlicher Durchflussmenge, in Abhängigkeit vom mittleren Gradienten

$$q = \frac{8 Q}{3 \pi r^3} \quad (13)$$

angegeben. Beide Grössen sind aus den Messwerten so berechnet, als ob das System wie eine *Newton'sche* Flüssigkeit strömen würde. Auch in Fig. 1 wurde $\bar{\eta}$ über \bar{q} aufgetragen. Das gleiche gilt für die Werte in Tab. 1. Der Fehler ist in der Regel nicht besonders gross, wie das aus Fig. 1 zu entnehmen ist, wo auch η als Funktion von q eingetragen wurde. Doch kann der Unterschied zwischen $\eta(q)$ und $\bar{\eta}(\bar{q})$ hie und da ziemlich störend werden. Die Umrechnung auf die wahre Viskosität kann nach der bekannten von *Herzog & Weissenberg*¹⁾ angegebenen Formel

$$\frac{1}{\eta} = \frac{q}{\tau} = \frac{3}{4} \frac{Q'}{\tau_m} + \frac{1}{4} \frac{dQ'}{d\tau_m} \quad (14)$$

mit dem reduzierten Gradienten

$$Q' = \frac{4}{\pi} \frac{Q}{r^3} = \frac{3}{2} \bar{q} \quad (14a)$$

und der maximalen Schubspannung

$$\tau_m = \frac{r \Delta p}{2l} = \frac{3}{2} \bar{\eta} \bar{q} = \eta q \quad (14b)$$

ausgeführt werden. Man hat daraus für die wahre Fluidität

$$\frac{1}{\eta} = \frac{3}{4} \frac{1}{\bar{\eta}} + \frac{1}{4} \frac{d\bar{q}}{d(\bar{\eta}\bar{q})} = \frac{4\bar{\eta} + 3\bar{q} \cdot d\bar{\eta}/d\bar{q}}{4\bar{\eta}(\bar{\eta} + \bar{q} d\bar{\eta}/d\bar{q})}, \quad (15)$$

bzw. für die wahre Viskosität

$$\eta = \bar{\eta} \frac{1 + d \log \bar{\eta}/d \log \bar{q}}{1 + (3/4) d \log \bar{\eta}/d \log \bar{q}}, \quad (15a)$$

wobei allerdings für den Gradienten q , zu dem der errechnete Wert η gehört,

$$q = \frac{3}{2} \bar{q} \frac{\bar{\eta}}{\eta} \quad (16)$$

zu setzen ist. Man erhält auf diese Weise eine Verschiebung der Viskositätskurve, die bei den von *Schmidli* untersuchten Systemen bis zu 10% betragen kann (Fig. 1). Die wahren Werte liegen ausnahmslos höher als die scheinbaren, nur die Anfangswerte $\eta_0 = \bar{\eta}_0$ und die Grenzviskositäten $\eta_\infty = \bar{\eta}_\infty$ stimmen überein. Damit bleiben auch die Werte b/a und η_∞ in Tabelle 1 unberührt von der Umrechnung, doch nicht die Koeffizienten a und b selbst und ihre Differenz $b-a$. Angesichts der ziemlich grossen Messfehler, die in der Regel kaum ganz zu vermeiden sind, und der relativ kleinen Unterschiede zwischen den Kurven η , q und $\bar{\eta}$, \bar{q} können beide durch Ausdrücke von der Form der Gl. (7) mit passend gewählten Konstanten a , b und \bar{a} , \bar{b} wieder-

¹⁾ *R.O. Herzog & K. Weissenberg*, Koll. Z. **46**, 277 (1928). Vgl. dazu auch *W. Philippoff*, Koll. Z. **75**, 142 (1936), und sein Buch „Viskosität der Kolloide“, Dresden-Leipzig, 1942.

gegeben werden. Eine Umrechnung des derartigen analytischen Ansatzes für $\bar{\eta}$, \bar{q} in den entsprechenden für η , q unter Berücksichtigung der Beziehungen Gl. (15a) und (16) ist jedoch zu umständlich und lohnt meistens die grosse Rechenarbeit nicht.

Strömungsdoppelbrechung.

Noch verwickelter liegen die Dinge bei der Strömungsdoppelbrechung wegen der ausgesprochenen Abhängigkeit des Effektes vom Gefälle und vom Grad der Starrheit der Molekel. Bei stark verdünnten Lösungen, wo man jede Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln vernachlässigen kann, hat man für den Betrag der Doppelbrechung¹⁾

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{4\pi}{5} \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \frac{N}{M} (\alpha_1 - \alpha_2) c \cdot f(x), \quad (17)$$

und die Auslöschrichtung

$$z = g(x) \quad (18)$$

mit der charakteristischen Variablen

$$x = \frac{\bar{h}^2 \cdot q}{6D}. \quad (19)$$

\bar{h}^2 ist das mittlere Abstandsquadrat der Molekelendpunkte; D ist die Translationsdiffusionskonstante der Endpunkte, $N = 6,02 \cdot 10^{23}$; f und g sind Orientierungsfunktionen, deren genaue Form noch von der Starrheit der Molekel abhängt. Für ganz weiche Molekeln hat man

$$f(x) = x \sqrt{1+x^2} \quad (20)$$

$$g(x) = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{1}{x}. \quad (20a)$$

Für ganz starre Molekeln²⁾ aber wird f eine langsamer als linear wachsende Funktion, die ausgeprägte Sättigung zeigt, während g zunächst dreimal schneller als bei weichen Molekeln abfällt. Bei sehr vielen Systemen, z. B. Nitrocellulose in Butylacetat, wird $f(x)$ gleich x , die Doppelbrechung also proportional dem Gefälle in einem sehr ausgedehnten Gebiet.

Die enge Verbundenheit der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität ersieht man, wenn man die Beziehung³⁾ zwischen der Viskositätszahl $[\eta]$ und der Diffusionskonstanten

$$[\eta] = \frac{RT}{M} \frac{\bar{h}^2}{6\eta_1 D} \quad (21)$$

¹⁾ *W. Kuhn & H. Kuhn*, *Helv.* **26**, 1394 (1943); *J. J. Hermans*, *Physica* **10**, 777 (1942).

²⁾ *W. Kuhn & H. Kuhn*, *Helv.* **28**, 1533 (1945); **29**, 71, 609, 830 (1946); *J. Colloid Sci.* **3**, 11 (1948).

³⁾ Man hat nämlich für das einfache Knäuelmodell¹⁾.

$$[\eta] = \frac{NA}{24M_{gr}} \cdot \bar{h}^2$$

mit A als effektivem Reibungswiderstandskoeffizienten der Grundmolekel M_{gr} , und für die Translationsdiffusionskonstante der Fadenendpunkte

$$D = \frac{kT}{\eta_1 A P/4} = \frac{4kT M_{gr}}{\eta_1 A M}$$

mit $P = M/M_{gr}$, woraus sich die Beziehung Gl. (21) ergibt.

mit R = absoluter Gaskonstante, T = absolute Temperatur, in die Variable x einführt. Man bekommt

$$x = \frac{M}{RT} [\eta] \eta_1 q \quad (22)$$

und daraus für die Doppelbrechung bei kleinem Gefälle, unabhängig von der Molekelstarrheit

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{4\pi}{5} \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT} [\eta] \eta_1 c q \quad (23)$$

mit $k = R/N$ und die Auslöschrichtung

$$\chi = \left. \begin{aligned} \frac{\pi}{4} - \frac{M}{2RT} [\eta] \eta_1 q \dots \text{weiche Molekel} \\ \frac{\pi}{4} - \frac{3M}{2RT} [\eta] \eta_1 q \dots \text{starre Molekel.} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Man berechnet aus Gl. (23) und (24) die beiden charakteristischen Konstanten des untersuchten Systems Polymer-Lösungsmittel, die spezifische *Maxwell'sche* Konstante

$$M_{sp} = \lim \frac{\Delta n}{n c \eta_1 q} = \frac{4\pi}{5} \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT} [\eta], \quad (25)$$

die uns bei bekanntem $[\eta]$ die optische Anisotropie des statistischen Fadenelementes liefert, und die Orientierungszahl

$$[\omega] = \lim \left. \begin{aligned} \frac{\pi/4 - \chi}{\eta_1 \cdot q} &= \frac{M}{2RT} [\eta] \dots \text{weiche Molekel,} \\ &= \frac{3M}{2RT} [\eta] \dots \text{starre Molekel,} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

die je nach dem Wert des zwischen 1 und 3 liegenden Faktors im Zähler Aufschluss über die Starrheit der Molekel gibt. Die angegebenen Formeln gelten sowohl für den frei durchspülten Knäuel wie auch für den Knäuel mit beliebiger Immobilisierung des Lösungsmittels¹⁾. Dabei ändert sich zwar D und $[\eta]$, doch nicht die Form der Funktion f und g und insbesondere nicht das Verhältnis zwischen $[\eta]$ und D , M_{sp} , $[\omega]$.

Im gleichen Konzentrationsbereich, in welchem die spezifische Viskosität mehr als linear mit c anzusteigen beginnt, tritt auch ein merklich überproportionales Anwachsen der Doppelbrechung mit c und eine Abhängigkeit der Orientierung von c auf. Die Molekeln werden um so stärker orientiert, je grösser die Konzentration. Das gilt für alle bisher untersuchten Systeme mit der einzigen Ausnahme von Polyvinylchlorid in Cyclohexanon, für welches *Arlman*, *Boog & Coumon*²⁾ eine um so geringere Orientierung gefunden haben, je konzentrierter die Lösung war. Wir wollen im folgenden von diesem Falle,

¹⁾ Vgl. dazu z. B. *A. Peterlin*, Int. Coll. „Les grosses molécules en solution“, Paris 1948, S. 70; Diss. Acad. Ljubljana [3A] I, 39 (1950), ferner das Kap. XII, S. 599/600 in *Stuart*, Physik der Hochpolymeren, Bd. II, Heidelberg 1953.

²⁾ *E. J. Arlman*, *W. Boog & D. J. Coumon*, *J. Polymer Sci.* (im Druck).

der wahrscheinlich auf starke Assoziation bzw. Gestaltänderung des Einzelmolekels bei Erhöhung der Konzentration zurückzuführen ist, absehen.

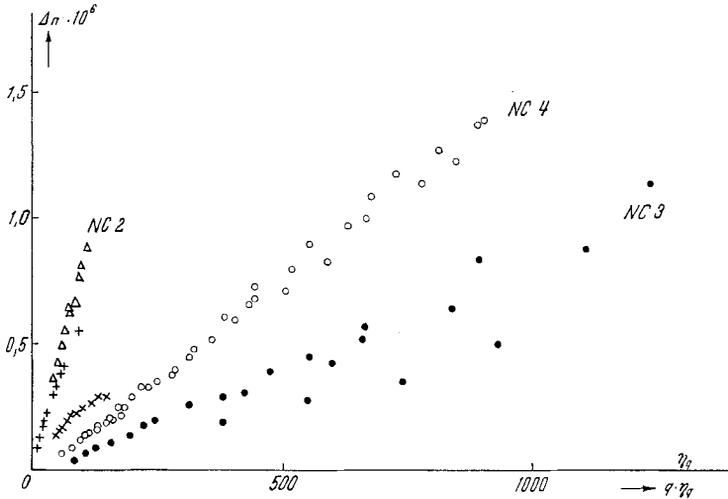


Fig. 4.

Strömungsdoppelbrechung Δn verschiedener Nitrocellulosen als Funktion der Scherspannung nach Schmidli.

NC 2	x	$c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$
	+	$c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$
	Δ	$c = 10 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$
NC 4	o	$c = 20, 40, 60, 80 \text{ und } 100 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$
NC 3	●	$c = 100, 200, 300, 350, 400 \text{ und } 500 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$

Das Auftreten von $[\eta]$ in den Gl. (23) und (24) zeigt den engen Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Strömungsdoppelbrechung. In beiden Fällen handelt es sich um die Bewegung der geknäuelten kettenartigen Makromolekel in der laminaren Strömung, wo sie durch die ungleichmässige Drehung orientiert und durch die Scherspannungen gedehnt bzw. gestaucht wird. Es liegt auf der Hand, auch bei der Doppelbrechung nicht die Viskosität des reinen Lösungsmittels, sondern die der Lösung bzw. eine passende Kombination von beiden als wirksame Viskosität des Mediums einzuführen, in dem sich die gelöste Molekel bewegt, wie das mit einigem Erfolg bei der Deutung der Viskosität mässig konzentrierter Lösungen versucht wurde. Um die Strukturviskosität zu berücksichtigen, hätte man überall die dem jeweiligen q entsprechende Viskosität η_q zu nehmen. Doch stellt sich heraus, dass man mit keiner festen Kombination von η_1 und η_q eine befriedigende Wiedergabe der Messwerte erzielen kann. Trägt man insbesondere die Doppelbrechung (Fig. 4) und den Auslöschwinkel (Fig. 5) für verschiedene Konzentrationen über die Schubspannung

$\tau = \eta_1 \cdot \dot{\gamma}$ auf¹⁾, so hat man bei der ersteren, die niedrigsten Konzentrationen ausgenommen, keine Proportionalität zu c mehr, und die Kurven überdecken sich bald, was besagen würde, dass bei festgehaltener Schubspannung der Beitrag der Einzelmolekel zur Doppelbrechung etwa wie $1/c$ abnimmt. Auch die Kurven für die Auslöschrichtung werden bei dieser Auftragungsart nicht zur Deckung gebracht, sie liegen vielmehr um so tiefer, je grösser die Konzentration, was wiederum auf eine um so schlechtere Orientierung schliessen lässt, je konzentrierter die Lösung.

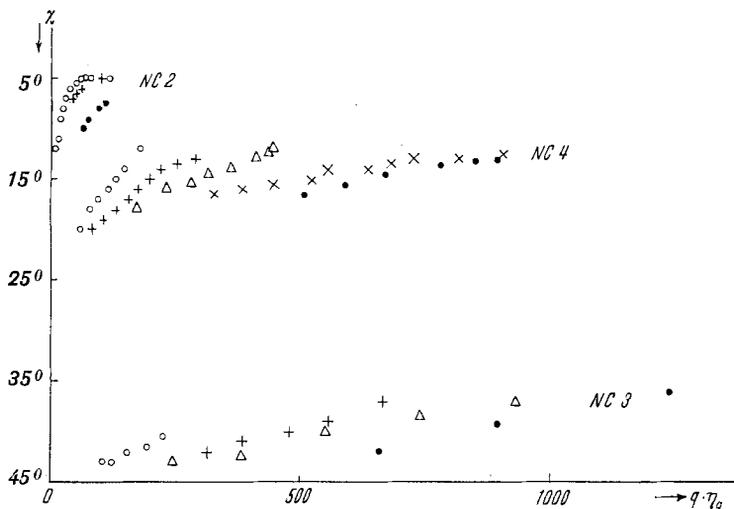


Fig. 5.

Auslöschwinkel χ für die Nitrozellulosen nach Schmidli als Funktion der Scherspannung.

- | | | | | |
|------|---|--|------|---|
| NC 2 | o | $c = 3 \text{ und } 5 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ | | |
| | + | $c = 10 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ | | |
| | ● | $c = 20 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ | | |
| NC 4 | o | $c = 20 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ | NC 3 | o |
| | + | $c = 40 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ | | + |
| | △ | $c = 60 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ | | △ |
| | x | $c = 80 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ | | ● |
| | ● | $c = 100 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ | | |

Halbempirische Theorie der Strömungsdoppelbrechung.

Die eben ausgeführte Analyse zeigt, dass man das Verhalten der gelösten Fadenmolekel in der laminaren Strömung nicht in der Weise deuten kann, dass man als wirksame Viskosität des Mediums eine feste, von der Konzentration unabhängige Kombination von η_1 und η einsetzt, obwohl sich diese Vorstellung bei sehr kleinen Konzentrationen gut bewährt. Aus diesem Versagen ist entweder zu folgern, dass die wirksame Viskosität eine kompliziertere Funktion der Konzentra-

¹⁾ B. Schmidli, Dissertation E.T.H., Zürich 1952.

tion ist, oder es muss der ganze Mechanismus der Wechselwirkung viel genauer berücksichtigt werden, um das Verhalten konzentrierterer Lösungen zu verstehen. Im letzteren Falle ist daran zu denken, dass wegen der immer häufigeren Berührung benachbarter Molekeln und ihrer teilweisen Durchdringung die statistische Form derselben verändert und ihre Beweglichkeit wesentlich eingeschränkt wird. Bei ganz hohen Konzentrationen, oberhalb von $c = 20\%$, scheint dieser Sachverhalt so entscheidend zu sein, dass man derartige Lösungen in der gleichen Weise wie reine Schmelzen behandeln kann und muss¹⁾. Das Fließen wird durch den Platzwechsel von ziemlich kurzen Abschnitten der Fadenmolekeln bewirkt²⁾. Unterhalb der oben angeführten Grenze scheint jedoch dieser Mechanismus immer mehr in den Hintergrund zu treten, um bei den extrem verdünnten Lösungen ganz zu verschwinden.

Man hat also das Verhalten hochmolekularer Lösungen durch zwei Mechanismen zu beschreiben. Bei hohen Konzentrationen sind es die Platzwechsel der Kettenabschnitte, bei sehr niedrigen Konzentrationen das hydrodynamische Verhalten der ganzen Molekel im reinen Lösungsmittel. Von beiden Seiten kann man in das dazwischenliegende Gebiet der mässig konzentrierten Lösungen vordringen. Geht man von dem gut verstandenen Falle unendlicher Verdünnung aus, so kann man es versuchen, die Wechselwirkung der gelösten Makromolekeln durch passende Wahl der wirksamen Viskosität zu berücksichtigen. Dabei hat man natürlich damit zu rechnen, dass die Form der gelösten Fadenmolekel durch die gleichzeitige Anwesenheit der Fadenelemente benachbarter Makromolekeln geändert werden kann. Diese Änderungen werden höchstwahrscheinlich in der ruhenden Flüssigkeit verschieden von denen in der Strömung, wo die Verschlingungen benachbarter Fadenmolekeln, die mit unterschiedlicher Geschwindigkeit strömen, eine zusätzliche mechanische Beanspruchung mit der entsprechenden Verformung bewirken müssen. Dieser Effekt wird um so ausgeprägter, je höher die Konzentration.

Wir wollen es im folgenden versuchen, den Fall der mässig konzentrierten Lösungen von diesem Standpunkte aus etwas genauer zu betrachten, und nachsehen, mit welcher Vorstellung über die wirksame Viskosität η^* und über die Formänderungen der Molekel man die Messergebnisse einigermaßen wiedergeben kann. Der natürlichste Weg wäre, die Bewegung wenigstens zweier benachbarter Makromolekeln hydrodynamisch zu erfassen und daraus den Betrag der Störungen zu

¹⁾ *P. J. Flory*, *Am. Soc.* **62**, 1057 (1940); *J. Phys. Chem.* **46**, 870 (1942), findet die gleichen Gesetzmässigkeiten für die Viskosität reiner Schmelzen des Polydekamethylglykoladipates wie für dessen Lösungen in Diäthylsuccinat bis herab zu einer Konzentration von ungefähr 20%.

²⁾ *H. Eyring*, *J. chem. Physics* **4**, 283 (1936); *S. G. Glasstone, K. J. Laidler & H. Eyring*, *Theory of Rate Processes*, New York 1941.

berechnen. Ein derartiger Versuch ist von *Eirich & Riseman*¹⁾ unternommen worden, doch ist er wegen der schnell nawachsenden mathematischen Schwierigkeiten zwangsläufig auf ziemlich kleine Konzentrationen beschränkt. Es ist ihnen auch tatsächlich nur die Berechnung des Koeffizienten bei c^2 in Gl. (1) in ziemlicher Übereinstimmung mit der Erfahrung gelungen.

Nun hat *Peterlin*²⁾ folgende halbempirische Theorie vorgeschlagen. Da die Abweichungen von der Linearität bei der Viskosität und der Strömungsdoppelbrechung in hochpolymeren Lösungen schon bei so geringen Konzentrationen auftreten, wo die Lösungen noch praktisch leer sind, die gelösten Makromolekeln fast nur von Molekeln des Lösungsmittels umgeben sind und auch das Durcheinandergreifen der einzelnen Knäuel noch gar nicht besonders stark ist, so kann man zunächst annehmen, dass die Form der gelösten Makromolekel in solchen Lösungen noch ziemlich unabhängig von der Konzentration sein wird. Unter dieser Voraussetzung kann man die wirksame Viskosität durch die zur Gl. (4) analog gebaute Formel

$$\eta = \eta_1 + c[\eta] \eta^* \quad (27)$$

definieren. Man erhält

$$\eta^* = \frac{\eta - \eta_1}{c[\eta]} \quad (28)$$

Das ist eine recht willkürliche, ganz formale Definition. Doch hat man im folgenden eigentlich nur das Produkt

$$[\eta] \eta^* = \frac{\eta - \eta_1}{c} \quad (29)$$

nötig und kann deshalb sogar die Annahme der von der Konzentration unabhängigen Form der gelösten Molekel fallen lassen. Die ganze Theorie baut sich also auf dem Gedanken auf, dass für die Viskosität und die Strömungsdoppelbrechung die gleichen Bewegungsgesetze gelten, und dass man wegen der ziemlich gesicherten Individualität der einzelnen Makromolekel in der Lösung berechtigt ist, die hydrodynamischen Konstanten desselben aus der Viskosität zu entnehmen und sie bei der Berechnung der Strömungsdoppelbrechung einzusetzen.

Ersetzt man nun in den Gl. (17), (18) und (22) das Produkt $[\eta] \eta_1$ durch den Ausdruck Gl. (29), so erhält man für die Doppelbrechung

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{4\pi}{5} \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \frac{N}{M} (\alpha_1 - \alpha_2) c \cdot f \left(\frac{M}{RT} \cdot \frac{\eta - \eta_1}{c} q \right) \quad (30)$$

und für den Auslöschwinkel

$$\chi = g \left(\frac{M}{RT} \cdot \frac{\eta - \eta_1}{c} \cdot q \right), \quad (30a)$$

die sich für kleine Werte des Arguments zu

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{4\pi}{5} \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT} \cdot (\eta - \eta_1) q \quad (31)$$

¹⁾ *F. Eirich & J. Riseman*, *J. Polymer Sci.* **4**, 417 (1949).

²⁾ *A. Peterlin*, *Bl. Acad. yougosl.* **1**, 39 (1953).

und

$$\left. \begin{aligned} z &= \frac{\pi}{4} - \frac{M}{2RT} \cdot \frac{\eta - \eta_l}{c} \cdot q \cdots \text{weiche Molekel,} \\ &\frac{\pi}{4} - \frac{3M}{2RT} \cdot \frac{\eta - \eta_l}{c} \cdot q \cdots \text{starre Molekel,} \end{aligned} \right\} \quad (31a)$$

reduzieren.

Trägt man also $\Delta n/n$ über $(\eta - \eta_l)q$ auf, so sollte man Kurven erhalten, die in ihrem linearen Anfangsstück für alle Konzentrationen miteinander übereinstimmen. Insbesondere müssen die Kurven mit der für unendlich verdünnte Lösungen zur Deckung kommen. Das besagt andererseits, dass man aus den Messungen von ziemlich konzentrierten Lösungen die charakteristische Konstante der einzelnen gelösten Makromolekel, die spezifische *Maxwell'sche* Konstante als

$$M_{sp} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{[\eta] \cdot \Delta n}{n(\eta - \eta_l)q} = \frac{4\pi}{5} \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT} [\eta] \quad (32)$$

bestimmen kann. Allerdings hat man dabei nicht nur die Doppelbrechung, sondern auch die Strukturviskosität bei den gleichen Gradienten zu messen, und es muss aus Messungen der Viskosität bei genügender Verdünnung die Viskositätszahl bekannt sein. Nun hat man M_{sp} eigentlich nur für die Bestimmung der optischen Anisotropie der Molekel bzw. ihrer statistischen Fadenelemente nötig. Diese erhält man jedoch viel einfacher direkt aus der Anfangsneigung der Doppelbrechungskurve als

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{5}{4\pi} \left(\frac{3n}{n^2 + 2} \right)^2 \cdot \frac{M_{sp}}{[\eta]} kT = \frac{5kT}{4\pi} \left(\frac{3n}{n^2 + 2} \right)^2 \cdot \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{n(\eta - \eta_l)q}, \quad (33)$$

welche Beziehung unmittelbar aus Gl. (32) abzulesen ist. Die so gewonnenen Werte sind in der Tabelle 2 für die von *Schmidli*¹⁾ untersuchten Systeme angegeben. Die Werte für Polystyrol und Trolital stimmen praktisch vollkommen überein. Bei den drei Nitrocellulosen äussert sich in den verschiedenen $\alpha_1 - \alpha_2$ -Werten der etwas verschiedene Nitrierungsgrad. NC 2 hat 13,7% Stickstoff, NC 3 12,4% und NC 4 12,5%. Da die Doppelbrechung von Cellulosefasern stark positiv ist, bei zunehmender Nitrierung nahezu linear abnimmt, beim Stickstoffgehalt von 12% Null und bei höheren Stickstoffgehalten negativ wird, ist der Gang in den $\alpha_1 - \alpha_2$ -Werten der drei Produkte leicht verständlich.

Wenn dann die Abweichungen vom linearen Verlauf merklich werden, so gehen die Kurven für die verschiedenen Konzentrationen auseinander. Man muss auf Gl. (30) zurückgehen und die durch die Konzentration dividierte Doppelbrechung über $(\eta - \eta_l)q/c$ auftragen. Auch dann können die Kurven nur in dem Falle übereinstimmen, dass die Starrheit der Molekel von der Konzentration unabhängig ist.

¹⁾ B. Schmidli, Dissertation E. T. H., Zürich 1952.

Letzteres ist recht unwahrscheinlich, da sie mit wachsender Viskosität des Einbettungsmittels, hier also mit wachsender wirksamer Viskosität rasch abfallen müsste. Nur bei ganz weichen Molekeln spielt dieser Effekt keine Rolle mehr, und man sollte bei ihnen unabhängig von der Konzentration einen Verlauf nach Gl. (20) erwarten.

Tabelle 2.

Strömungsdoppelbrechung von Nitrocellulosen und Polystyrolen.

	$[\eta]$ in cm^3g^{-1}	M in 10^3	M_{sp} in 10^7	$\alpha_1 - \alpha_2$ in 10^{23}	$[\omega]$ in 10^3	$[\omega]/[\eta]$ in 10^6	$M/2RT$ in 10^6	β
Nitrocellulose NC3	290 ¹⁾	60 ²⁾	1,6	1,01 ³⁾	1,27	4,3	1,23	3,5
NC4	1460 ¹⁾	300 ²⁾	16	1,95	38	26	6,2	4,3
NC2	4230 ¹⁾	800 ²⁾	270	11,4	255	60	16,4	3,7
Trolitul	104	170 ⁴⁾	0,79	1,37	2,6 ⁵⁾	25 ⁵⁾	4,1	6,1 ⁵⁾
Polystyrol.	340	580 ⁴⁾	2,7	1,43	9,5	28	14	1,9

Die Auslöschrichtung χ hat man über $(\eta - \eta_1)q/c$ aufzutragen. Bei unveränderter Starrheit der gelösten Makromolekeln müssten dann die Kurven für alle Konzentrationen, inbegriffen die für unendliche Verdünnung, übereinstimmen. Aus der Anfangsneigung liest man die Orientierungszahl

$$[\omega] = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\pi/4 - \chi}{(\eta - \eta_1)q} [\eta]c = \left. \begin{aligned} &= \frac{M}{2RT} [\eta] \cdots \text{weiche Molekel,} \\ &= \frac{3M}{2RT} [\eta] \cdots \text{starre Molekel} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

ab. Da, wie schon oben erwähnt, die Starrheit mit wachsender wirksamer Viskosität abnehmen sollte, ist zu erwarten, dass die Kurven mit steigender Konzentration immer flacher verlaufen werden. Nur bei ganz weichen Molekeln mit der kleinsten Steigung schon in extrem verdünnter Lösung müssten die Orientierungskurven für alle Konzentrationen übereinstimmen, genau wie das mit dem Betrage der Doppelbrechung der Fall ist.

¹⁾ Umgerechnet aus den Experimenten in Aceton nach der Beziehung: $[\eta]$ in Butylacetat = 1,27 mal $[\eta]$ in Aceton.

²⁾ Die Molekulargewichte sind bei Schmidli, l. c. ⁶⁾, nach dem Staudinger'schen Gesetz berechnet worden.

³⁾ Nach W. Kuhn & H. Kuhn, l. c. (Anm. 2, S. 1582), hätte man in Gl. (23), (25), (30), (31), (32) und (33) den Faktor 5 durch 7 zu ersetzen, was die $(\alpha_1 - \alpha_2)$ -Werte der Tabelle um 40% erhöhen würde.

⁴⁾ Die Molekulargewichte sind nach der Formel $[\eta] = 8,7 \cdot 10^{-4} M^{0,97}$ von J. Hengstenberg & G. V. Schulz, Makromol. Ch. **2**, 5 (1948), berechnet worden.

⁵⁾ Die niedrigste Konzentration dagegen liefert für $[\omega]$ den Wert $0,64 \cdot 10^{-3}$, woraus $[\omega]/[\eta] = 6,1 \cdot 10^{-6}$ und $\beta = 1,5$ folgen. Es ist aber zu berücksichtigen, dass die Messfehler der χ -Werte 1 bis 2° ausmachen, somit die Punkte der Fig. 13 auch wie bei den übrigen Substanzen auf einer Geraden liegen können.

⁶⁾ B. Schmidli, Dissertation E. T. H., Zürich 1952.

Noch einfacher der Messung zugänglich und dabei sogar charakteristischer für die gelöste Molekel ist der Quotient

$$\left. \begin{aligned} \frac{[\omega]}{[\eta]} &= \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\pi/4 - \chi}{(\eta - \eta_1) q} \cdot c = \frac{M}{2 RT} \dots \text{weiche Molekel,} \\ & \frac{3 M}{2 RT} \dots \text{starre Molekel,} \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

für den man die Viskositätszahl nicht nötig hat. Der Wert des zwischen 1 und 3 liegenden Faktors β gibt uns die Starrheit und insbesondere ihre Abhängigkeit von der Konzentration. Vgl. dazu die Angaben in Tabelle 2, die für fast alle Systeme zu grosse Werte für β ergeben¹⁾. Hier spielt eine wesentliche Rolle die Polymolekularität, die diesen Faktor ganz beträchtlich in die Höhe treiben kann. Da nun bei wachsendem Molekulargewicht die Starrheit ungefähr wie $1/M$ abnimmt, hat man bei den Nitrocellulosen den Eindruck, dass hier entweder die Polymolekularität oder die spezifische Starrheit mit M zunimmt. Die zweite Alternative würde auch der starken Zunahme des optischen Faktors mit M entsprechen. Bei den Polystyrolen müsste dagegen das technische Produkt (Trolitul) eine ganz grosse Polymolekularität aufweisen, da aus dem Verlauf der Doppelbrechung auf eine ähnliche Starrheit beider Produkte zu schliessen ist.

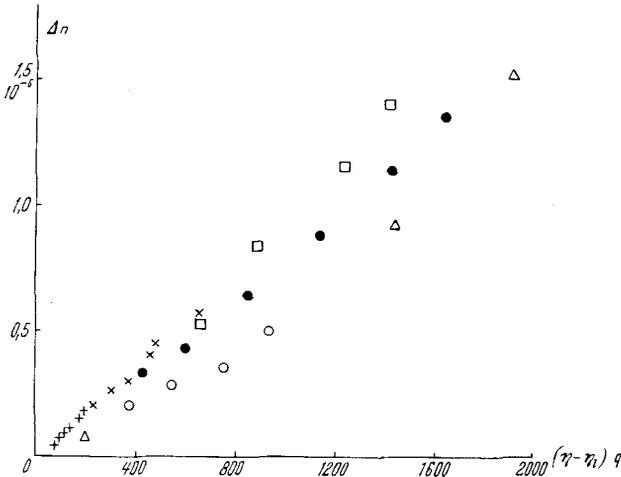


Fig. 6.

Strömungsdoppelbrechung der Nitrocellulose NC 3 über $(\eta - \eta_1) \cdot q$ aufgetragen.

+	$c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	●	$c = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
×	$c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	□	$c = 4 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
o	$c = 3 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Δ	$c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

¹⁾ Nach W. Kuhn & H. Kuhn, l. c. (Ann. 2, S. 1582), wäre in Gl. (24), (26), (31a), (32) und (35) noch rechts ein Faktor 1,1 hinzuzufügen, was die Ergebnisse in der Tabelle 2 nur unwesentlich ändern würde.

Man erhält also ohne Messungen an unendlich verdünnten Lösungen die optische Anisotropie der gelösten Makromolekel (Gl. (33)), allerdings bei bekanntem Molekulargewicht, ferner eine Aussage über die Starrheit desselben und ihre eventuelle Veränderung mit der Konzentration (Gl. (35)). Die Tatsache, dass man dazu nur die viel leichter zugänglichen und grössere Effekte zeigenden mässig konzentrierten Lösungen nötig hat, erleichtert ganz wesentlich die Untersuchung und lässt die Hoffnung aufkommen, die Strömungsdoppelbrechung in einem weit grösseren Umfange als bisher zur Erforschung der Eigenschaften der gelösten Makromolekeln heranzuziehen. Es wird die Doppelbrechung viel grösser, sie wächst ja mehr als proportional mit der Konzentration, und man kann bei wesentlich breiteren Spalten messen, da wegen der stark erhöhten Viskosität von mässig konzentrierten Lösungen das Einsetzen der Turbulenz zu so hohen Gradienten hinausgeschoben wird, dass man eher in der ungleichmässigen Erwärmung bei der Strömung und der damit verbundenen fächerförmigen Verbreitung des durchtretenden Lichtbündels die Grenze der Messmöglichkeiten zu suchen hat.

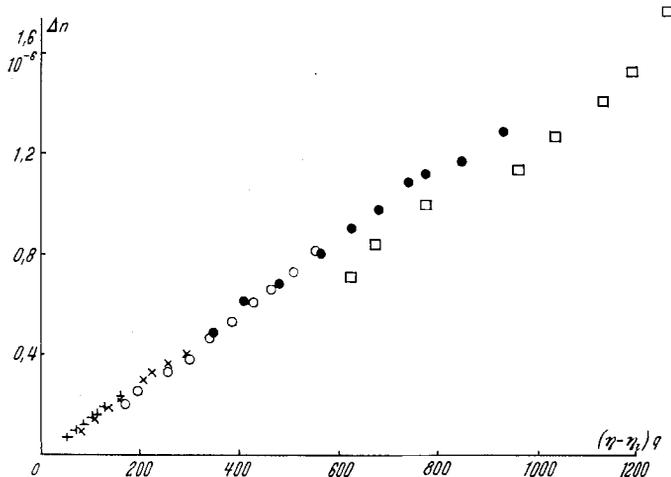


Fig. 7.

Strömungsdoppelbrechung der Nitrocellulose NC 4 über $(\eta - \eta_1) \cdot q$ aufgetragen.

- | | | | |
|---|---|---|--|
| + | $c = 20 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | ● | $c = 80 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| x | $c = 40 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | □ | $c = 100 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| o | $c = 60 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | | |

Nimmt man nun die im *Signer*'schen Laboratorium von *Schmidli*¹⁾ gemessenen Nitrocellulosen in Butylacetat (Fig. 6–9) sowie Polystyrol und Trolitol in Toluol (Fig. 10–13) und trägt sie in der oben angegebenen Weise auf, d. h. die Doppelbrechung über $(\eta - \eta_1)q$ und den Winkel über $(\eta - \eta_1)q/c$, so erhält man in beiden Fällen Kurven, die

¹⁾ B. Schmidli, Dissertation E.T.H., Zürich 1952.

angesichts der nicht kleinen Messfehler praktisch vollkommen den theoretischen Erwartungen entsprechen. Die Kurven stimmen in ihrem geraden Anfangsteil völlig überein und gehen erst dort auseinander, wo der lineare Bereich aufhört. Die Auslöschrichtung ist dagegen bei dieser Auftragung fast ganz unabhängig von der Konzentration. Die Streuung der einzelnen Messpunkte ist ziemlich gross, gewiss grösser

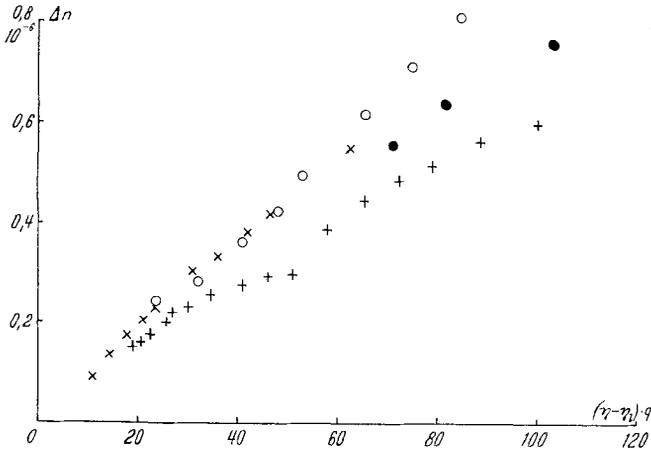


Fig. 8.

Strömungsdoppelbrechung der Nitrocellulose NC 2 über $(\eta - \eta_0) \cdot q$ aufgetragen.

+ $c = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

● $c = 10,3 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

x $c = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

○ $c = 20,2 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

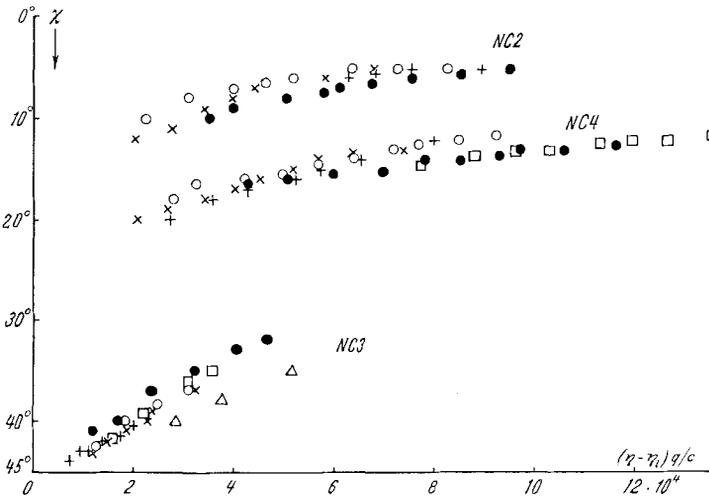


Fig. 9.

Auslöschwinkel χ der Nitrocellulosen über $q(\eta - \eta_0)/c$ aufgetragen.
Konzentrationen wie in Fig. 6—8.

als etwaige systematische Abweichungen, die auf eine Unzulänglichkeit der vorgeschlagenen Theorie zurückzuführen wären. Doch wäre

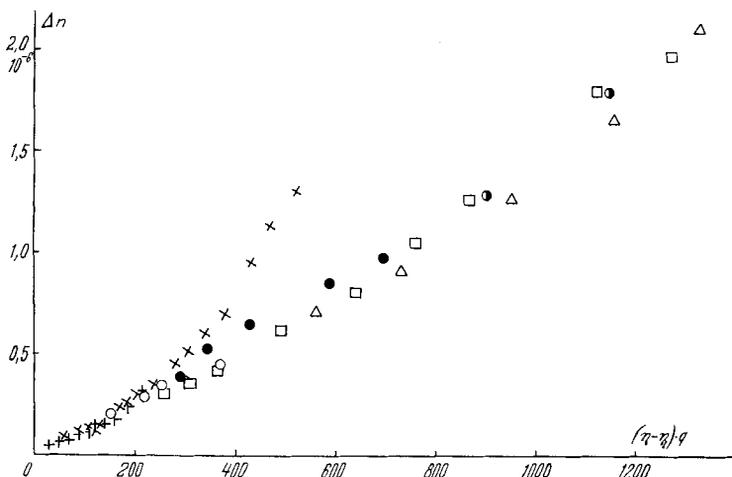


Fig. 10.

Strömungsdoppelbrechung des Polystyrols mit $[\eta] = 340 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ über $(\eta - \eta_1) \cdot q$ aufgetragen.

- | | | | |
|---|--|---|--|
| + | $c = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | □ | $c = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| x | $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | △ | $c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| o | $c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | ● | $c = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| ● | $c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | | |

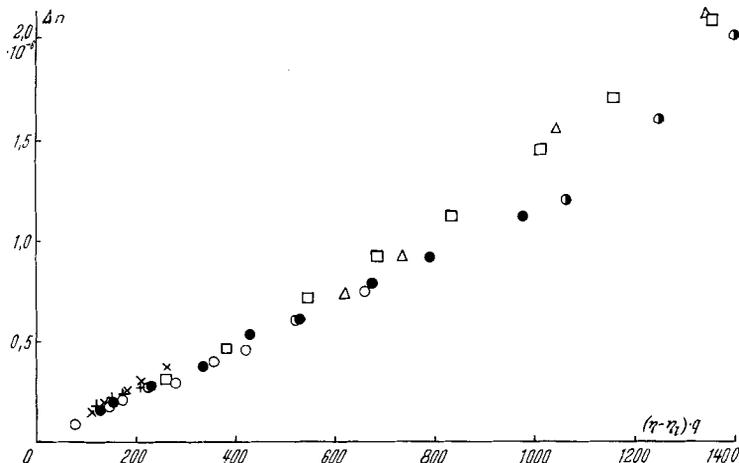


Fig. 11.

Strömungsdoppelbrechung des Trolitolis mit $[\eta] = 104 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ über $(\eta - \eta_1) \cdot q$ aufgetragen.

- | | | | |
|---|---|---|---|
| + | $c = 4 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | □ | $c = 12 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| x | $c = 6 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | △ | $c = 16 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| o | $c = 8 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | ● | $c = 20 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| ● | $c = 10 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | | |

es sehr wünschenswert, wenn die Messungen mit grösserer Genauigkeit wiederholt würden, um die grundlegenden Aussagen der Theorie einander überprüfen zu können.

Bei den drei Nitrocellulosen scheint die Doppelbrechung ziemlich gut proportional zur wirksamen Scherkraft zu sein, obwohl bei der höchstmolekularen NC 2 unverkennbare Andeutungen eines Sättigungseffektes zu sehen sind. Doch sind die Messfehler zu gross, um

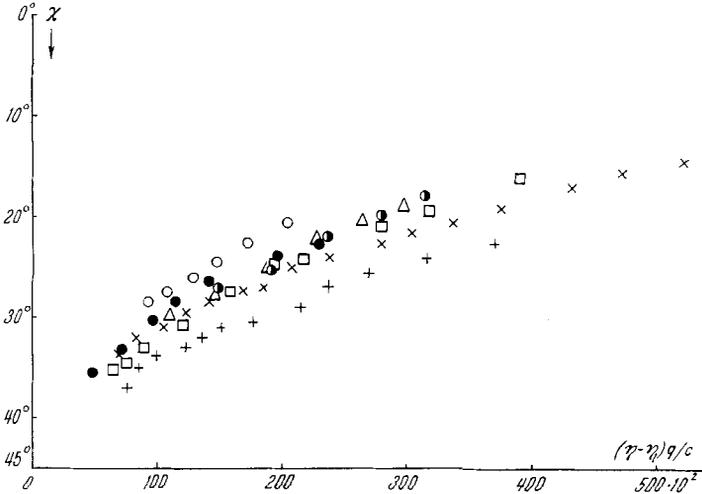


Fig. 12.

Auslöschwinkel χ des Polystyrols über $(\eta - \eta_0) \cdot q/c$ aufgetragen.
Konzentrationen wie in Fig. 10.

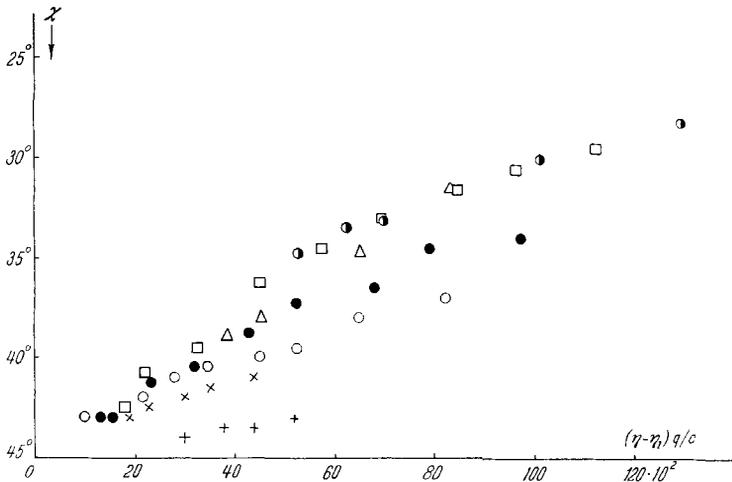


Fig. 13.

Auslöschwinkel χ des Trolituls über $(\eta - \eta_0) \cdot q/c$ aufgetragen.
Konzentrationen wie in Fig. 11.

etwa aus der Fig. 8 eine sichere Abnahme der Starrheit der gelösten Molekel mit wachsender wirksamer Viskosität des Mediums ablesen zu können, denn es liegt die Kurve für die höchste Konzentration $c = 20,2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ zwischen den Kurven für die niedrigste $c = 3,0 \cdot 10^{-4}$ und den Kurven für die mittleren Konzentrationen $c = 5,3$ und $10,3 \cdot 10^{-4}$. Dass die Kurve für die höchste Konzentration bei NC 4 ganz gesondert liegt, muss gewiss auf einen ganz rohen Fehler zurückzuführen sein. Es charakterisiert ziemlich gut die unzureichende Messgenauigkeit, dass die Punkte für NC 3 mit $c = 3 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ zu tief und gar nicht zwischen den Werten für $c = 2$ und $4 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ zu liegen kommen. Die Punkte für die Auslöschrichtung scheinen etwas weniger zu streuen, doch zeigen auch hier die Punkte für NC 4 mit $c = 10 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ eine zu langsame Orientierung, was man vielleicht als Anzeichen des Weicherwerdens der Molekel deuten könnte, wenn nicht ein entsprechender Effekt bei der Doppelbrechung ganz fehlen würde.

Beim Polystyrol und Trolitul ist besonders klar das gemeinsame geradlinige Anfangsstück der Doppelbrechungskurve zu sehen, von dem dann die einzelnen Konzentrationen nach oben abbiegen. Doch sind gerade diese Abbiegungen ziemlich unsystematisch und lassen keine besonders genauen Schlüsse auf die veränderliche Starrheit der Molekeln zu, obwohl der allgemeine Gang in qualitativer Übereinstimmung mit den *Kuhn*'schen Vorstellungen eine Zunahme der Biegsamkeit mit wachsender Konzentration, also mit wachsender wirksamer Viskosität anzudeuten scheint. Dieser Schluss wird auch durch den Verlauf des Orientierungswinkels unterstützt. Die scheinbare grosse Streuung beim Trolitul ist wahrscheinlich auf einen ziemlich grossen Messfehler der Winkel zurückzuführen, die nahe bei 45° liegen.

Diese recht befriedigende Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den theoretischen Voraussagen ist besonders bemerkenswert, weil der Viskositätsbereich der untersuchten Lösungen recht gross ist. Die relative Viskosität geht von 1,5 bis 2500, variiert also in einem Umfang, der bisher noch keiner theoretischen Behandlung zugänglich war. Obwohl zur genaueren Prüfung noch weit mehr Präzisionsmessungen an verschiedenen Systemen nötig sein werden, scheint doch der Grundgedanke der vorgeschlagenen halbempirischen Theorie, dass nämlich bei den untersuchten Konzentrationen und relativen Viskositäten die Einzelmolekel in der laminaren Strömung noch als kinetische Einheit auftritt, dass die messbaren Effekte der Lösung durch das Verhalten dieser Einheit wiedergegeben werden und die Wechselwirkung der gelösten Makromolekeln in guter Näherung durch Einführung einer wirksamen Viskosität beschrieben werden kann, ziemlich eindeutig bestätigt zu sein. Die Werte, die man für die wirksame Viskosität aus der Viskosität der Lösung errechnet, ergeben die richtige Grösse der Doppelbrechung und der Orientierung. Die Frage nach der genauen Form der gelösten Makromolekel und ihrer Änderung

mit der Konzentration und dem Gefälle bleibt dabei unbeantwortet, da bei allen Effekten nur das Produkt aus dem geometrischen Faktor und der wirksamen Viskosität η^* auftritt. Da die Diffusion der Fadenelemente durch die Anwesenheit der Elemente fremder Makromolekel beeinflusst wird und beim Strömen die Form der Molekel durch Richt- und Scherkräfte beeinträchtigt wird, die auf Verschlingungen und Durchdringungen mit Nachbarketten zurückzuführen sind, muss man jedenfalls nicht unbeträchtliche Änderungen von $[\eta]$ mit der Konzentration und dem Gefälle zulassen und somit nicht die wirksame Viskosität, sondern nur das Produkt $[\eta]\eta^*$ als die für die gelöste Makromolekel charakteristische Funktion der Konzentration und des Gefälles ansehen.

Die Ansätze zu dieser Arbeit sind während des Aufenthaltes des einen von uns (A. P.) als Gast im *Theodor-Kocher-Institut* in Bern entstanden. Es sei auch an dieser Stelle der *Theodor-Kocher-Stiftung* für die Gewährung der vorbildlichen Gastfreundlichkeit und eines Stipendiums recht ausdrücklich gedankt.

Unser Dank gilt ferner Herrn dipl. phys. *D. Jamnik*, der die Auswertung der Strukturviskositätskurven nach Gl. (7) ausgeführt hat, und Herrn dipl. phys. *M. Čopič*, der die wahren Viskositätswerte als Funktion des Gradienten aus den Messdaten ausgerechnet und die Auftragung der Doppelbrechungskurven durchgeführt hat.

Zusammenfassung.

Die mässig konzentrierten Lösungen von linearen Makromolekeln zeigen eine sehr starke Abhängigkeit der Viskosität und der Doppelbrechung von der Konzentration und dem Gefälle, die durch die vorliegenden Theorien der unendlich verdünnten Lösungen nicht wiedergegeben werden kann. Die Strukturviskosität ergibt am Anfange ein lineares Absinken der Viskosität mit dem Gefälle, was ein ausgesprochener Konzentrationseffekt ist. Die sehr unübersichtlichen Verhältnisse bei der Strömungsdoppelbrechung können als Orientierungseffekte der Einzelmolekel gedeutet werden, falls man als effektive Scherspannung das Produkt aus dem Gefälle und der wirksamen Viskosität η^* einführt. Die Werte der letzteren müssen aus den entsprechenden Viskositätsmessungen entnommen werden. Genau genommen liefern diese Messungen das Produkt $[\eta]\eta^*$, welches allein die für das Verhalten der gelösten Makromolekel charakteristische Funktion der Konzentration und des Gefälles darstellt. Mit dieser Vorstellung erhält man eine befriedigende Wiedergabe der Messungen für Lösungen, deren relative Viskosität bis zu 2500 geht. Ferner hat man auf diese Weise die Möglichkeit, aus bequem auszuführenden Messungen bei mässigen Konzentrationen die charakteristischen Konstanten der gelösten Einzelmolekel, die spezifische *Maxwell'sche* Konstante und die Orientierungszahl, zu bestimmen. Allerdings hat man dabei auch die Viskositäten für die gleichen Gradienten zu messen.

Physikalisches Institut „*Josef Stefan*“, Ljubljana (Jugoslawien),
und Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der
Universität Bern.