

SUMMARY

Two types of 2,6-dimethyl-benzo[1,2,4,5]bis-imidazole-4,8-quinones (X, R = H and R = C₆H₅) are known. The method of EFROS⁶⁾ (X, R = H) is unsuitable for the synthesis of N-substituted benzo-bis-imidazole-quinones, whilst the ring closure of FRIES and REIZ³⁾ proceeds with low yield and works only with N-aryl compounds. A new convenient synthesis for hydroquinones of type IX and quinones of type X has been found: the tetraaminoquinones II are reduced to the hydroquinones VIII; subsequent cyclisation with acids leads to the new benzo-bis-imidazole hydroquinones IX, which on oxidation are converted to the quinones X.

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,
Pharmazeutische Abteilung

89. Aggregation von Methylcellulose in Lösung

von W. Kuhn, P. Moser und H. Majer

(4. III. 61)

1. Einleitung. – Es wurden vor einiger Zeit Beobachtungen veröffentlicht über die Wanderungsdoppelbrechung, welche an Lösungen von Methylcellulose auftritt, die durch Oxydation der Aldehydgruppe in eine Monocarbonsäure und durch Neutralisation derselben in ein einwertiges, die Ladung endständig tragendes Ion verwandelt worden war¹⁾²⁾. Bei dieser Untersuchung wurde festgestellt, dass der Ionenwanderungsdoppelbrechung³⁾ ein zusätzlicher Effekt überlagert ist.

Der zusätzliche, zunächst unerklärte Effekt wird sowohl an der zur Monocarbonsäure oxydierten als auch an der nicht oxydierten Methylcellulose beobachtet. Er besteht darin, dass der Betrag und sogar das Vorzeichen der bei 20° an den Lösungen gefundenen elektrischen Doppelbrechung (KERR-Effekt) vom Polymerisationsgrad der verwendeten Methylcellulose abhängt. Es wird bei hohem Polymerisationsgrad eine positive, bei niedrigem Polymerisationsgrad dagegen eine stark negative elektrische Doppelbrechung beobachtet (siehe unten Fig. 2). (Theoretisch würde man statt dessen einen vom Polymerisationsgrade unabhängigen, dem Quadrat der elektrischen Feldstärke und der Konzentration proportionalen Wert der Doppelbrechung erwarten; siehe unten Gleichung (8)).

Es wurde, um die Verhältnisse abzuklären, neben dem KERR-Effekt auch dessen zeitliche Relaxation sowie die Viskosität und das dielektrische Inkrement (Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Konzentration der Lösung) festgestellt. Auf Grund dieser Messungen und insbesondere auf Grund der im Laufe derselben entdeckten Temperaturabhängigkeit von KERR-Effekt und dielektrischem Inkrement ist es mög-

1) W. KUHN & H. KUHN, Helv. 27, 493 (1944).

2) H. KUHN, Diss. Basel 1944.

3) Als Ionenwanderungsdoppelbrechung wurde in den eingangs genannten Veröffentlichungen¹⁾²⁾ in sinngemässer Weise die Differenz der an der oxydierten und der an der nicht oxydierten Methylcellulose gefundenen Doppelbrechung definiert, mitgeteilt und diskutiert.

lich, das Verhalten der Methylcelluloselösungen durch eine mit steigender Temperatur und mit abnehmendem Polymerisationsgrade wachsende starke *Assoziation der Methylcellulose* in Lösung verständlich zu machen.

2. Versuchssubstanz. – Als Ausgangssubstanz wurde Methylcellulose vom Typ Dow *Methocel* 400 cps mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 890 und einem Methoxylgehalt von 27,5 bis 32% verwendet. Sie ist in kaltem Wasser klar löslich. Niedrigere Polymerisationsgrade wurden durch Hydrolyse der Ausgangssubstanz mit Salzsäure erzeugt, wobei die Salzsäure nach Erreichung des gewünschten Hydrolysegrades durch Dialyse entfernt wird. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades geschieht nach einem Verfahren von WILLSTÄTTER & SCHUDEL⁴⁾ sowie von AUERBACH & BODLÄNDER⁵⁾, durch Endgruppenbestimmung, d. h. durch Oxydation der freien aldehydischen Endgruppe.

Einige für die Methylcellulose, deren statistische Gestalt und für deren übriges Verhalten wichtige früheren Untersuchungen bzw. der Literatur zu entnehmende Parameter sind z. B. die

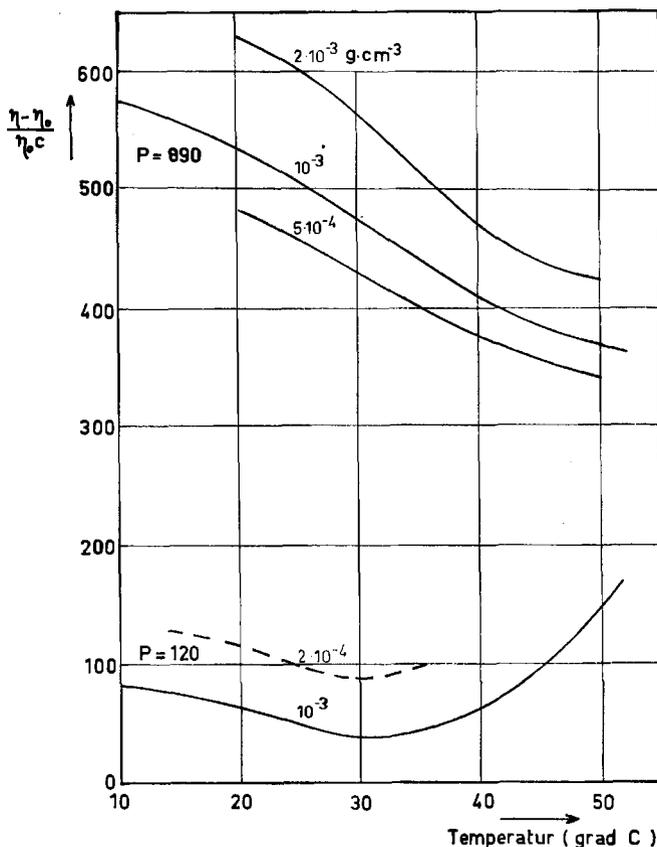


Fig. 1. $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ von Methylcellulose in Wasser. Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Konzentrationen für die Polymerisationsgrade $P = 120$ und $P = 890$

Die den Kurven beigegefügte Zahlen geben die Konzentration in g cm^{-3} an;
Beispiel: $c = 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$

⁴⁾ R. WILLSTÄTTER & G. SCHUDEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 51, 780 (1918).

⁵⁾ F. AUERBACH & E. BODLÄNDER, Z. angew. Chem. 36, 602 (1923).

Länge des statistischen Vorzugselementes $A_m = 130 \cdot 10^{-8}$ cm, die Zahl der im statistischen Vorzugselement vorhandenen Grundmolekeln $s_m = 25$, die hydrodynamische Länge der Grundmolekel $b = 5,2 \cdot 10^{-8}$ cm, die hydrodynamische Dicke $d_h = 8 \cdot 10^{-8}$ cm, das Molgewicht der Grundmolekel $M_g = 190$, das partielle spezifische Lösungsvolumen $V_m = 0,77 \cdot \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

3. Die Viskosität. – Die Viskosität wurde mit Hilfe von OSTWALD-Viskosimetern gemessen, wobei die Temperatur auf $0,05^\circ$ konstant gehalten wurde.

Fig. 1 zeigt $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ für die Polymerisationsgrade $P = 120$ und $P = 890$, je in Abhängigkeit von der Temperatur und für verschiedene Werte der Konzentration c (angegeben in g cm^{-3}). Für dazwischenliegende Polymerisationsgrade ergeben sich analoge Kurven, und es fällt auf, dass $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ bei einer gegebenen Temperatur, z. B. für $t = 20^\circ\text{C}$, beim Präparat mit niedrigerem Polymerisationsgrad beim Übergang von $c = 10^{-3}$ zu $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{g cm}^{-3}$ zunimmt, beim Präparat mit höherem Polymerisationsgrad dagegen mit sinkender Konzentration z. B. beim Übergang von $c = 10^{-3}$ zu $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{g cm}^{-3}$ abnimmt. Da, wie sich zeigen wird, insbesondere beim Präparat mit niedrigerem Polymerisationsgrad und beispielsweise bei 20° , auch bei Konzentrationen von $0,1\%$ und darunter starke Assoziation (eine Zusammenlagerung von etwa 4000 Makromolekeln zu einem Aggregatteilchen) vorliegt, verzichten wir auf die Wiedergabe von auf $c = 0$ extrapolierten Viskositätswerten. Die Extrapolation wäre formell möglich, hat aber wenig Sinn, wenn die Substanz bei den kleinsten gemessenen Konzentrationen sicher noch stark assoziiert ist.

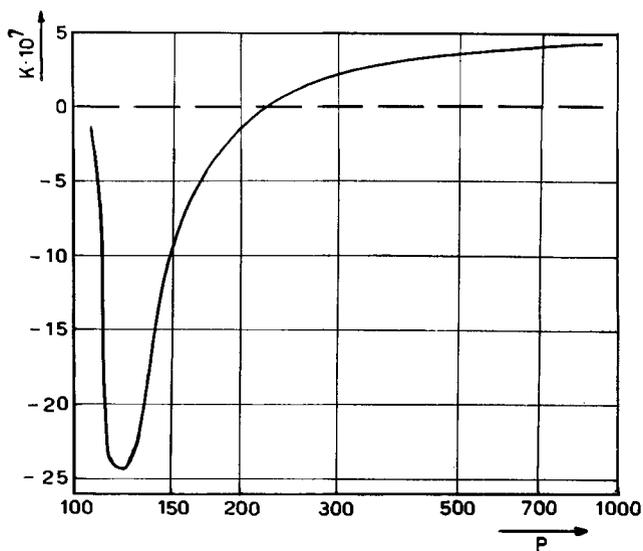


Fig. 2. Elektrische Doppelbrechung von Methylcellulose in Wasser bei 20°C und $c = 10^{-3} \text{g cm}^{-3}$
Konstante $K = (n_1 - n_2)/E^2 c$ als Ordinate in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad P

4. Die elektrische Doppelbrechung. – a) Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad bei $t = 20^\circ\text{C}$. Die elektrische Doppelbrechung wurde mit Hilfe der in den eingangs erwähnten Arbeiten beschriebenen Anordnung^{1,2)} untersucht. Die Differenz der Brechungsindices $(n_1 - n_2)$ erweist sich als proportional der Konzentration c an Methyl-

cellulose, sowie proportional dem Quadrat der angelegten elektrischen Feldstärke E . Es ist daher zweckmässig, aus den erhaltenen Messergebnissen die charakteristische Grösse K :

$$K = (n_1 - n_2)/E^2c \quad (1)$$

zu bilden. Im folgenden wird die Konzentration c in g cm^{-3} und E in absoluten elektrostatischen Einheiten angegeben. Bei den meisten Experimenten wurde eine Konzentration von 0,1% ($= 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$) und eine Feldstärke von ca. 3,5 e. s. E., d. h. von ca. 1000 Volt/cm gewählt.

Fig. 2 zeigt die Doppelbrechung K (Definition: Gleichung (1)) als Funktion des Polymerisationsgrades bei 20°C. Sie stimmt mit der in der erwähnten früheren Arbeit²⁾ mitgeteilten Kurve innerhalb der Messfehler überein.

b) *Abhängigkeit von der Temperatur.* Um eine eventuelle Analogie zwischen dem Verhalten der Doppelbrechung und dem der Viskosität festzustellen, wurde K als Funktion der Temperatur zwischen 10° und 50° an einer Fraktion von hohem ($P = 890$) und einer von niederem ($P = 120$) Polymerisationsgrad bestimmt (Fig. 3). Es zeigt sich, dass parallel mit der Abnahme der Viskosität (vgl. Fig. 1) ein Übergang der Doppelbrechung von positiven zu negativen Werten stattfindet.

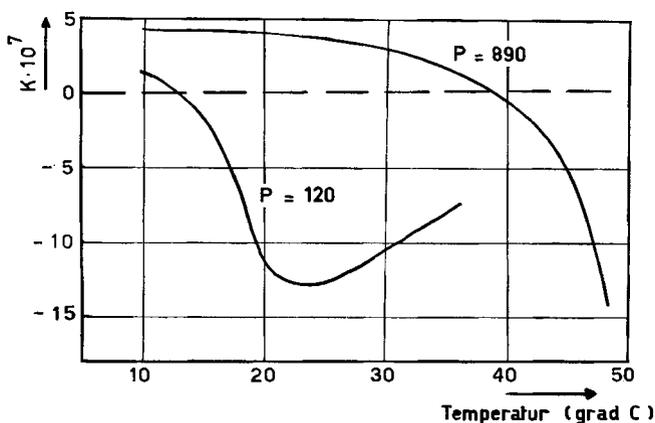


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung wässriger Lösungen von Methylcellulose bei einer Konzentration $c = 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, für die Polymerisationsgrade $P = 120$ und $P = 890$

$$\text{Konstante } K = (n_1 - n_2)/E^2c$$

c) *Abhängigkeit von der Zeit (Relaxation der elektrischen Doppelbrechung).* Die nachfolgenden Versuche waren durch eine Vermutung veranlasst, welche sich aus verschiedenen Beobachtungen ergeben hatte: Wechsel im Vorzeichen der elektrischen Doppelbrechung beim Übergang von 5° zu 20° bei $P = 120$ und Ausbleiben des Vorzeichenwechsels bei Methylcellulose vom Polymerisationsgrad 890; Auftreten einer leichten Trübung beim Übergang von 5° zu 20° an der Lösung mit $P = 120$ und Ausbleiben der Trübung in diesem Temperaturbereich bei der Lösung mit $P = 890$; Trübung und Vorzeichenwechsel der Doppelbrechung auch der Lösung mit $P = 890$, aber erst bei 40 bis 50°.

All dies legt die Vermutung nahe, dass der bei 20° an der Lösung mit $P = 120$ beobachtete negative Wert der Doppelbrechung durch *Aggregatbildung* verursacht sein könnte. Um diese Vermutung, die sich als richtig erwies, zu prüfen, wurde die *Abhängigkeit der Doppelbrechung als Funktion der Zeit* nach dem Einschalten des elektrischen Feldes gemessen. Es muss nämlich die Zeit, welche für die Ausbildung eines konstanten Wertes der Doppelbrechung durch Orientierung der Teilchen im elektrischen Felde benötigt wird, in empfindlicher Weise *von der Grösse der in der Lösung vorliegenden Teilchen abhängen*.

Nehmen wir zunächst an, dass in der Lösung Teilchen *einer* bestimmten Grösse vorhanden seien, die sich infolge ihres permanenten Dipolmoments im elektrischen Feld einstellen, so wird für die Doppelbrechungskonstante zur Zeit t nach dem Einschalten des elektrischen Feldes gelten⁶⁾:

$$K_t = K_{end}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (2)$$

K_{end} ist dabei der Endwert von K , welcher beobachtet wird, wenn die Teilchen den für das gewählte Feld charakteristischen Orientierungsgrad eingenommen haben, und τ die Relaxationszeit. Unter der Annahme, dass alle Teilchen entweder Kugeln, Stäbchen oder Rotationsellipsoide seien, lässt sich die Relaxationszeit theoretisch berechnen⁷⁾. Es gilt z. B. für die Kugel

$$\tau = 8 \pi \eta_0 r^3 / kT. \quad (3)$$

Dabei bedeuten: k die BOLTZMANN'sche Konstante, T die absolute Temperatur, η_0 die Viskosität des Lösungsmittels (Wasser), r den Kugelradius. Die Annahme einer von der Kugelform abweichenden Teilchengestalt ergäbe einen Unterschied im Zahlenfaktor, der bei den späteren Rechnungen nicht ins Gewicht fällt.

Um K_t experimentell zu bestimmen, wurde der Halbschatten, aus dessen Intensitätsverhältnis der Betrag der Doppelbrechung bestimmt werden kann, durch eine Zylinderlinse zu einem schmalen Streifen zusammengefasst. Das so erhaltene schmale Bild des Halbschattens fiel auf einen hochempfindlichen Film, der auf eine rotierende Trommel montiert war, so dass der Film mit einer Geschwindigkeit 84,5 cm/s am Spalt vorbeilief. Das Intensitätsverhältnis in den beiden Feldern des Halbschattens als Funktion der Zeit konnte durch Photometrierung der an verschiedenen Stellen des Films erhaltenen Schwärzungen ermittelt werden.

Bei hohem Polymerisationsgrad ($P = 890$) der Methylcellulose stellt sich bei 20° C der Endwert K_{end} innerhalb weniger als 0,001 s ein, während bei kleinem Polymerisationsgrad ($P = 120$) die Einstellung *langsamer* erfolgt (Fig. 4, ausgezogene Kurve). Es kann mit Sicherheit hieraus geschlossen werden, *dass bei hohem Polymerisationsgrad kleine, bei niedrigem Polymerisationsgrad grössere Teilchen, also Teilchenaggregate, in der Lösung vorliegen*.

Beim Vorliegen von Aggregaten *einheitlicher* Grösse (in der Lösung mit $P = 120$) muss die experimentelle Kurve durch die einfache Formel (2), bei gleichzeitigem Vorliegen von Aggregaten *verschiedener* Grösse durch eine *Summe solcher Ausdrücke*, bzw. durch ein entsprechendes Integral, dargestellt werden können. Es zeigt sich, dass die Abhängigkeit der beobachteten Doppelbrechung von der Zeit mit guter Näherung

⁶⁾ C. J. F. BÖTTCHER, Theory of electric Polarisation, Elsevier, Amsterdam 1952.

⁷⁾ W. KUHN, H. KUHN & P. BUCHNER, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 25, 1-108 (1951), siehe insbesondere Seite 88.

durch eine Summe der folgenden drei Summanden vom Typus der Gleichung (2) wiedergegeben werden kann (vgl. Fig. 4, gestrichelte Kurve):

$$K_t = \left[\beta_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right) + \beta_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) + \beta_3 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_3}} \right) \right] \cdot 10^{-7}, \quad (4)$$

mit den Werten: $\tau_1 = 1/1000$ s, $\tau_2 = 4/1000$ s, $\tau_3 = 16/1000$ s und $\beta_1 = 1,8$, $\beta_2 = 1,2$, $\beta_3 = 2,5$.

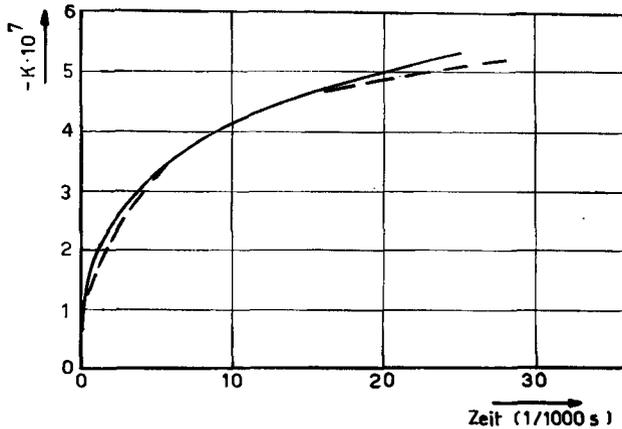


Fig. 4. Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung von der Zeit nach dem Einschalten des elektrischen Feldes, für Methylcellulose vom Polymerisationsgrad 120 bei 20° C in Wasser

Konzentration $c = 10^{-3}$ g cm⁻³. Konstante $K = (n_1 - n_2) |E^2 c$ als Ordinate gegen die Zeit (in Tausendstel Sekunden) als Abszisse.

Ausgezogene Kurve: Beobachtete Werte

Gestrichelte Kurve: Nach Formel (4) berechnet mit den Werten $\beta_1 = 1,8$; $\tau_1 = 10^{-3}$ s; $\beta_2 = 1,2$; $\tau_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ s; $\beta_3 = 2,5$; $\tau_3 = 16 \cdot 10^{-3}$ s

Die Deutung, dass in Lösung von Methylcellulose vom Polymerisationsgrad 120 bei 20° Aggregate vorliegen, wird durch weitere Beobachtungen gestützt: Es ist die Feststellung, dass die Lösung von $P = 120$ beim Übergang von 5°, wo die Lösung völlig klar und die Relaxationszeit der Doppelbrechung kleiner als 10^{-3} s ist, bei 20° leicht trübe wird, eine Trübung, die bei steigender Temperatur zunimmt, sowie die Feststellung, dass bei 30–40° im Phasenkontrastmikroskop homogen erscheinende, ungefähr isodiametrische Aggregate festgestellt werden können. Auf Grund der letzteren Beobachtung (Vorliegen isodiametrischer Teilchen bei höherer Temperatur), wenden wir auf die einzelnen Summanden von (4) die für isodiametrische Teilchen geltende Formel (3) an, um aus den mitgeteilten Zahlen auf die absolute Grösse der bei 20° C vorliegenden Aggregate zu schliessen.

Wir erhalten in dieser Weise die Aussage, dass die an der 0,1-proz. Lösung bei 20° C beobachtete elektrische Doppelbrechung zu 33% herrührt von Teilchen mit einer Relaxationszeit $\tau_1 = 10^{-3}$ s und einem Kugelradius von $r_1 = 0,6 \cdot 10^{-5}$ cm, zu 22% von Teilchen mit $\tau_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ s und $r_2 = 0,85 \cdot 10^{-5}$ cm und zu 45% von Teilchen mit $\tau_3 = 16 \cdot 10^{-3}$ s und $r_3 = 1,35 \cdot 10^{-5}$ cm. Unter der Annahme, dass der Doppelbrechungsbeitrag jeder Teilchenart proportional ihrem Volumen ist, mit einem für alle 3

Teilchenarten gleichen Proportionalitätsfaktor, ergibt sich ein *mittlerer* Kugelradius $r \approx 1 \cdot 10^{-5}$ cm, ein Wert, den wir im nachfolgenden weiter verwenden werden.

5. Die Dielektrizitätskonstante. – Wir erhalten weiteren Aufschluss, insbesondere über die *elektrischen Momente* der einzelnen Makromolekeln sowie über die aus denselben gebildeten *Aggregate*, durch die Beobachtung der Dielektrizitätskonstante der Methylcelluloselösungen und deren Temperaturabhängigkeit. Wenn ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels (Wasser) bedeutet, setzen wir für die Dielektrizitätskonstante ϵ einer verdünnten Lösung der Konzentration c (welche in $g \cdot cm^{-3}$ angegeben wird)⁸⁾:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\partial \epsilon}{\partial c} \cdot c. \quad (5)$$

Das dielektrische Inkrement $d\epsilon/dc$, welches vom resultierenden Dipolmoment der Makromolekeln bzw. der Makromolekelaggregate sowie hinsichtlich der Frequenz von der absoluten Grösse der Makromolekeln bzw. der Aggregate abhängt, wurde experimentell nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt, nämlich:

1. Nach der FÜRTH'schen Ellipsoidmethode bei einer Messfrequenz von 1 kHz bei 20°C und bei verschiedenen Polymerisationsgraden.
2. Nach einer *Brücken*-Methode in einem Frequenzbereich von 10–500 kHz und bei Temperaturen von 5° bis 40°.

Bei beiden Messmethoden haben wir zu berücksichtigen, dass die Dielektrizitätskonstante einer wässrigen Lösung ausser von der Anwesenheit dipoltragender Verbindungen auch von der durch den Elektrolytgehalt bedingten elektrischen Leitfähigkeit abhängt^{9–12)}. Zur Eliminierung des Elektrolyteffektes gingen wir ähnlich wie FERRY & ONCLEY¹¹⁾, welche dielektrische Inkremente an Aminosäuren gemessen haben, empirisch vor.

Wir konnten durch Testversuche nachweisen, dass es zulässig ist, das dielektrische Inkrement eines in elektrolythaltigem Wasser gelösten Nichtelektrolyten mit Hilfe von Gleichung (5) in der Weise zu bestimmen, dass anstelle von ϵ_0 in Gleichung (5) der ϵ -Wert eingesetzt wird, der nach derselben Methode und bei derselben Frequenz an einer NaCl-Lösung gefunden wird, deren Leitfähigkeit gleich der Leitfähigkeit der die Versuchs-Substanz enthaltenden Lösung gemacht worden ist. Eine Lösung von NaCl wurde deshalb zur Elimination des Elektrolyteinflusses der Versuchslösung verwendet, weil die Herstellung von Methylcellulose niedrigen Polymerisationsgrades durch Abbau mit HCl und Neutralisierung mit NaOH (und anschliessende Dialyse) erfolgt war, so dass wohl der überwiegende Teil des in der Lösung verbleibenden Elektrolytgehaltes aus NaCl bestanden hat.

a) *Ellipsoid-Methode.* Die Ellipsoidmethode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten an einer relativ gut leitenden Flüssigkeit wurde erstmals von FÜRTH¹³⁾ be-

⁸⁾ Siehe z. B. E. COHN & J. EDSALL, *Proteins, Aminoacids and Peptides*, Reinhold Publ. Corporation, 1943.

⁹⁾ P. DEBYE, *Polare Molekeln*, Leipzig 1929.

¹⁰⁾ V. LITTLE, *Proc. phys. Soc.* **68 B**, 357 (1955).

¹¹⁾ J. D. FERRY & J. L. ONCLEY, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 272 (1941).

¹²⁾ P. WALDEN & O. WERNER, *Z. physikal. Chem.* **115**, 177 (1925); **116**, 261 (1925); **124**, 405 (1926); **129**, 389 (1927).

¹³⁾ R. FÜRTH, *Z. Physik* **22**, 98 (1924).

schrieben und später von PECHHOLD¹⁴⁾ und SHUTT¹⁵⁾ zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen benützt. Wir benützten einen Apparat, welcher im wesentlichen der von SHUTT¹⁵⁾ verwendeten Konstruktion entspricht. Da der Drehwinkel des Platinellipsoids proportional dem *Quadrat* des elektrischen Feldes ist, verwendeten wir als Messspannung eine *Wechselspannung* von 1 kHz.

b) *Brücken-Methode*. Um die Dielektrizitätskonstante der beispielsweise 1-proz. Methylcelluloselösungen, welche infolge Elektrolytgehaltes eine spezifische Leitfähigkeit von 1 bis $1,5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ besaßen, im Frequenzbereich von 10 bis 500 kHz und in einem Temperaturintervall von 5° bis 30°C mit einer Genauigkeit von etwa 1‰ zu messen, wurde eine Brücke gebaut, deren symmetrisches Schaltbild in Fig. 5 wiedergegeben ist.

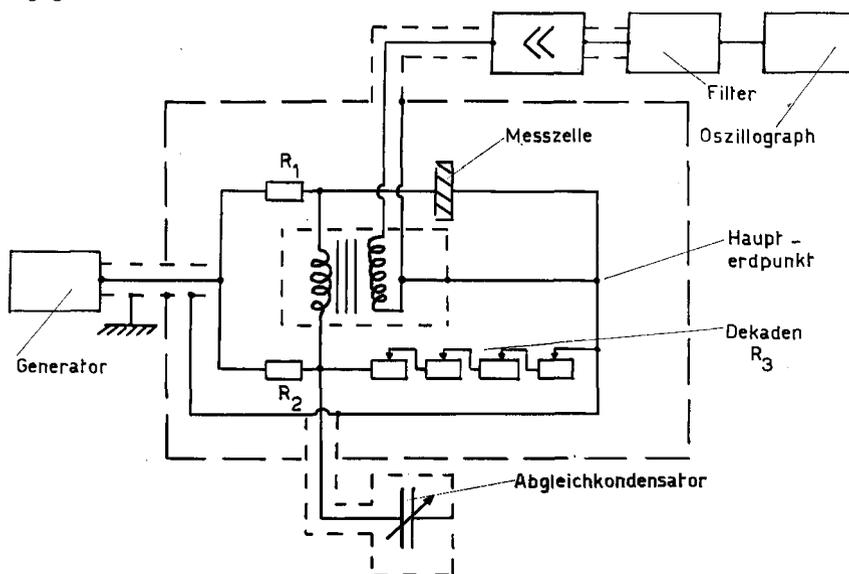


Fig. 5. Schema der Brücke zur Messung der Dielektrizitätskonstante von wässrigen Methylcelluloselösungen
Frequenzbereich 10–500 kHz

Die Impedanz der Messzelle kann mit Hilfe des Abgleichkondensators (einem General-Radio-Präzisionskondensator 722-D) und der Widerstands-Dekaden R_3 (Thermostatisierte Kohledekaden, deren Eigenkapazität mittels einer Eichkurve vom Messwert abgezogen wird) in bezug auf Phase und Betrag abgeglichen werden. Die Nullstellung der abgeglichenen Brücke wird auf dem Bildschirm eines Kathodenstrahl-Oszillographen festgestellt. Der dann (bei Nullstellung der Brücke) am Abgleichkondensator abgelesene Kapazitätswert entspricht der Kapazität, die Grösse von R_3 dem Widerstand der Messzelle.

Die Messzelle selbst besteht aus zwei planparallelen, in einem Abstand von 3 mm voneinander befindlichen kreisrunden, vergoldeten Silberplatten von 64 mm Durchmesser, was bei Füllung mit Wasser eine Kapazität von 820 pF ergibt. Die beiden Kondensatorplatten sind auf dem Boden flacher, in Plexiglasplatten von 20 mm Wandstärke eingelassener Vertiefungen mit Plexiglasleim befestigt, und die Randpartien der die Vertiefungen tragenden Platten durch Flansche gegeneinander gedrückt. Die Messzelle steht ihrerseits in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf

¹⁴⁾ R. PECHHOLD, Ann. Physik 83, 427 (1927).

¹⁵⁾ W. J. SHUTT, Trans. Farad. Soc. 30, 893 (1934).

0,1° genau konstant gehalten wird, und welcher zugleich als elektrische Abschirmung dient. Für weitere Einzelheiten betreffend Brücke und Messzelle sei auf die Dissertation von P. MOSER verwiesen¹⁶⁾.

Für sämtliche Messungen wurden frisch hergestellte bzw. frisch abgebaute Hochpolymerlösungen verwendet, da dieselben mit der Zeit, selbst bei 0°, weiter abgebaut wurden.

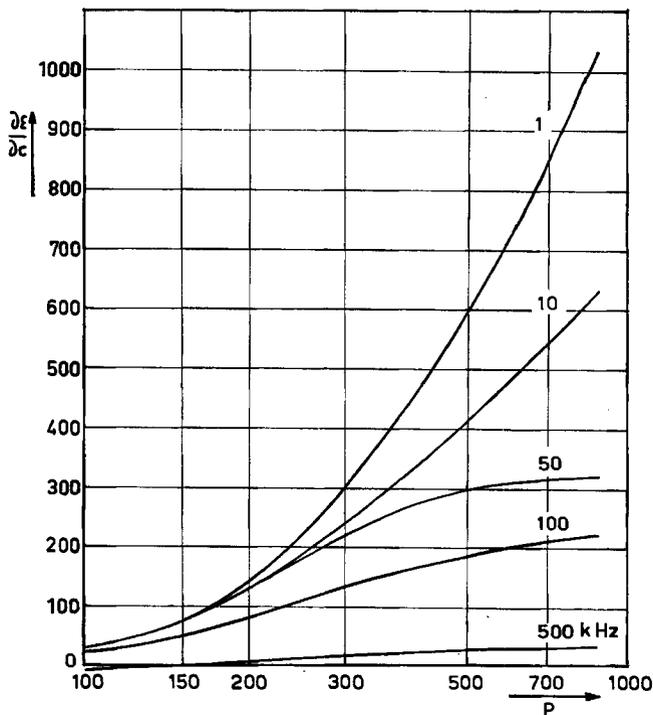


Fig. 6. Dielektrisches Inkrement ($\Delta\epsilon/\Delta c$ als Ordinate) für Methylcellulose in Wasser bei 20°C in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad (Abszisse) für die Frequenzen 1, 10, 50, 100 und 500 kHz. Die Kurve für die Frequenz 1 kHz wurde mit der Ellipsoidmethode, die übrigen mit der Brückenmethode ermittelt.

c) *Messresultate.* In den Figuren 6 bis 8 sind die Resultate der Messungen zusammengestellt, wobei in Fig. 6 und 7 auch die mit Hilfe der Ellipsoidmethode gefundenen Ergebnisse (Werte für 1 kHz) miteingetragen sind.

Man erkennt aus Fig. 6, dass das beobachtete dielektrische Inkrement bei gegebener Temperatur (20°) und gegebener Frequenz monoton mit dem Polymerisationsgrad zunimmt, und dass es gemäss Fig. 7 bei gegebenem Polymerisationsgrad mit steigender Frequenz abnimmt. Nach Fig. 8 wird bei steigender Temperatur für $P = 120$ eine Abnahme des Inkrementes festgestellt, wobei sich diese Abnahme im gleichen Temperaturintervall wie die Änderung der Viskosität (Fig. 1) und der elektrischen Doppelbrechung (Fig. 3) geltend macht.

¹⁶⁾ P. MOSER, Diss. Basel 1960.

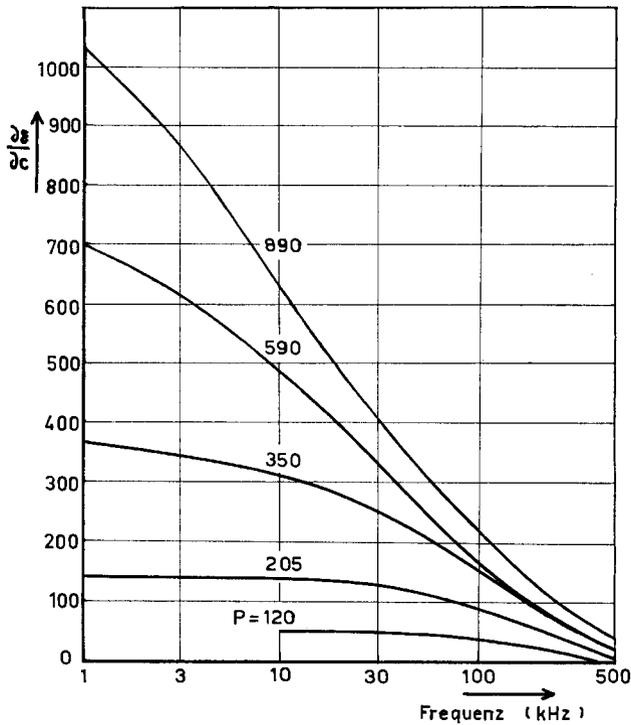


Fig. 7. Dielektrisches Inkrement ($\partial\epsilon/\partial c$; Ordinate) für Methylcellulose in Wasser bei 20°C. Abhängigkeit von der Frequenz (Abszisse) für die Polymerisationsgrade 120, 205, 350, 590 und 890. Die Messungen bei der Frequenz 1 kHz wurden mit der Ellipsoidmethode, die übrigen mit der Brückenmethode ausgeführt.

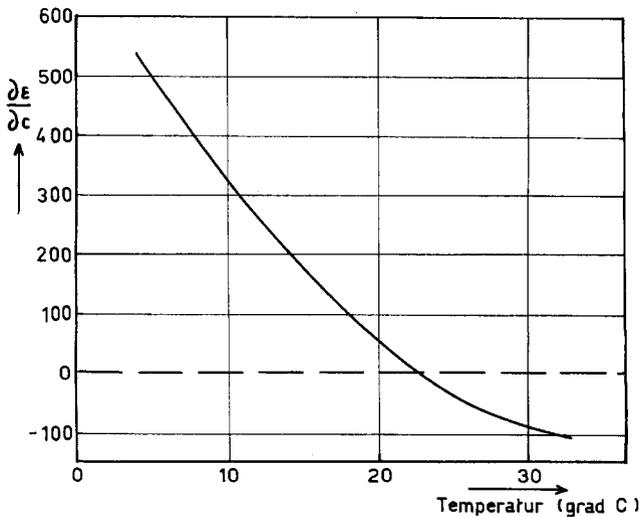


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Inkrements ($\partial\epsilon/\partial c$) (Ordinate) zwischen +5° und +30° für Methylcellulose vom Polymerisationsgrade P = 120 in Wasser.

6. Qualitative Diskussion der beim Erwärmen erfolgenden Molekelassoziation. – Wie schon in Abschnitt 4c gesagt wurde, ist die bei der elektrischen Doppelbrechung beobachtete Zunahme der Relaxationszeit mit der Temperatur auf eine bei steigender Temperatur eintretende Assoziation der Makromolekeln zu Makromolekelaggregaten zurückzuführen. Es fällt dabei auf, dass die Aggregatbildung bei Methylcellulose mit niedrigem Polymerisationsgrad schon bei relativ tiefer Temperatur, bei Präparaten mit hohem Polymerisationsgrad dagegen erst bei höherer Temperatur bemerkbar wird. Die Deutung wird weiter gestützt durch die Beobachtung einer mit steigender Temperatur stärker werdenden *Trübung*, durch das bei weiterer Temperatursteigerung im Phasenkontrastmikroskop zu beobachtende Auftreten von voluminösen Aggregaten und durch die bei noch höherer Temperatur auftretende makroskopische Ausscheidung der mehr und mehr unlöslich werdenden Methylcellulose, wobei alle diese Phänomene bei Präparaten mit niedrigem Polymerisationsgrad am frühesten, d. h. bei relativ niedrigen Temperaturen, einsetzen. Es wird die Aufgabe der nachfolgenden Abschnitte sein, die beschriebenen Messungen mit der Aggregatbildung bzw. mit den elektrischen und optischen Eigenschaften der Makromolekeln, bzw. der Makromolekelaggregate in Zusammenhang zu bringen.

Die mit steigender Temperatur einsetzende Aggregatbildung dürfte primär darauf zurückzuführen sein, dass die Fäden der Methylcellulose bei tiefer Temperatur stark solvatisiert, also hydratisiert sind und dass bei steigender Temperatur die Bindung des Hydratwassers an die Methylcellulose gelöst wird (trotzdem diese Loslösung Energie erfordert), indem mit der Loslösung die Rotation der Wassermolekeln freigegeben wird. (Abspaltung des Wassers mit mässig grossem positivem Energiebedarf und stark positiver Entropieänderung). Die in solcher Weise enthydratisierten Molekeln von Methylcellulose gehen darauf Bindungen miteinander ein (Molekelassoziation), wobei der Energiebedarf ziemlich stark negativ, die Entropie schwach negativ sein wird. Gesamthaft gesehen würde die mit der Loslösung der Wassermolekeln verbundene Freigabe der Rotation der Wassermolekeln (Entropieeffekt) die mit negativem Energiebedarf und schwacher Entropieänderung verlaufende Aggregation der durch die Wasserabspaltung enthydratisierten Methylcellulose ermöglichen.

Der Umstand, dass die Aggregatbildung bei Methylcellulose mit niedrigem Polymerisationsgrad eher, d. h. bei niedrigerer Temperatur, als bei hohem Polymerisationsgrad eintritt, dürfte mit der bei steigendem Polymerisationsgrad zunehmenden Unregelmässigkeit der Molekelgestalt in der Weise zusammenhängen, dass bei den einfacher gestalteten Molekeln niedrigen Polymerisationsgrades eine Parallellagerung auf mit der Gesamtlänge des Molekelfadens vergleichbaren Strecken eher als bei Molekeln mit hohem Polymerisationsgrad möglich ist. Das ist ein Unterschied, der, wie wir betonen wollen, *nicht nur die Geschwindigkeit der Zusammenlagerung*, sondern *auch den Gleichgewichtszustand* betrifft und betreffen muss. Wir weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, dass die in dem vorigen Abschnitt beschriebenen Erscheinungen in Abhängigkeit von der Temperatur *reversibel* sind, dass sich also dieselben Aggregate bilden, *unabhängig davon*, ob wir von tieferen oder höheren Temperaturen kommend zur gewählten Versuchstemperatur übergehen, wobei wir allerdings bemerken, dass sich das Gleichgewicht der Aggregatbildung nicht momentan, sondern in einzelnen Fällen erst nach 30 bis 50 Stunden einstellt.

Die nachfolgenden Überlegungen werden nun zeigen, dass sich die in den Abschnitten 1 bis 5 beschriebenen Erscheinungen insgesamt etwa folgendermassen erklären:

1. Beim freien, nicht assoziierten Molekelfaden fällt das resultierende Dipolmoment und auch die Richtung maximaler optischer Polarisierbarkeit im wesentlichen mit der Längsachse des Molekelknäuels (Vektor h , der den Molekelanfangspunkt mit dem Endpunkt verbindet) zusammen. Daher die positive KERR-Konstante der nicht assoziierten Molekel.

2. Bei der Zusammenlagerung zu Aggregaten wird die in Richtung der Fadenachse liegende Komponente des Dipolmomentes des statistischen Fadenelements weggelassen. Es bleibt für das Aggregat ein Dipolmoment senkrecht und eine maximale Polarisierbarkeit parallel zur Richtung der Fäden im Aggregat. Daher die negative KERR-Konstante der Molekelaggregate.

7. Optische und elektrische Daten für nicht assoziierte Makromolekeln der Methylcellulose. – a) *Resultierendes Dipolmoment μ_m des statistischen Fadenelements.* Nach einer Überlegung von W. KUHN ist die Orientierungspolarisation eines statistisch gestalteten Molekelfadens und damit das dielektrische Inkrement einer Makromolekellösung *unabhängig davon*, ob die statistischen Fadenelemente zu einem starren Gebilde miteinander verbunden sind oder ob sich jedes Element unabhängig von allen anderen im elektrischen Feld einstellt¹⁷⁾. Ebenso sind diese Grössen unabhängig vom Winkel, den das Dipolmoment μ_m des statistischen Fadenelements mit der Achse A_m des Fadenelements einschliesst.

Um μ_m annähernd aus $\partial\epsilon/\partial c$ (und weiteren Parametern) zu bestimmen, gehen wir von der von P. DEBYE⁹⁾ aufgestellten Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstanten ϵ , den Polarisierbarkeiten α_i , der in einem Gemisch enthaltenen Teilchensorten und der Anzahl N_i der von jeder Teilchensorte pro Volumeneinheit enthaltenen Teilchen aus:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i \quad (6)$$

Das ist eine Beziehung, die für eine verdünnte wässrige Lösung von Methylcellulose übergeht in¹⁸⁾:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_0 \left(\frac{\mu_w^2}{3kT} + \alpha_w \right) + \frac{4\pi}{3} \frac{XN_L}{s_m \cdot 1000} \left(\frac{\mu_m^2}{3kT} + \alpha_m - \frac{1}{18} M_m V_m \left[\frac{\mu_w^2}{3kT} + \alpha_w \right] \right) \quad (6a)$$

Dabei bedeuten N_0 die Anzahl der in einem ml reinen Wassers enthaltenen Wassermolekeln, μ_w deren Dipolmoment und α_w deren auf die Wellenlänge $\lambda = \infty$ extrapolierte optische Polarisierbarkeit, k die BOLZMANN'sche Konstante, N_L die LOSCHMIDT'sche Zahl pro Mol, X die Konzentration an Methylcellulose in Grundmolen pro Liter, α_m die auf $\lambda = \infty$ extrapolierte optische Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelementes, M_m das Molgewicht des statistischen Fadenelements (gleich $s_m \cdot M_g$) und V_m das partielle spezifische Lösungsvolumen der Methylcellulose.

Aus (6a) folgt, wenn gleichzeitig die Konzentration c in $g\text{ cm}^{-3}$ ausgedrückt wird:

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial c} = \frac{4\pi}{9} (\epsilon + 2)^2 \frac{N_L}{s_m \cdot 190} \left(\frac{\mu_m^2}{3kT} + \alpha_m - \frac{1}{18} M_m V_m \left[\frac{\mu_w^2}{3kT} + \alpha_w \right] \right) \quad (6b)$$

¹⁷⁾ W. KUHN, Helv. 31, 1259 (1948).

¹⁸⁾ W. KUHN, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1526 (1934).

Für die optische Polarisierbarkeit folgt aus (6b) dadurch, dass $\varepsilon = n^2$ gesetzt und die Dipolanteile μ_m und μ_w weggelassen werden:

$$\frac{\partial n^2}{\partial c} = 2 n \frac{\partial n}{\partial c} = \frac{4 \pi}{9} (n^2 + 2)^2 \frac{N_L}{s_m \cdot 190} \left(\alpha_m - \frac{1}{18} M_m V_m \alpha_w \right). \quad (6c)$$

Durch Einsetzen von (6c) und (6b) und Auflösen nach μ_m^2 erhalten wir schliesslich:

$$\mu_m^2 = 3 k T \frac{\frac{1}{(\varepsilon+2)^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} - \frac{2 n}{(n^2+2)^2} \frac{\partial n}{\partial c}}{\frac{4 \pi}{9} \frac{N_L}{s_m \cdot 190}} + \mu_w^2 \frac{1}{18} M_m V_m. \quad (6d)$$

In (6d) setzen wir für $\partial \varepsilon / \partial c$ den aus Fig. 7 durch Extrapolation auf die Frequenz 0 ($\lambda = \infty$) folgenden Wert 1500 ein, für ε_0 den Wert 80,09 für Wasser bei 20°C; ebenso setzen wir $n = 1,333$, $\partial n / \partial c = 1,54 \cdot 10^{-3}$, $\mu_w = 1,8 \cdot 10^{-18}$, $M_m = 25 \cdot 190$, $V_m = 0,77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und erhalten für das Dipolmoment des statistischen Fadenelements der Methylcellulose

$$\mu_m = 28 \cdot 10^{-18} \text{ e. st. E.} \quad (6e)$$

b) *Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelements.* Der Zahlenwert für $\alpha_1 - \alpha_2$, d. h. für die Differenz der optischen Polarisierbarkeiten des statistischen Fadenelements von Methylcellulose in Wasser bei 20°C, ist aus Messungen der Strömungsdoppelbrechung bestimmt worden¹⁾:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 304 \cdot 10^{-25} \quad (7)$$

c) *Winkel β zwischen resultierendem Dipolmoment μ_m und Achse A_m des statistischen Fadenelements.* Wir benützen weiterhin das Prinzip, dass das dielektrische Inkrement einer statistisch gestalteten Fadenmolekel und damit der dem statistischen Fadenelement im (schwachen) elektrischen Felde zuzuordnende Orientierungsgrad, und damit auch die zu beobachtende Doppelbrechung *dieselben* sind, wenn wir uns einmal vorstellen, dass die statistischen Fadenelemente zu einem starren Gebilde verbunden sind, welches sich als Ganzes im Felde orientiert und ein andermal, dass sich die statistischen Fadenelemente unabhängig voneinander im elektrischen Felde einordnen¹⁷⁾. Es zeigt sich, dass auf Grund hiervon aus der bei hohem Polymerisationsgrad und tiefer Temperatur an der nicht assoziierten Substanz beobachteten KERR-Konstanten K , unter Beziehung der in (6e) und (7) enthaltenen Angaben, der Winkel β zwischen dem Dipolmoment μ_m und der Achse A_m des statistischen Fadenelements bestimmt werden kann.

Unter der Annahme, dass die optische Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelements durch ein Rotationsellipsoid mit den Achsen α_1 parallel und α_2 senkrecht zur Achse A_m des Elements beschrieben wird und dass das resultierende permanente Dipolmoment μ_m des statistischen Fadenelements mit der Achse A_m des Elements einen Winkel β einschliesst, ergibt sich für eine Lösung, welche pro ml c g der polymeren Substanz, $N = c \cdot (N_L / M_m)$ statistische Fadenelemente bzw. $s_m N / P$ Fäden vom Polymerisationsgrad P enthält, und unter Zugrundelegung der nach dem genannten Prinzip zulässigen Variante, dass sich die N statistischen Fadenelemente *unabhängig*

voneinander im elektrischen Felde der Feldstärke E einstellen, für die in Gleichung (1) definierte Konstante K der Wert¹⁹⁾:

$$K = \frac{n_1 - n_2}{cE^2} = n \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \frac{3\pi N_L}{M_m} (\Theta_1 + \Theta_2), \quad (8)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\Theta_1 = \frac{1}{45 kT} \frac{n_\infty - 1}{n - 1} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \quad (8a)$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45 k^2 T^2} \mu_m^2 (3 \cos^2 \beta - 1) (\alpha_1 - \alpha_2). \quad (8b)$$

Dabei trägt Θ_1 der Anisotropie der dipolfreien Molekel Rechnung und ist im Betrage viel kleiner als das Dipolglied Θ_2 . Man bemerkt nebenbei, dass auf der rechten Seite von (8) der Polymerisationsgrad *nicht* vorkommt, dass also K vom Polymerisationsgrad unabhängig ist; eine Aussage, welche gemäss Fig. 2 bei genügend grossen Werten von P zutrifft (nicht aber bei kleinen Werten von P , bei welchen bei der Versuchstemperatur eine Assoziation der Makromolekeln statthat). Aus (8) erhält man jetzt mit $K = 4,2 \cdot 10^{-7}$ und den in (6e) und (7) angegebenen Zahlenwerten von μ_m und $\alpha_1 - \alpha_2$:

$$\beta = 30^\circ. \quad (9)$$

Auf Grund von (6e) und (9) erhält man für die in Richtung der Achse des Fadenelements liegende Komponente des Dipolmoments des statistischen Fadenelements:

$$\mu_{m,||} = \mu_m \cdot \cos 30^\circ = 28 \cdot 10^{-18} \cdot 0,8666 = 24,2 \cdot 10^{-18} \text{ el. stat. E.} \quad (9a)$$

und für die senkrecht zur Achse vorhandene Komponente:

$$\mu_{m,\perp} = \mu_m \cdot \sin 30^\circ = 28 \cdot 10^{-18} \cdot 0,50 = 14 \cdot 10^{-18} \text{ el. stat. E.} \quad (9b)$$

Da das statistische Fadenelement der Methylcellulose aus $s_m = 25$, im wesentlichen parallel zueinander orientierten Monomeren besteht, ergibt sich für die in Richtung der Fadenachse liegende Komponente $\mu_{g,||}$ der Grundmolekel:

$$\mu_{g,||} = \frac{\mu_{m,||}}{s_m} = \frac{24,2 \cdot 10^{-18}}{25} = 0,97 \cdot 10^{-18} \text{ el. stat. E.} \quad (9c)$$

Für die senkrecht zur Fadenachse liegende Komponente $\mu_{g,\perp}$ der Grundmolekel erhält man, da die senkrechten Komponenten sich *statistisch* zu $\mu_{m,\perp}$ zusammensetzen:

$$\mu_{g,\perp} = \frac{\mu_{m,\perp}}{\sqrt{s_m}} = \frac{14 \cdot 10^{-18}}{5} = 2,8 \cdot 10^{-18} \text{ el. stat. E.} \quad (9d)$$

Trotzdem hiernach die Komponente des Dipolmoments senkrecht ungefähr 3mal grösser als die Komponente parallel zur Achse des monomeren Restes ist, besitzt das statistische Fadenelement ein etwa doppelt so grosses Moment in Richtung des Vektors A_m als senkrecht dazu, mit der Folge, dass auch das Gesamtknäuel ein *grösseres Moment in der Richtung der Längsachse des Knäuels* (Richtung des Vektors h , welche Anfangs- und Endpunkte des Fadens verbindet) *als senkrecht dazu, und damit eine positive Doppelbrechung besitzt.*

¹⁹⁾ H. A. STUART, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 10, III (1939).

d) *Dielektrisches Relaxationszeitspektrum*. Fig. 7 zeigt, wie $\partial\epsilon/\partial c$ beispielsweise für $P = 890$ bei 20°C mit steigender Frequenz monoton und stetig abnimmt, so dass $\partial\epsilon/\partial c$ oberhalb $5 \cdot 10^5$ Hz praktisch genommen gleich Null wird. Indem der bei zunehmender Frequenz erfolgende Abfall dadurch gedeutet wird, dass sich die in der Lösung vorhandenen Dipole bei hohen Frequenzen nicht oder nur teilweise in der Feldrichtung einstellen, ist aus dem Verlauf dieser Kurve Aufschluss über die Zeit τ oder die Zeiten τ_i zu erhalten, welche die Dipole für die Orientierung benötigen (Relaxationszeitspektrum). Bezeichnet $\partial\epsilon_s/\partial c$ den Wert des dielektrischen Inkrementes im *statischen* Felde, und wäre die Relaxationszeit für alle in der Lösung vorhandenen Dipole gleich τ_1 , so würde für die Kreisfrequenz ω (gleich $2\pi\nu$) der Realteil des dielektrischen Inkrementes gleich

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial c} = \frac{\partial\epsilon_s}{\partial c} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}. \quad (10)$$

Es wäre dabei ($\partial\epsilon_s/\partial c$) aus Gleichung (6b) zu entnehmen. Sind anstatt einer einzigen Sorte von Dipolen mit der Relaxationszeit τ_1 *nebeneinander* Dipole mit den Relaxationszeiten τ_1, τ_2, τ_3 usw. vorhanden, wobei der von der ersten Sorte von Dipolen herführende Beitrag zu $(\partial\epsilon/\partial c)$ gleich $\alpha_1(\partial\epsilon_s/\partial c)$ ist usw., so hat man an Stelle von (10)

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial c} = \frac{\partial\epsilon_s}{\partial c} \frac{1}{\sum \alpha_i} \cdot \sum \frac{\alpha_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}. \quad (10a)$$

Wenn im Falle eines *kontinuierlichen* Relaxationszeitspektrums $M(\tau) d\tau$ den Bruchteil der Gesamtpolarisierbarkeit der Lösung darstellt, dessen Relaxationszeit im Intervall τ bis $\tau + d\tau$ liegt, so gilt in Verallgemeinerung von (10a):

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial c} = \frac{\partial\epsilon_s}{\partial c} \frac{1}{\int_0^\infty M(\tau) d\tau} \int_0^\infty \frac{M(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (10b)$$

Wenn bei Benützung der Näherung (10) die Kreisfrequenz ω , bei welcher $(\partial\epsilon/\partial c)$ gleich $1/2(\partial\epsilon_s/\partial c)$ ist, mit ω_1 bezeichnet wird, so entnimmt man aus (10), dass bei Vorliegen einer einheitlichen Relaxationszeit τ_1 einfach $\tau_1 = 1/\omega_1 = 1/2\pi \nu_1$ sein wird. Man ersieht aus der für $P = 890$ gültigen Kurve von Fig. 7, dass für diesen Polymerisationsgrad bei 20°C $\omega_1 \simeq 15$ kHz und somit in der ersten Näherung

$$\tau_1 = \frac{1}{2\pi \cdot 15 \cdot 10^3} = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ s} \quad (10c)$$

ist. Es zeigt sich allerdings, dass der Verlauf der für $P = 890$ beobachteten Kurve von Fig. 7 durch Gleichung (10) sehr ungenau wiedergegeben wird (siehe Fig. 10, strichpunktierte Kurve 2). Eine praktisch innerhalb der Fehlergrenze liegende Wiedergabe ist durch eine 3-gliedrige Formel gemäss Gleichung (10a) zu erreichen mit den Werten

$$\begin{aligned} \alpha_1 = \frac{1}{3}; \tau_1 = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ s}; \quad \alpha_2 = \frac{1}{3}; \tau_2 = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ s}; \\ \alpha_3 = \frac{1}{3}; \tau_3 = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ s} \end{aligned} \quad (10d)$$

(siehe Fig. 10, dünn ausgezogene Kurve 3). Es ist also aus dem Verlauf der Kurve für $P = 890$ in Fig. 7 auf die Existenz eines *Relaxationszeitspektrums* der Dipolorientierung, welches sich über mindestens 2 Zehnerpotenzen in τ erstreckt, zu schliessen. Die

Feststellung, dass die höchste der aus dem dielektrischen Inkrement für $P = 890$ ermittelten Relaxationszeiten etwa 10^{-4} s beträgt, ist gut zu vereinbaren mit der in Abschnitt 4c angegebenen Beobachtung, dass die Relaxationszeit der an derselben Lösung beobachteten elektrischen Doppelbrechung sicher kleiner als 10^{-3} s war.

Für freie, nicht assoziierte Molekeln der Methylcellulose vom Polymerisationsgrad 890 gilt unter der Annahme, dass es sich dabei um teilweise durchspülte Fadenknäuel handelt, folgende Formel¹⁷⁾:

$$\tau_{or} = \frac{\eta_0 A_m b^2 P^2}{9 k T} \frac{1}{-0,05 + 0,12 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bP}{A_m}}} \quad (11)$$

Hieraus würde sich bei Benützung der in Abschnitt 3 angegebenen Zahlenwerte für A_m , s_m , b und d_h , für die *völlig starr gedachte Molekel* eine *Orientierungsrelaxationszeit* τ_{or} ergeben von der Grösse

$$\tau_{or} = 0,78 \cdot 10^{-4} \text{ s} . \quad (11a)$$

Wir bemerken, dass dieser Wert mit der grössten der gemäss (10d) aus den Versuchsdaten berechneten Relaxationszeiten ($\tau_1 = 1,06 \cdot 10^{-4}$ s) recht gut übereinstimmt. Die kleine Differenz dürfte durch die Ungenauigkeit der Versuchsdaten und deren Auswertung sowie durch die Unhomogenität des Präparates hinsichtlich des Polymerisationsgrades und vielleicht noch durch eine kleine, auch bei diesem Polymerisationsgrade verbleibende Molekelassoziation in Lösung zu erklären sein. Die Feststellung, dass nach (10d) neben der grössten Relaxationszeit τ_1 , welche der Orientierung des starr gedachten Gesamtfadens entspricht, noch andere, und zwar *kürzere* Relaxationszeiten (τ_2 und τ_3 in 10d) vorkommen, ist, wie bereits erwähnt, der Tatsache zuzuschreiben, dass eine Orientierung der im Faden enthaltenen Teilmomente auch durch Einstellung von *Fadenteilen* (anstatt durch Einstellung des Gesamtfadens) unter Ausnützung von in der Molekel vorhandenen freien Drehbarkeiten erfolgen kann. Nach einer von W. KUHN angestellten²⁰⁾, die verschiedenen Arten von BROWN'scher Bewegung im Molekelfaden berücksichtigenden Betrachtung wäre das dielektrische Relaxationsverhalten eines solchen flexiblen Molekelfadens dadurch zu beschreiben, dass für die in (10b) definierte Verteilungsfunktion $M(\tau)$ gilt:

$$M(\tau) = \frac{\Theta_a^2 (\Theta_a + \vartheta_{Ah}) e^{\Theta_a \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{or}} \right)}}{\tau^2 \left[(\Theta_a + \vartheta_{Ah}) e^{\Theta_a \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{or}} \right)} - \vartheta_{Ah} \right]^2} \quad (12)$$

wobei τ_{or} die in Gleichung (11) bereits angegebene Orientierungsrelaxationszeit des starr gedachten Fadens bedeutet, während

$$\vartheta_{Ah} = \frac{3\pi}{8} \eta_0 A_m^2 \frac{b \cdot P}{k T} \quad (12a)$$

die Zeit ist, welche ein isoliertes statistisches Fadenelement der Länge A_m benötigen würde, um als frei diffundierendes Teilchen in der Lösung eine Strecke von der Grösse der Knäuelabmessung (genauer die Strecke $h/\sqrt{2}$) zurückzulegen. Für ϑ_{Ah} erhalten wir aus den bereits angegebenen Zahlenwerten und für $P = 890$:

$$\vartheta_{Ah} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ s} . \quad (12b)$$

²⁰⁾ W. KUHN, Helv. 33, 2057 (1950).

Die in (12) vorkommende Grösse Θ_q ist die Zeit, welche an einer dem Fadenende unmittelbar benachbarten Achse beschränkt freier Drehbarkeit benötigt wird, damit sich das Fadenende gegen den Rest des Fadens um 115° dreht, also eine Grösse, welche für die Güte der freien Drehbarkeit charakteristisch ist. Nach der zitierten, von W. KUHN angegebenen Überlegung wäre

$$\Theta_q = \frac{\sqrt{2} A_m}{\varphi_\mu j_\mu \cdot s_m} \sqrt{\frac{A_m M_g}{kT b N_L}} \sqrt{\frac{kT}{q}} e^{-\frac{q}{kT}}, \quad (13)$$

wobei φ_μ der Winkel ist, um den ein Molekelteil gegen den andern um eine Achse beschränkt freier Drehbarkeit gedreht werden muss, um den Übergang aus einer Lage minimaler potentieller Energie in eine benachbarte Lage minimaler potentieller Energie zu bewirken, j_μ die Anzahl solcher in einem monomeren Rest vorhandener Achsen beschränkt freier Drehbarkeit, q die für einen Muldenwechsel benötigte Anregungsenergie und M_g das Molekulargewicht der Grundmolekel.

Mit $\varphi_\mu = 2\pi/3$ und $j_\mu = 1$ erhält man aus (13):

$$\Theta_q = 4,9 \cdot 10^{-12} \sqrt{\frac{kT}{q}} e^{-\frac{q}{kT}} \text{ s.} \quad (13a)$$

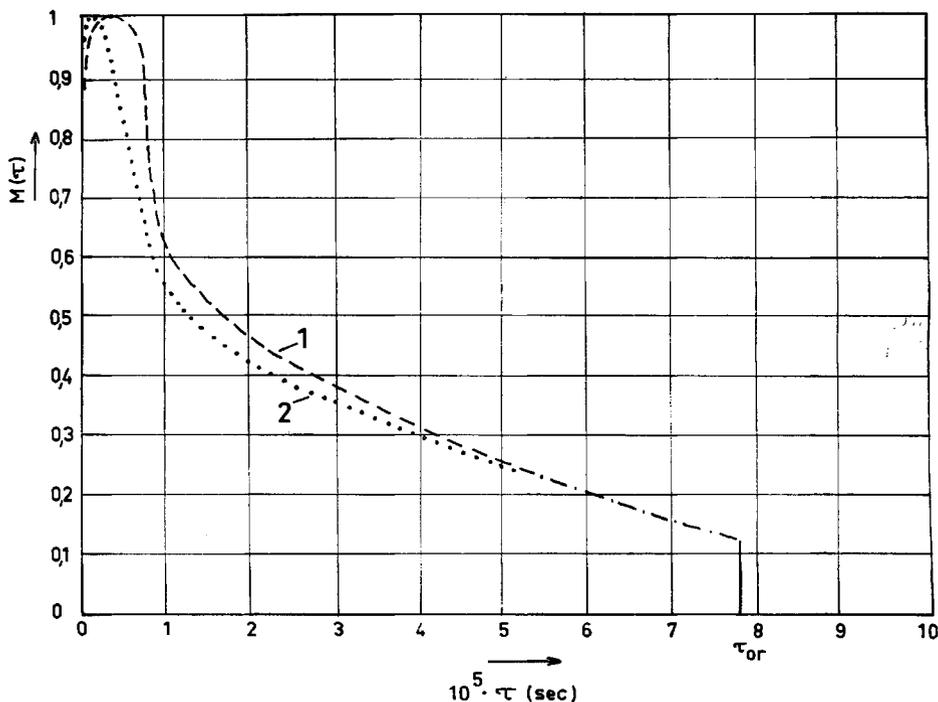


Fig. 9. Das Relaxationszeitspektrum $M(\tau)$ von Methylcellulose vom Polymerisationsgrad $P = 890$ in Wasser bei 20°C als Funktion von τ

Gestrichelte Kurve 1 berechnet für den Bereich $0 < \tau < \tau_{or}$ aus Gleichung (12) unter Zugrundelegung der aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung bestimmten Werte $\tau_{or} = 0,78 \cdot 10^{-4}$ s, $\vartheta_{Ah} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ s; $q = 7600$ cal/Mol. Punktierter Kurve 2 berechnet aus Gleichung (12) mit $\tau_{or} = 0,78 \cdot 10^{-4}$ s, $\vartheta_{Ah} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ s, $q = 6700$ cal/Mol

Nun ist die für einen Muldenwechsel (für die Drehung aus einer Lage minimaler potentieller Energie in eine benachbarte Lage minimaler potentieller Energie) benötigte Anregungsenergie q für Methylcellulose in Wasser aus dem Verhalten der Strömungsdoppelbrechung bei hohen Werten des Strömungsgefälles zu $q = 7600$ cal/Mol bestimmt worden²¹). Mit diesem Wert für q und mit $T = 300^\circ$ erhalten wir $q/kT = 12,7$, und somit aus (13a)

$$\Theta_q = 4,46 \cdot 10^{-7} \text{ s.} \quad (13b)$$

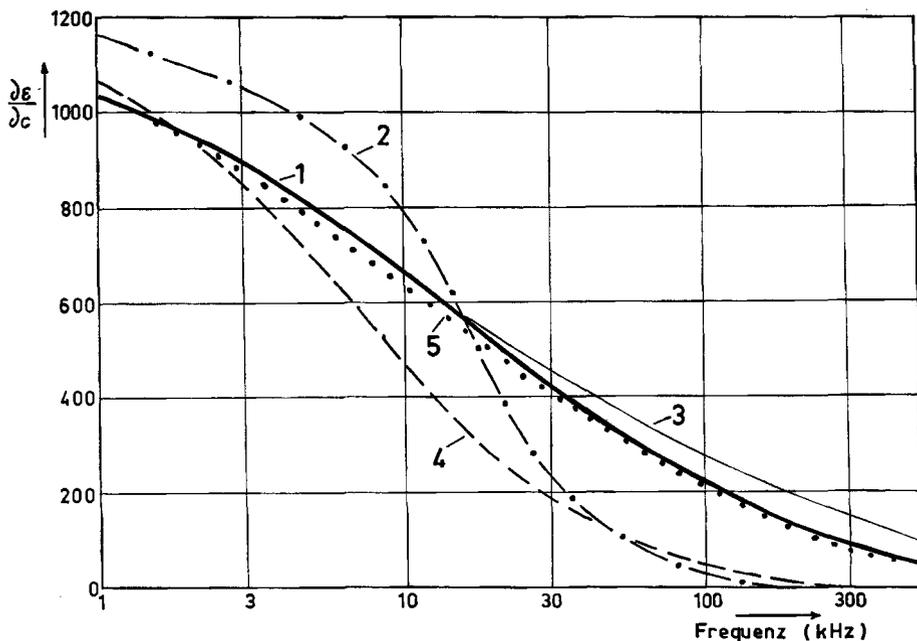


Fig. 10. Dielektrisches Inkrement ($\partial\epsilon/\partial c$) als Ordinate für Methylcellulose vom Polymerisationsgrade $P = 890$ bei 20° C in Wasser in Abhängigkeit von der Messfrequenz (in logarithmischem Massstabe) als Abszisse. Vergleich des beobachteten Verlaufs (stark ausgezogene Kurve 1) mit den unter Zugrundelegung verschiedener Ansätze berechneten Kurven

Es ist berechnet: Kurve 2 (strichpunktiert) aus Gleichung (10) bei Annahme einer einzigen Relaxationszeit $\tau_1 = 1,06 \cdot 10^{-5}$ s. Kurve 3 (dünn ausgezogen) aus Gleichung (10a) unter Zugrundelegung von 3 durch Probieren ausgewählten Relaxationszeiten: $\tau_1 = 1,06 \cdot 10^{-4}$ s; $\tau_2 = 1,06 \cdot 10^{-5}$ s; $\tau_3 = 1,3 \cdot 10^{-6}$ s (siehe Gleichung 10d). Kurve 4 (gestrichelt) aus Gleichung (10b) unter Zugrundelegung der Werte $\tau_{or} = 0,78 \cdot 10^{-4}$ s, $\vartheta_{Ah} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ s, $q = 7600$ cal/Mol, entsprechend Relaxationszeitspektrum Kurve 1 von Fig. 9. Kurve 5 (punktiert) aus Gleichung (10b) unter Zugrundelegung der Werte $\tau_{or} = 0,78 \cdot 10^{-4}$ s, $\vartheta_{Ah} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ s, $q = 6700$ cal/Mol, entsprechend Relaxationszeitspektrum Kurve 2 von Fig. 9

Es sind damit alle in (12) vorkommenden Parameter festgelegt, so dass $M(\tau)$ und damit der Verlauf von $\partial\epsilon/\partial c$ als Funktion von ω vollständig auf Grund von Daten, die aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung bestimmt worden sind, angegeben oder vorausgesagt werden kann. Die durch Einsetzen von (11), (12b) und (13b) in (12) hervorgehende Funktion $M(\tau)$ ist in Fig. 9 (gestrichelte Kurve 1) und die damit gemäss (10b) folgende Funktion $\partial\epsilon/\partial c$ in Fig. 10 (gestrichelte Kurve 4) wiedergegeben. Wenn

²¹) W. KUHN & H. KUHN, Helv. 29, 609 (1946).

als Betrag von q in (13a) an Stelle des Wertes $q = 7600$ cal/Mol ein Wert $q = 6700$ cal/Mol eingesetzt wird, ergibt sich

$$\Theta_q = 1,09 \cdot 10^{-7} \text{ s} . \quad (13c)$$

Wenn (13c) an Stelle von (13b) verwendet wird, wird $M(\tau)$ durch die punktierte Kurve 2 in Fig. 9 und $\partial\epsilon/\partial c$ durch die punktierte Kurve 5 in Fig. 10 dargestellt. Durch Vergleich mit der experimentell beobachteten, stark ausgezogenen Kurve 1 in Fig. 10 erkennt man, dass $\partial\epsilon/\partial c$ und damit der Verlauf von $M(\tau)$ *unter relativ geringer Änderung der aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung gewonnenen Werte der Parameter τ_{or} , ϑ_{Ah} und q genau wiedergegeben werden kann*. Die erhaltene Übereinstimmung ist deswegen bemerkenswert, weil für diese Deutung von $M(\tau)$ *keinerlei zusätzliche willkürliche Parameter* verwendet worden sind.

7. Eigenschaften der Methylcellulose-Aggregate. – *a) Elektrische Eigenschaften. Kompensation der parallel zur Fadenachse liegenden Komponenten des Dipolmoments bei der Zusammenlagerung der Fäden zu Aggregaten.* Aus der in § 4 mitgeteilten Zeitabhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung konnte der Schluss gezogen werden, dass bei 20°C in den z. B. 0,1-proz. Lösungen von Methylcellulose vom Polymerisationsgrad $P = 120$ eine *starke Assoziation*, bei gleich konzentrierten Lösungen höheren Polymerisationsgrades (z. B. für $P = 890$) dagegen keine oder jedenfalls eine viel schwächere Assoziation vorliegt. In diesem Sinn ist beim Übergang von der Kurve für $P = 890$ zu den Kurven mit $P = 590, 350, 205$ bis $P = 120$ (Fig. 7) mit einer *zunehmenden Assoziation* der in den Lösungen vorhandenen Methylcellulose zu rechnen. Es soll jetzt näheres über die Art dieser Assoziation geschlossen werden.

Zunächst ist anzunehmen, dass bei der Zusammenlagerung eine vorzugsweise Orientierung *parallel zur Längsachse der Makromolekeln* stattfindet. Wenn sich hierbei die parallel und senkrecht zur Fadenachse gerichteten Komponenten des Dipolmomentes statistisch zueinander orientieren würden, so würde der Wert $\partial\epsilon/\partial c$, d. h. der statische Wert des Inkrementes unverändert bleiben; es würde das Relaxationszeitpektrum lediglich nach grösseren Werten von τ verschoben. D. h.: es müsste der Betrag von $\partial\epsilon/\partial c$ für verhältnismässig niedrige Frequenzen zunächst unverändert bleiben und es müsste der Abfall von $\partial\epsilon/\partial c$ im Bereiche mittlerer Frequenzen beim Übergang von $P = 890$ zu $P = 500$ *steiler* werden. Da die Kurven für $P < 890$ in allen Frequenzbereichen flacher als die Kurve für $P = 890$ verlaufen, ist zu schliessen, *dass bei der Zusammenlagerung keine statistische Orientierung, sondern eine vorzugsweise Kompensation insbesondere der Parallel-Komponenten der Dipolmomente der Einzel-fäden* stattfindet. Es ist also eine Antiparallelordnung der Fäden bei der Zusammenlagerung anzunehmen, unter praktisch exakter Kompensation der Längskomponenten des Dipolmomentes. (In ähnlicher Weise wie dies bei der Kristallisation von Cellulose oder Methylcellulose zutrifft). Diese Kompensation hat eine entsprechende Herabsetzung des Mittelwertquadrates des in der Volumeneinheit von der gelösten Substanz erzeugten Dipolmomentes und damit eine Herabsetzung des bei der Frequenz 0 erzeugten $\partial\epsilon/\partial c$ zur Folge, also das Verhalten wie es beim Übergang der Kurven für $P = 890$ zu $P = 120$ in Fig. 6 und 7 zum Ausdruck kommt.

Die bei der Zusammenlagerung erfolgende Kompensation der parallel zur Fadenachse liegenden Komponenten des Dipolmomentes hat ausserdem zur Folge, dass das resultierende Dipolmoment der Aggregate *im wesentlichen senkrecht zur Achse* der im

Aggregat vorhandenen Fäden, und damit *senkrecht zur Richtung grösster Polarisierbarkeit der Teilchen liegt*. Im Gegensatz hierzu hatte beim nicht aggregierten Teilchen die Richtung des resultierenden Dipolmomentes nahezu vollständig mit der Richtung grösster Polarisierbarkeit übereingestimmt. In überzeugender Weise wird durch dieses Bild die in § 4 beschriebene Beobachtung erklärt und bestätigt, wonach bei der *nicht aggregierten freien Molekel eine positive Doppelbrechung* (grösste optische Polarisierbarkeit in der Feldrichtung), beim *aggregierten Teilchen* dagegen eine *negative Doppelbrechung* (grösste optische Polarisierbarkeit senkrecht zur Feldrichtung) beobachtet wird²²⁾.

Die aus Fig. 7 zu entnehmende Feststellung, dass auch bei den stark aggregierten Teilchen (Kurve für Teilchen mit niedrigem Polymerisationsgrad) bei hohen Werten der Messfrequenz ein Abfall von $\partial\epsilon/\partial c$ eintritt, muss darauf zurückzuführen sein, dass *auch bei den Aggregaten* ein kleiner Anteil von Teildipolmomenten mit *kleiner* Relaxationszeit verbleibt, wobei es sich wahrscheinlich um aus den Aggregaten herausragende, relativ kurze Fadenteile und *nicht* um am Faden befindliche, relativ zur Fadenachse *bewegliche* dipoltragende Gruppen handelt.

Wie im folgenden Abschnitt (b) gezeigt wird, liegen bei 0,1-proz. Lösungen von Methylcellulose vom Polymerisationsgrad 120 bei 20°C *Aggregate* vor, welche zu 96% aus Wasser bestehen. Wenn beim Präparat mit $P = 890$ ein wesentlicher Teil des im kurzwelligen liegenden Relaxationszeitspektrum von einer Einstellung von relativ zur Fadenachse beweglichen, dipoltragenden Gruppen herrühren würde, so müsste ähnliches für die Präparate mit niedrigem Polymerisationsgrad ebenfalls gelten, und zwar auch dann, wenn dieselben (die Präparate mit niedrigem Polymerisationsgrad) zu Aggregaten, welche zu 96% aus Wasser bestehen, *zusammengelagert* werden; d. h. es würde das kurzwellige Relaxationsspektrum auch *quantitativ* durch die *Zusammenlagerung kaum berührt*. Aus Fig. 7 kann daher geschlossen werden, dass relativ zur Fadenachse bewegliche dipoltragende Gruppen bei der Methylcellulose keine grosse Rolle spielen können.

b) *Absolute Grösse der Aggregate für $P = 120$ in 0,1-proz. Lösung bei 20°C*. Durch Kombination der an 0,1-proz. Lösungen der Methylcellulose vom Polymerisationsgrade 120 bei 20°C mitgeteilten Beobachtungen über die Viskosität einerseits, die Orientierungsrelaxationszeit (beim KERR-Effekt) andererseits, ist es möglich, genaueren Aufschluss über den Aggregationsgrad, die absoluten Abmessungen, und über den relativen Gehalt der aggregierten Teilchen an Methylcellulose zu erhalten.

Zunächst ergab sich aus der beim KERR-Effekt beobachteten Orientierungsrelaxationszeit, dass die in der Lösung vorhandenen Teilchen ($P = 120$) im Mittel bei 20° einen Radius von ungefähr 10^{-5} cm besitzen müssen (Ende von § 4). Andererseits zeigte dieselbe Lösung bei 20° eine relative Viskositätserhöhung $(\eta - \eta_0)/\eta_0 = 0,065$. Da für

²²⁾ In einer kürzlich erschienenen Arbeit wird von S. FUJISHIGE, Nature (London) 189, 653 (1961), an Lösungen von Methylcellulose, welche während längerer Zeit auf etwa 30°C erwärmt worden waren, eine starke Änderung (Erhöhung) des Betrages und eine Änderung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung festgestellt. Es ist offensichtlich, dass dieser ganze Effekt, welcher in der angegebenen Arbeit als «Neuerscheinung auf dem Gebiete der Strömungsdoppelbrechung» bezeichnet wird, in vollem Umfange durch die bei höherer Temperatur eintretende starke Aggregatbindung zu deuten ist.

eine Suspension isodiametrischer (also ungefähr kugelförmiger) Teilchen nach EINSTEIN die Beziehung²³⁾

$$(\eta - \eta_0)/\eta_0 = 2,5 \cdot \psi$$

gilt, folgt, dass die in einem ml der 0,1-proz. Methylcelluloselösung vorhandenen Molekelaggregate ein Volumen von $0,065/2,5 = 0,026$ ml beanspruchen, bzw. dass ein Gramm der in der 0,1-proz. Lösung bei 20° aggregierten Methylcellulose ein Volumen von 26 ml beansprucht²⁴⁾. Da nach den Beobachtungen über die elektrische Doppelbrechung das einzelne Aggregatteilchen einen Radius von 10^{-5} cm und damit ein Volumen von $4,2 \cdot 10^{-15}$ ml besitzt, folgt weiter, dass im einzelnen Aggregatteilchen $4,2 \cdot 10^{-15}/26 = 1,6 \cdot 10^{-16}$ g Methylcellulose vorhanden sind, was einem Molekulargewicht des Molekelaggregates von $M_{\text{aggregat}} = 9,6 \cdot 10^7$ oder dem Vorhandensein von $P_{\text{aggregat}} = M_{\text{aggregat}}/190 = 5,1 \cdot 10^5$ Grundmolen Methylcellulose pro Molekelaggregat, bzw. dem Vorhandensein von $P_{\text{aggregat}}/120 = 4,2 \cdot 10^3$ einzelner Makromolekeln vom Polymerisationsgrade 120 in jedem Makromolekelaggregat entspricht.

c) *Einfluss der Aggregatbildung auf die Viskosität der Lösung.* Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass bei der 0,1-proz. Lösung von Methylcellulose vom Polymerisationsgrad 120 beim Übergang von 10° zu 20°C eine Abnahme von $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ um 15%, nämlich eine Abnahme von 75 auf 65 eintritt. Bei weiterer Steigerung der Temperatur erfolgt in geringem Umfange zunächst eine weitere Abnahme und anschliessend wieder eine Zunahme von $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c$. Nun haben die vorstehenden Untersuchungen über KERR-Effekt und dielektrisches Verhalten gezeigt, dass bei der 0,1-proz. Lösung mit $P = 120$ bei 10° eine völlig klare und praktisch genommen nicht oder kaum assoziierte Lösung (mit positivem KERR-Effekt und unmessbar *rascher* Einstellung der Molekeln im elektrischen Felde) vorliegt, bei 20° dagegen eine assoziierte Lösung, in welcher je ungefähr 4000 einzelne Makromolekeln vom Polymerisationsgrad 120 zu einem Makromolekelaggregat vereinigt sind. Aus der genannten Beobachtung über die Viskosität folgt somit, dass die Zusammenlagerung der Makromolekeln vom Polymerisationsgrad 120 zu Aggregaten von 4000-fachem Teilchengewicht die Viskosität der 0,1-proz. Lösung um nur ungefähr 15% ändert, und zwar *erniedrigt*. Einer grossen Änderung des Teilchengewichts steht in diesem Fall eine nur geringfügige Änderung der Viskosität der Lösung gegenüber.

Wir glauben, dass dieser Feststellung eine grundsätzliche Bedeutung insofern zukommt²⁵⁾, als sie an einem konkreten Beispiel zeigt, *dass einer sehr grossen Erhöhung des Teilchengewichts durch Assoziation in Lösung keine oder nur eine geringfügige Änderung der Viskosität zu entsprechen braucht*. Tatsächlich zeigt eine theoretische Betrachtung²⁶⁾, dass einer Teilchenzusammenlagerung je nach der Art, in welcher die Zusammenlagerung erfolgt, eine sehr starke Erhöhung, keine Erhöhung oder sogar eine Erniedrigung der Viskosität entsprechen kann. Der im Fall der Methylcellulose gebrachte Nachweis, dass einer 4000-fachen Erhöhung des Teilchengewichts keine oder *beinahe keine* Viskositätsänderung entspricht, soll daher nicht dahin verallgemeinert

²³⁾ A. EINSTEIN, Ann. Physik [4] 17, 549 (1905); 19, 289, 371 (1906); 34, 591 (1911).

²⁴⁾ Über die Berechtigung der Annahme, dass es sich um ungefähr isodiametrische Teilchen handelt, siehe das in Abschnitt 4c über die Beobachtungen bei 30–40° im Phasenkontrastmikroskop Gesagte.

²⁵⁾ Für weitere Einzelheiten siehe W. KUHN & P. MOSER, Makromol. Chem. 44, 71 (1961).

²⁶⁾ Siehe z. B. W. KUHN, 11^e Conseil de Chimie SOLVAY, Bruxelles 1959; Intersci. Publ. Inc., New York, S. 167.

werden, dass eine Zusammenlagerung nie eine Viskositätsänderung bewirken würde. Die Verallgemeinerung geht vielmehr dahin, dass aus dem Eintreten oder Ausbleiben einer Viskositätsänderung in Lösungen keine *raschen* Schlüsse auf das Verhalten des Teilchengewichtes gezogen werden dürfen.

ZUSAMMENFASSUNG

An verdünnten wässrigen Methylcelluloselösungen wurden nebeneinander festgestellt:

1. die *elektrische Doppelbrechung* als Funktion des Polymerisationsgrades und der Temperatur, und als Funktion der Zeit nach dem Einschalten des elektrischen Feldes.

2. die *Dielektrizitätskonstante* (das dielektrische Inkrement) mit der FÜRTH'schen Ellipsoidmethode sowie mit Hilfe einer Brückenmethode, ebenfalls als Funktion des Polymerisationsgrades und der Temperatur, sowie als Funktion der Messfrequenz.

3. die *spezifische Viskosität* für dieselben Lösungen, ebenfalls als Funktion der Temperatur und des Polymerisationsgrades.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden:

Beim Erwärmen einer Lösung von Methylcellulose erfolgt mit steigender Temperatur eine teilweise Dehydratation der in kaltem Wasser vollkommen solvatisierten Fäden und gleichzeitig damit eine Parallellagerung zu losen Agglomeraten. Bei der Zusammenlagerung zu den Aggregaten kompensieren sich die Dipolmomente der statistischen Fadenelemente in Richtung der Fadenachsen, während die Dipolmomente senkrecht dazu nahezu statistisch addiert werden. Als Folge hiervon besitzt das Aggregat ein resultierendes Dipolmoment, welches senkrecht zur Fortschreitungsrichtung der Mehrheit der Fäden und somit senkrecht zur Hauptpolarisierbarkeitsrichtung steht. Dieser Effekt gibt zu einer negativen elektrischen Doppelbrechung des Aggregates Anlass. Die nicht aggregierten gelösten Fäden hingegen zeigen eine positive Doppelbrechung sowie ein positives dielektrisches Inkrement.

Aus der Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Inkrements, welches bei einer Lösung unter Bedingungen, unter denen keine Aggregation stattfindet, beobachtet wurde, konnte auf *das dielektrische Relaxationszeitspektrum nicht aggregierter Methylcellulose* vom Polymerisationsgrad 890 geschlossen werden. Dieses dielektrische Relaxationszeitspektrum erstreckt sich ungefähr von $\tau = 10^{-6}$ s bis zu $\tau = 10^{-4}$ s, also über einen Bereich von 2 Zehnerpotenzen in τ . Diese Tatsache und die ungefähre Verteilung des Relaxationszeitspektrums kann aus Daten über die Abmessungen und die innere Zähigkeit der Methylcellulosefäden, die aus der Viskosität und Strömungsdoppelbrechung und deren Abhängigkeit vom Strömungsgefälle in früheren Arbeiten ermittelt worden waren, vorausberechnet werden.

Aus der beim KERR-Effekt an den Lösungen eines Präparates vom Polymerisationsgrad 120 beobachteten Orientierungsrelaxationszeit ($\tau \approx 10^{-2}$ s) und aus der an denselben Lösungen beobachteten Viskosität ergibt sich, dass in diesen Lösungen bei 20°C Aggregate vorliegen, in welchen je etwa 4000 einzelne Makromolekeln (vom Polymerisationsgrad 120) zu einem Makromolekelaggregat zusammengelagert sind. In überraschender Weise zeigt es sich, dass diese Zusammenlagerung die Viskosität der Lösung fast unverändert lässt.

Physikalisch-Chemisches Institut
der Universität, Basel