

700 m $\mu$  positiv. Beim dünn-schichtchromatographischen Vergleich (inkl. Mischchromatogramme) in fünf Trennsystemen verhielten sich die isolierte Verbindung und 1,2,3,4-Tetrahydroharmin identisch. Nach diesen Daten ist der Naturstoff (+)-1,2,3,4-Tetrahydroharmin<sup>8)</sup>.

## SUMMARY

From an intoxicating snuff powder used by a tribe of South American Indians harmin (I) and (+)-1,2,3,4-tetrahydroharmin (II) have been isolated.

Chemische Forschungsabteilung der  
F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., A.G., Basel

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. H. WASSÉN & B. HOLMSTEDT, *Ethnos* 1963, 5 ff.  
 [2] B. HOLMSTEDT, «Tryptamine Derivatives in Epená, an Intoxicating Snuff Powder Used by Some Tribes of South American Indians»; in Vorbereitung.  
 [3] H. BECHER, Die Surára und Pakidái. Zwei Yanonámi-Stämme in Nordwestbrasilien. Mitteilungen aus dem Museum für Völkerkunde in Hamburg, XXVI (1960).  
 [4] F. A. HOCHSTEIN & A. M. PARADIES, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 5735 (1957), und dort zitierte Arbeiten.  
 [5] D. F. DOWNING, *Quarterly Reviews*, 16, 145 (1962); dort weitere Literatur.  
 [6] A. PLETSCHER, K. F. GEY & P. ZELLER in E. JUCKER, Fortschritte der Arzneimittelforschung, Vol. II, 525, Basel/Stuttgart 1960.

<sup>8)</sup> HOCHSTEIN & PARADIES [4] geben für (+)-1,2,3,4-Tetrahydroharmin den Smp. 198,4–199,8° und  $[\alpha]_D^{25} = +32^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>) an.

## 119. Geometrische Parameter von Fadenmolekel-Modellen und ihr Einfluss auf den Translationswiderstand bei Ausschaltung der Wandstörung

von F. Moning und W. Kuhn†

(2. IV. 64)

### 1. Problemstellung

Fadenmolekeln in Lösung bilden lockere Knäuel, deren Gestalt sich infolge der thermischen Molekularbewegung fortwährend verändert. Man kann ihr hydrodynamisches Verhalten (Diffusion, Sedimentation usw.) theoretisch erfassen, indem man sie nach W. KUHN [1]<sup>1)</sup> durch *statistische Molekeln* ersetzt, die entweder aus  $N_m$  geraden Teilen von der einheitlichen Länge  $A_m$  oder aus  $N_\sigma$  Kreissegmenten von der einheitlichen Bogenlänge  $B_\sigma$  bestehen (Abschnitt 2). Diese Ersatzmolekeln sollen die gleiche Fadenlänge  $L$  haben wie die aus  $Z$  monomeren Resten von der Länge  $b$  aufgebauten wirklichen Molekeln. Es ist also

$$L = N_m A_m = N_\sigma B_\sigma = b Z. \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1101.

Ihr hydrodynamischer Translationswiderstand in einer Flüssigkeit von der Viskosität  $\eta$  kann nach einem *hydrodynamischen Ähnlichkeitsprinzip* von H. KUHN [2] in der Form

$$K = \lambda L \eta v^2 \quad (2)$$

dargestellt werden. Dabei hängt der *Formfaktor*  $\lambda$  nur von der jeweiligen Gestalt der Knäuel und von der hydrodynamischen Dicke  $d_h$  des Molekelfadens ab. Für verschiedene grosse, aber geometrisch ähnliche Körper ist er gleich. Infolgedessen kann er an makroskopischen, aus Draht hergestellten Modellen mit Hilfe von Fallversuchen in einer zähen Flüssigkeit gemessen werden. Auf diese Weise ist es dem genannten Verfasser gelungen, eine Abhängigkeit der Reziproken  $1/\lambda$  von den geometrischen Parametern  $A_m$ ,  $d_h$  und  $N_m$  festzustellen. Nach einer gewissen Korrektur [3] ist demnach der zeitliche Mittelwert:

$$\frac{1}{\lambda} = 0,16 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,136 \sqrt{N_m} - 0,03. \quad (3)$$

Daraus findet man für die Diffusionskonstante mit Hilfe der Gleichung von EINSTEIN & SMOLUCHOWSKI  $D = k T v / K$ :

$$D = \frac{k T}{b \eta} \frac{1}{Z} \left( 0,16 \log \frac{A_m}{d_h} - 0,03 + 0,136 \sqrt{\frac{b}{A_m}} \sqrt{Z} \right). \quad (4)$$

In gleicher Weise lässt sich auch eine Beziehung für die Sedimentationskonstante  $s$  herleiten. Durch Vergleich dieser Ergebnisse mit Messungen von  $D$  und  $s$  bei verschiedenen Polymerisationsgraden  $Z$  können dann die einem bestimmten Molekelfaden zuzuordnenden geometrischen Parameter  $A_m$  und  $d_h$  bestimmt werden [3]. Nun sind aber die Zahlenfaktoren der Gleichung (3) noch unsicher, da sie sich nur auf wenige Fallversuche stützen. Eine breitere experimentelle Grundlage dafür zu schaffen, war deshalb *das Ziel der vorliegenden Arbeit*. Es mussten also mit passend hergestellten Molekelmodellen Fallversuche in einer zähen Flüssigkeit durchgeführt werden, wobei es galt, bisherige systematische Fehler nach Möglichkeit auszumerzen.

## 2. Herstellung und Ausmessung der Molekelmodelle

In einer Fadenmolekel ist infolge der Drehbarkeit der C-C-Bindungen ein aus wenigen isomeren Resten bestehender Abschnitt schon so beweglich, dass die Richtungen seiner Enden voneinander unabhängig sind. Deshalb müssen die in Abschnitt 1 erwähnten statistischen Molekeln so gedacht werden, dass ihre aufeinanderfolgenden geraden Fadenelemente  $A_m$  zufällige Richtungen haben (Knickmodelle), oder dass die Kreissegmente  $B_\sigma$  in ihren Endpunkten zufällig gerichtete Tangenten aufweisen (Segmentmodelle Fig. 1).

Ein solches Modell schmiegt sich dann einer Augenblicksgestalt der wirklichen Molekel gut an und verhält sich deshalb hydrodynamisch gleich wie diese. Bei der Herstellung solcher Modelle in makroskopischem Maßstabe galt es also, für jedes einzelne Teilstück eine Zufallsrichtung zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde ein besonderes *Kreiselgerät* angefertigt, das aus zwei aufeinandergebauten Kreiseln be-

<sup>2)</sup> Da in dieser Arbeit nur von der Translation die Rede ist, wird hier statt  $\lambda_{\text{trans}}$  nur  $\lambda$  geschrieben.  $\lambda_{\text{rot}}$  kommt nicht vor.

steht und jeweils eine zufällige räumliche Richtung mit einem zufälligen Azimut  $\psi$  und einer zufälligen Neigung  $\beta$  liefert. Es lässt sich leicht zeigen, dass man damit die geforderte statistische Gleichverteilung der räumlichen Richtungen erhält, wenn man den erkreiselten Winkel  $\beta$  jedesmal so auf den Wert  $\beta^*$  vermindert, dass

$$\sin \beta^* = 2 \beta / \pi \tag{5}$$

ist [4]. Eine entsprechende Hilfsteilung am Vertikalkreisler ermöglicht die jeweilige Korrektur ohne Rechnung (Angaben über diese Teilung s. Tab. 6 von [4]). Die Richtungsübertragung von einem solchen Kreislergerät auf den Modelldraht ist zuverlässiger als von der bisher üblichen Kugel.

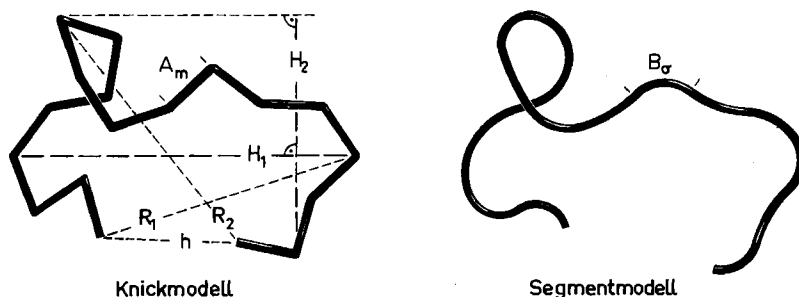


Fig. 1. Aus Draht hergestellte Modelle statistischer Molekeln

Bei den Knickmodellen sind die geraden Teilstücke räumlich statistisch orientiert, bei den Segmentmodellen die Tangenten der Segmentenden

Zurechtgebogen wurden die Modelle aus einem 1 mm dicken Aluminiumdraht von der Länge  $L$  (Tab. 1), auf dem zum voraus die Abschnitte  $A_m$  oder  $B_\sigma$  markiert waren. Jeweilen vor dem «Erkreiseln» einer neuen Richtung wurde das vorhergehende Fadenelement in einer Spannzange festgeklemmt.

Tabellc 1. Die Modellserien für die hydrodynamischen Untersuchungen

Jede Serie besteht aus 10 Modellen. Es «entsprechen sich» je die folgenden zwei Serien: 0–I; I\*–II\*; III\*–IV\*.

Art der Modelle	Serie Nr.	$(N_m)$ $N_\sigma$	$(A_m)$ $B_\sigma$ cm	$d_h$ mm	$L$ cm	$(A_m/d_h)$ $B_\sigma/d_h$	$\overline{H}_1$ cm
Knick-	0	(49)	(0,8)	1	39,2	(8)	7,8
Segment-	I	$48 + 2 \cdot 1/2$	0,8	1	39,2	8	8,2
Segment-	I*	48	0,8	1	38,4	8	8,5
Segment-	II*	48	0,2	1	9,6	2	2,1
Segment-	III*	4	0,8	1	3,2	8	1,9
Segment-	IV*	4	0,2	1	0,8	2	0,5

Ein so hergestelltes Modell stellt eine Augenblicksgestalt der betreffenden Molekel dar, und nur eine Mehrzahl solcher Modelle kann der fortwährenden Gestaltänderung der wirklichen Molekel Rechnung tragen. Es wurden deshalb *Serien* von je 10 Model-

len gebildet (Tab. 1). Dabei «entsprechen sich» je die zwei, die im selben Felde untereinander stehen, in dem Sinne, dass ein Modell der einen Serie *dieselben aufeinanderfolgenden räumlichen Zufallsrichtungen* aufweist wie das jeweiligen entsprechende Modell der andern Serie<sup>3)</sup>. Im besonderen Falle der Serien 0 und I ist zu beachten, dass die *Knickmodelle* aus 49 Fadenelementen bestehen, also 48 *Knickpunkte* haben, denen 48 *Bogenstücke* der entsprechenden *Segmentmodelle* zugeordnet sind. Um für diese beiden Serien trotzdem gleiche Fadenlängen  $L$  zu erreichen, wurden die Enden der *Segmentmodelle* um kleine gerade Stücke von der Länge  $1/2 B_\sigma$  verlängert.

Wenn eine solche Serie von 10 Modellen die unendlich vielen möglichen Gestalten eines Molekelknäuels vertreten soll, müssen ihre geometrischen Parameter bestimmte Bedingungen erfüllen (Abschnitt 5). Unter anderem gilt für den Endpunktsabstand  $h$  nach [1] und [3]:

$$\bar{h}^2 = N_m A_m^2 \quad \text{bei Knickmodellen}^4) \quad (6)$$

$$\bar{h}^2 = 1,532 N_\sigma B_\sigma^2 \quad \text{bei Segmentmodellen (s. Gl. (34)).} \quad (7)$$

Es war deshalb erforderlich, die *geometrischen Parameter* der Modelle zu messen. Dies geschah mit einem *optischen Messgerät* im Schattenwurf [4]. Die sämtlichen gemessenen Werte von  $h$ ,  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ ,  $R$ ,  $a_1$ ,  $A_{II}$ <sup>5)</sup> wurden in Tabellen festgehalten (Tab. 19–23 von [4]).

Aus diesen Zahlen ergab sich, dass die *Knickmodelle* der Serie 0 in  $\sqrt{\bar{h}^2}$  bzw.  $\bar{h}$  um etwa 7% zu gross sind, was nicht der Streuung zugeschrieben werden konnte. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass es sich hier zur Hauptsache um einen systematischen *Knickfehler* handelt: Bei der Zurechtbiegung des Modelldrahtes entstehen nämlich statt scharfer Knicke immer Rundungen, so dass alle äusseren Abmessungen der Modelle *zu gross* werden. Dieser Fehler lässt sich nicht vermeiden. Man kann ihn aber theoretisch berechnen (Anhang B, Gleichung (39)). Er ist grösser als man erwartet, und beträgt z. B. bei Serie 0 nicht weniger als 5% (Schluss von Anhang B). Bei den 7% (s. o.) sind also nur 2% der Streuung zuzuschreiben.

Im Gegensatz zu diesen *Knickmodellen* erwiesen sich die *Segmentmodelle* der Serie I als *zu klein*. Der lineare Fehler von 8% stimmte in Vorzeichen und Ausmass mit Werten überein, die auch H. KUHN und seine Mitarbeiter [5] an ihren Modellen festgestellt hatten. Eine nähere Prüfung ergab [4], dass es sich hier um einen systematischen *Biegungsfehler* handelt: Beim Zurechtbiegen des Modelldrahtes neigt man nämlich dazu, die einzelnen Bogenelemente  $B_\sigma$  in der Mitte zu stark und an den Enden zu schwach zu krümmen. Dadurch werden die Sehnen zu kurz. Eine Kontrolle an 48 Segmenten ergab tatsächlich eine systematische, je nach Richtungsunterschied der Endtangentialen verschieden grosse Abweichung vom Sollwert (graphisch dargestellt in

<sup>3)</sup> Zwei «sich entsprechende» *Segmentmodelle* sind nur dann geometrisch ähnlich, wenn ihre Drahtdicken  $d_h$  sich wie ihre Bogenlängen  $B_\sigma$  verhalten, was hier nicht zutrifft.

<sup>4)</sup> Weitere bekannte Parameterbeziehungen s. Abschnitt III 4 von [4]. Im Falle grosser  $N$  ist  $\bar{h} = \sqrt{8 \bar{h}^2 / 3 \pi} = 0,922 \sqrt{\bar{h}^2}$ .

<sup>5)</sup>  $h$  ist der Endpunktsabstand,  $H_1$  die grösste Ausdehnung des Modells,  $H_2$  die in der Projektion gemessene grösste Ausdehnung rechtwinklig zu  $H_1$ ,  $H_3$  die in der Projektion gemessene Ausdehnung rechtwinklig zu  $H_1$  und  $H_2$ .  $R_1$  und  $R_2$  sind die grössten Entfernungen von den beiden Endpunkten,  $a_1$  und  $A_{II}$  die in der Projektion gemessenen grössten Ausdehnungen parallel und rechtwinklig zu  $h$ .

Abb. 9 von [4]). Dieser Fehler lässt sich bei entsprechendem Zeitaufwand vermeiden. Dazu ist eine Kontrolle der Sehnenlängen nützlich.

Für die hydrodynamischen Hauptversuche zur Kontrolle und allfälligen Korrektur von Gleichung (3) wurden die 40 Modelle der Serien I\* bis IV\* vorgesehen. Da ein systematischer Fehler ihrer äusseren Abmessungen sich auf den Formfaktor  $\lambda$  merklich ausgewirkt hätte (s. Abschnitt 4), wurde bei ihrer Herstellung sorgfältig auf die Vermeidung des Biegungsfehlers geachtet. Im Gegensatz dazu konnten bei den Serien 0 und I, die nur zu Voruntersuchungen dienten (Abschnitt 4), die obengenannten systematischen Fehler in Kauf genommen werden.

### 3. Durchführung und Auswertung der Fallversuche

Zur experimentellen Bestimmung des Formfaktors  $\lambda$  nach Gleichung (2) misst man die Geschwindigkeit  $v$  des betreffenden Molekelmodells bei gleichförmiger Fallbewegung in einer zähen Flüssigkeit. Die Kraft  $K$  ist dann das Gewicht des Modells vermindert um den Auftrieb.

Die Hauptfallversuche mit den Serien I\* bis IV\* (Tab. 1) wurden in *medizinischem Rizinusöl*, Marke «Girafe» der Firma AG VORM. B. STEGFRIED, Zofingen, ausgeführt. In Voruntersuchungen liess sich feststellen, dass dieses Öl *keine nachweisbare Strukturviskosität* zeigte und dass die in ihm fallenden Molekelmodelle *keine Turbulenz* hervorriefen [4]. Seine Viskosität  $\eta$  wurde vor jeder Versuchsreihe mit Hilfe der Kugelfallmethode unter Berücksichtigung der Wandstörung nach LADENBURG-FAXÉN bestimmt<sup>6)</sup>, nachdem es jeweils vorher kräftig gerührt worden war. Seine während einer Versuchsreihe auftretenden Temperaturänderungen von wenigen Hundertstelgraden konnten ausserdem mit Hilfe einer Viskosität/Temperatur-Kurve leicht rechnerisch ausgeglichen werden. Als Ölbehälter diente ein grosser Glaskasten von quadratischem Grundriss mit 51 cm Kantenlänge, in den sich verschieden weite durchsichtige *Einsatzzylinder* mit verschiebbaren Bodenplatten stellen liessen. Das ermöglichte es, kurz nacheinander Fallversuche in verschieden dimensionierten Zylindergefässen mit derselben Flüssigkeit durchzuführen (Abschnitt 7). Dem bequemen und raschen Hantieren im Öl diente eine ferngesteuerte allseitig verschiebbare *Greifzange* [4], die während der Fallversuche aus dem Kasten herausgezogen war. – Für die Vorversuche mit den Modellen der Serien 0 und I wurde *technisches Rizinusöl* (Qualität «*pro sapone*») in einem Glasstutzen von 25 cm Durchmesser benützt.

Wegen der statistisch wechselnden Lage, die eine Fadenmolekel während des Fallens einnimmt, hatte man die Formfaktoren der Modelle jeweils für die Bewegung parallel zu  $H_1$  ( $\lambda_{\parallel}$ ) und parallel zu  $H_3$  ( $\lambda_{\perp}$ ) zu messen und den Mittelwert für ein Modell nach der Formel

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\lambda_{\parallel}} + \frac{2}{\lambda_{\perp}} \right) \quad (8)$$

zu bestimmen [2].

Eine feine *Golddrahtumwicklung* von wenigen Windungen an passender Stelle sorgte nötigenfalls dafür, dass das Modell während des Fallens *sich nicht drehte*. Gewicht und Auftrieb dieser Umwicklung kamen bei der Bestimmung der Antriebskraft  $K$  mit in Rechnung.

Da eine wirkliche Fadenmolekel in Lösung nicht nur ihre Lage, sondern auch ihre Gestalt fortwährend verändert, ist ihr jener mittlere Formfaktor  $\lambda$  zuzuschreiben, der sich aus Fallversuchen mit einer ganzen Serie passender Modelle ergibt. Zu seiner Bestimmung wurden die Reziproken  $1/\lambda$  der einzelnen Modelle arithmetisch gemittelt [2].

<sup>6)</sup>  $K = K_{\infty} (1 + 2,1 d/D_G) (1 + 1,65 d/H_G)$ , mit  $K_{\infty} = 3 \pi d \eta v$ . Die Gleichung gilt für kleine Kugeln mit dem Durchmesser  $d$  in einer Flüssigkeitssäule vom Durchmesser  $D_G$  und der Höhe  $H_G$  [6]; s. a. WIEN-HARMS, Handb. d. exp. Physik IV, 1.

#### 4. Vergleich von Knickmodellen und Segmentmodellen, Abhängigkeit des Formfaktors von den Hauptachsen

In bisherigen Arbeiten über Fadenmolekeln kamen zum Teil Knickmodelle, zum Teil Segmentmodelle zur Anwendung. Es drängte sich deshalb ein Vergleich dieser beiden Modellarten auf. Insbesondere stellte sich die Frage, ob Knickmodelle bei Fallversuchen, indem sie die Flüssigkeit in den Knickwinkeln mitschleppen, vielleicht systematisch zu hohe Formfaktorwerte ergeben. Zur Abklärung dieser Frage wurden in einem Gefäss von 25 cm Durchmesser Fallversuche mit den Knickmodellen der Serie 0 und den ihnen «entsprechenden» Segmentmodellen der Serie I vorgenommen. Die beiden Serien stimmen in den aufeinanderfolgenden Zufallsrichtungen, der Fadenlänge  $L$  und der hydrodynamischen Dicke  $d_h$  überein (Tab. 1). Es ergab sich dabei eine Korrelation zwischen dem Formfaktor und den Modellhauptachsen. Für die Knickmodelle wie für die Segmentmodelle gilt dieselbe Beziehung (Fig. 2):

$$\lambda = 0,174 \sqrt{H_1 H_2} + 0,15, \quad (9)$$

oder näherungsweise (gestrichelte Gerade):

$$\lambda = 0,2 \sqrt{H_1 H_2} \text{ } ^7). \quad (9a)$$

Andere Möglichkeiten der Korrelation (mit  $h$ ,  $H_1$ ,  $\sqrt[3]{H_1 H_2^2}$ ,  $\sqrt[3]{H_1 H_2 H_3}$ ) wurden ebenfalls geprüft, ergaben aber grössere Streuungen. Insbesondere konnte kein systematischer Einfluss von  $H_3$  auf  $\lambda$  festgestellt werden.

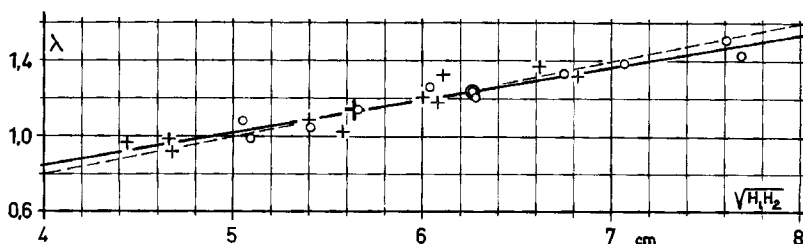


Fig. 2. Abhängigkeit des Formfaktors von den Hauptachsen  
(+ Knickmodelle, o Segmentmodelle mit den betr. Schwerpunkten)

Aus diesen Tatsachen schliessen wir:

1. Der Formfaktor  $\lambda$  eines einzelnen Molekelmodells hängt entscheidend von dessen Hauptachsen  $H_1$  und  $H_2$  ab. Für den mittleren Formfaktor einer Modellserie ist deshalb die Häufigkeitsverteilung von  $H_1$  und  $H_2$  von Bedeutung (Abschnitt 5).

2. Ein einzelnes Knickmodell hat denselben Formfaktor  $\lambda$  wie ein Segmentmodell, wenn es mit diesem in  $d_h$ ,  $L$ ,  $H_1$  und  $H_2$  übereinstimmt. Auf die Art der Krümmung kommt es nicht an<sup>8)</sup>. Eine Mitschleppung von Flüssigkeit in den Winkeln der Knick-

<sup>7)</sup> Die Koeffizienten dieser zwei Gleichungen gelten für den Fall, dass Wandstörung vorliegt (vgl. Abschnitte 7–10).

<sup>8)</sup> Die bei den Serien 0 und I zusätzlich vorhandene Übereinstimmung in  $N = 49$  ist offenbar nicht wesentlich, da es auf die Art der Krümmung nicht ankommt.

modelle stört den Formfaktor nicht merklich, vermutlich, weil die Knickungen nicht absolut scharf sind.

3. Stimmt eine *Serie von Knickmodellen* mit einer Serie von Segmentmodellen in  $d_h$ ,  $L$  und  $\bar{h}^2$  überein – und mit letzterem praktisch auch in den Häufigkeitsverteilungen von  $H_1$  und  $H_2$  –, so stimmen die beiden Serien auch im mittleren Formfaktor  $\lambda$  überein, und für die Umrechnung von Knickmodellen auf Segmentmodelle ergeben sich mit Hilfe der Gleichungen (1), (6) und (7) die in frühern Arbeiten schon benützten Beziehungen [3]:

$$N_\sigma = 1,532 N_m \quad B_\sigma = A_m/1,532. \quad (10)$$

### 5. Die Idealverteilung der Parameter $h$ , $H_1$ und $H_2$ und die Anpassung der Modellserien an die betreffenden Grundgesamtheiten

Die Grundgesamtheit der unendlich vielen möglichen Gestalten einer Fadenmolekel kann praktisch immer nur durch eine Serie von verhältnismässig wenigen Molekelmodellen dargestellt werden. Soll eine solche Serie trotzdem das richtige Mittel von  $1/\lambda$  liefern, so muss sie nicht bloss in den Mittelwerten von  $h$ ,  $H_1$  und  $H_2$ , sondern auch in deren Häufigkeitsverteilungen mit der Grundgesamtheit übereinstimmen, da  $1/\lambda$  nach Gleichung (9) nicht linear von  $H_1$  und  $H_2$  abhängt.

Eine solche Häufigkeitsverteilung z. B. des Parameters  $h$  kann durch die *Verteilungskurve*  $W_h \cdot \bar{h}$  in Funktion von  $h/\bar{h}$  wiedergegeben werden (Fig. 3). Für unsere Zwecke besser geeignet ist die zugehörige *Integralkurve*  $\int_0^{h/\bar{h}} W_h \cdot \bar{h} \cdot d(h/\bar{h})$  in Funktion von  $h/\bar{h}$  (Fig. 4). Für die vorliegende Arbeit handelte es sich also darum, *die für die Grundgesamtheit gültigen, idealen Integralkurven* von  $h$ ,  $H_1$  und  $H_2$  in den Fällen  $N_\sigma = 48$  und  $N_\sigma = 4$  zu ermitteln (s. Serien I\* bis IV\* in Tab. 1).

Die Integralkurven für den Fall  $N_\sigma = 48$  konnten graphisch aus den von H. KUHN und Mitarbeitern experimentell gefundenen Verteilungen bestimmt werden<sup>9)</sup>. Um zu prüfen, ob sie auch für  $N_\sigma = 4$  gelten, wurde zunächst der Fall  $N_\sigma = 1$  theoretisch durchgerechnet (Anhang A). Dabei zeigte sich, dass die so gefundenen Kurven erheblich von jenen für  $N_\sigma = 48$  abweichen. Es mussten deshalb auch für  $N_\sigma = 4$  besondere Integralkurven erwartet werden. Da sie nur auf experimentellem Wege zu gewinnen waren, wurde eine Serie von 100 Modellen in grossem Maßstabe aus besonders geeignetem Material äusserst sorgfältig hergestellt (Serie X von [4], mit  $B_\sigma = 5$  cm aus AVIOMAG-Draht von 1,5 mm Dicke). Dabei wurde vor allem der systematische Biegungsfehler (Abschnitt 2) – u. a. auch durch Kontrolle der Sehnenlängen – unterdrückt. Der experimentelle Mittelwert  $\sqrt{\bar{h}^2} = 11,57$  cm stimmte denn auch gut mit dem exakten theoretischen Wert 11,60 überein (Gleichung (34)). Aus den gemessenen Werten von  $h$ ,  $H_1$ ,  $H_2$  dieser Serie ergaben sich dann die entsprechenden idealen Integralkurven, und daraus nebenbei auch die zugehörigen Verteilungskurven (Fig. 4 und 3).

Mit Hilfe der so bestimmten Integralkurven konnten dann die Serien I\* und III\* den entsprechenden Grundgesamtheiten aller möglichen Gestalten *angepasst* werden, indem aus 14 bzw. 19 Modellen jene 10 ausgewählt wurden, die zugleich in  $h$ ,  $H_1$  und  $H_2$  die beste Übereinstimmung mit den idealen Integralkurven ergaben (Abb. 42 und

<sup>9)</sup> Die Kurven aus [5] gelten zugleich für  $N_\sigma = 30$  und  $N_\sigma = 60$ , also auch für  $N_\sigma = 48$ .

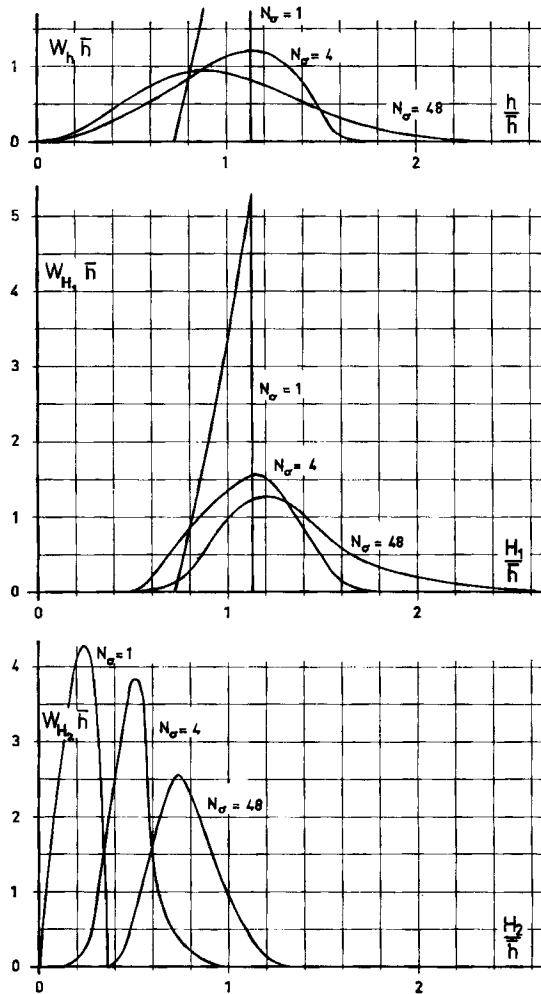


Fig. 3. Ideale Verteilungskurven der Parameter  $h$ ,  $H_1$ ,  $H_2$  von Segmentmodellen mit  $N_\sigma = 1, 4$  und  $48$

43 von [4]). Diese Serien liefern aus den eingangs erwähnten Gründen zuverlässigere Mittelwerte von  $\lambda$  als 10 beliebige, nacheinander hergestellte Modelle. Sie weichen in  $\sqrt{\overline{h^2}}$  nur um etwa 1% vom Idealwert ab (Tab. 41 von [4]).

Die Serien II\* und IV\* sind den Serien I\* und III\* mit gleichen aufeinanderfolgenden Richtungen der Fadenelemente nachgebildet («entsprechende» Serien, s. Abschnitt 2) und sind deshalb ebenfalls den zugehörigen Grundgesamtheiten angepasst.

### 6. Vergleich der Molekelmodelle mit massiven Rotationsellipsoiden

Aus den Ergebnissen von Abschnitt 4 kann man weitere Folgerungen ziehen, indem man die *Molekelmodelle* hinsichtlich ihres hydrodynamischen Widerstandes mit massiven *Rotationsellipsoiden* vergleicht. Dabei sollen jeweils die Hauptachsen  $J_1$



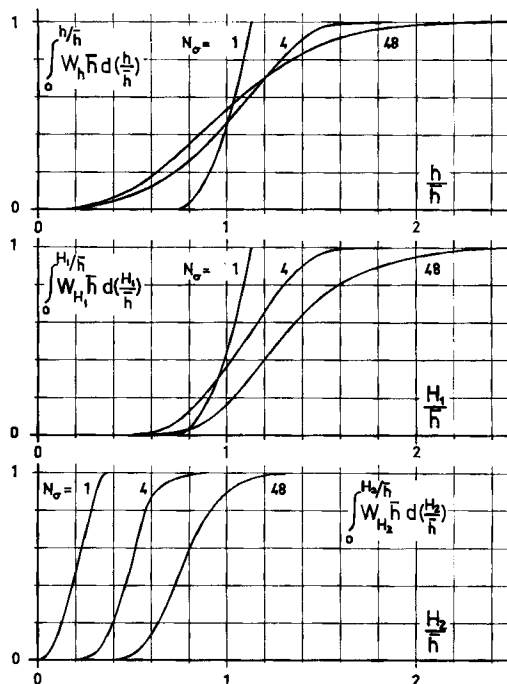


Fig. 4. Ideale Integralkurven der Parameter  $h$ ,  $H_1$ ,  $H_2$  von Segmentmodellen mit  $N_\sigma = 1, 4$  und  $48$

und  $J_2$  des zugeordneten Ellipsoides in gleichem Verhältnis zueinander stehen wie die Achsen  $H_1$  und  $H_2$  des betreffenden Molekelmodells:

$$J_1/J_2 = H_1/H_2 = \phi. \tag{11}$$

Der hydrodynamische Widerstand eines solchen *Rotationsellipsoides*, sofern es während der Fortbewegung seine Orientierung statistisch verändert, ist nach GANS [7] (gemessen in einem unendlich grossen Gefäss):

$$K_\infty = \frac{6 \pi \sqrt{\phi^2 - 1} J_1 \eta v}{\phi \cdot \ln \frac{\phi + \sqrt{\phi^2 - 1}}{\phi - \sqrt{\phi^2 - 1}}}$$

Dies lässt sich durch die zwei Gleichungen ausdrücken:

$$K_\infty = \Gamma J_1 \eta v \tag{12}$$

$$\Gamma = \frac{3 \pi \sqrt{\phi^2 - 1}}{\phi \cdot \ln (\phi + \sqrt{\phi^2 - 1})}, \tag{13}$$

wobei für  $\phi = 1$   $\Gamma = 3$  wird (Gesetz von STOKES), während für ein Intervall von  $\phi = 1,3$  bis  $\phi = 5$  mit guter Näherung geschrieben werden kann [4]:

$$\Gamma = 8,9/\sqrt{\phi}. \tag{13a}$$

Der hydrodynamische Widerstand von *Molekelmodellen* ist nach Gleichung (12) in der Form darstellbar:

$$K = f \Gamma H_1 \eta v = f \cdot K_{\infty}^{\text{Rot. Ell.}}(J_1, H_1) = K_{\infty}^{\text{Rot. Ell.}}(J_1, H_1), \quad (14)$$

wobei der Faktor  $f$  von der Raumerfüllung und von der Symmetrie des betreffenden Modells abhängt [4] und deshalb kleiner oder auch grösser als 1 sein kann. Mit Hilfe der Gleichungen (2), (11), (13a) und (14) findet man:

$$f = \frac{\lambda L}{\Gamma H_1} = \frac{L}{8,9} \frac{\lambda}{\sqrt{H_1 H_2}}. \quad (14a)$$

Für die Modelle der *Serien 0 und I* mit  $L = 39,2$  cm (Tab. 1) folgt daraus mit Hilfe der Beziehung (9a):

$$f \approx \text{konstant} = 0,88^{10}), \quad (14b)$$

was bedeutet, dass jedes dieser Modelle im genannten Gefäss ( $D_G = 25$  cm) den gleichen hydrodynamischen Widerstand aufweist wie ein massives Rotationsellipsoid mit den Achsen  $J_1 = 0,88 H_1$  und  $J_2 = 0,88 H_2$  in einem unendlich grossen Gefäss.

Nach Feststellung dieser Tatsache lag es nahe anzunehmen, dass die Molekelmodelle nur sehr schwach durchspült seien<sup>11)</sup> und infolgedessen die Flüssigkeit zu einer starken *Ausweichbewegung* zwingen. Dann mussten sie aber durch das Haften der Flüssigkeit an den *Gefässwänden* merklich gehemmt werden, und ihr hydrodynamischer Formfaktor  $\lambda$  musste je nach Grösse des Gefässes verschieden, auf alle Fälle aber grösser herauskommen als es den wirklichen Molekelknäueln entspricht. Eine Bestätigung dieser Folgerung fand sich sofort durch Vergleich des Ergebnisses (9) mit Messungen von H. KUHN, die in einem Gefäss von grösserem Durchmesser ausgeführt worden waren [2]. Es liess sich abschätzen, dass in bisherigen Arbeiten gemessene Formfaktoren leicht um 20% von ihren idealen – in einem unendlich grossen Gefäss zu bestimmenden – Werten abweichen konnten. Eine nähere Untersuchung dieser Wandstörung war deshalb unerlässlich.

## 7. Die Wandstörung und ihre Ausschaltung mit Hilfe von Messungen in mehreren Gefässen

Die Überlegungen des vorangehenden Abschnittes lassen vermuten, dass der aus Fallversuchen gewonnene Formfaktor  $\lambda$  von Molekelmodellen erheblich von seinem idealen – auf die wirklichen Molekeln übertragbaren – Wert abweicht, weil die Ausweichbewegung der Flüssigkeit durch die Gefässwände begrenzt wird. Diese Wandstörung lässt sich nicht theoretisch berechnen, bietet sie doch schon im Falle kleiner Kugeln recht grosse Schwierigkeiten (LADENBURG-FAXÈN [6]). Sie kann aber experimentell bestimmt werden, und zwar durch Fallversuche mit denselben Modellen in mehreren Flüssigkeitssäulen unterschiedlicher Durchmesser und Höhen (Verwendung von *Einsatzzylindern* s. Abschnitt 3). Messungen dieser Art mit verschiedenen Körpern führten zu folgenden *Ergebnissen*:

<sup>10)</sup> Gleichung (14b) gilt wie (9a) unter der Mitwirkung der *Wandstörung* (vgl. Abschnitte 7–10).

<sup>11)</sup> Eine Prüfung dieser Annahme folgt in Abschnitt 10.

1. Bei grossen Molekelmodellen wird der Formfaktor  $\lambda$  tatsächlich durch die Wandstörung erheblich verfälscht (z. B. um 20 bis 30%).

2. Die Wandstörung hängt stark vom Durchmesser  $D_G$  des Gefässes, dagegen nur unbedeutend von der Höhe  $H_G$  der Flüssigkeitssäule ab [4].

3. Bei Fallversuchen mit denselben Modellen in verschieden grossen, aber geometrisch ähnlichen Flüssigkeitssäulen ist  $1/\lambda$  eine lineare Funktion von  $1/D_G$  (s. Fig. 5):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_\infty} \left( 1 - w \frac{L}{D_G} \right), \tag{15}$$

d. h., es ist möglich, aus mehreren Wertepaaren  $(1/\lambda; 1/D_G)$  durch lineare Extrapolation auf den reziproken Formfaktor  $1/\lambda_\infty$  zu schliessen, der in einem unendlich grossen Gefäss gilt. *Nur dieser von der Wandstörung befreite Wert darf auf die wirklichen Molekeln übertragen werden.* Gleichung (15) gilt exakt für das mittlere  $1/\lambda$  einer Modellserie, kann aber auch auf einzelne Modelle angewendet werden, wobei dann der Wandstörungsfaktor  $w$  individuell etwas verschieden ausfällt.

Nebenbei ergaben entsprechende Versuche mit massiven *Rotationsellipsoiden* mindestens bis zum Achsenverhältnis  $\phi = 3$ , dass für den hydrodynamischen Widerstand  $K$ , gemessen in geometrisch ähnlichen Flüssigkeitssäulen, die Beziehung gilt:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_\infty} \left( 1 - W \frac{J_1}{D_G} \right), \quad \text{mit } W \approx 2 \cdot \frac{\Gamma}{3\pi}. \tag{15a}$$

### 8. Die Hauptfallversuche mit Ausschaltung der Wandstörung

Die Hauptfallversuche sollten dem Hauptzweck der vorliegenden Arbeit dienen, Gleichung (3) zu kontrollieren. Dazu waren die nach Abschnitt 5 den Grundgesamtheiten angepassten *Modellserien I\* bis IV\** vorgesehen (Tab. 1). Für jedes dieser 40 Modelle wurde der Formfaktor  $\lambda$  in 2 Lagen bestimmt ( $\lambda_{||}$  und  $\lambda_{\perp}$ ), und zwar mit Rücksicht auf die Wandstörung je in 3 geometrisch ähnlichen Flüssigkeitssäulen. Die

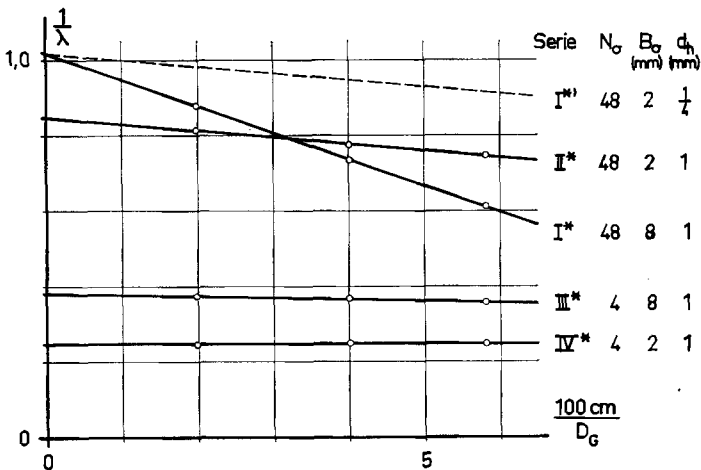


Fig. 5. Die Formfaktorreziproken  $1/\lambda$  der vier Modellserien I\* bis IV\* in linearer Abhängigkeit von der Gefässdurchmesserreziproken  $1/D_G$  als Ergebnisse der Hauptfallversuche (12 Messpunkte)  
Gestrichelte Gerade: Funktionsverlauf für die fingierte Serie I\*

Gefässdurchmesser hatten die Werte  $D_G = 50,4, 24,9, 17,2$  cm, und das Verhältnis zur Höhe der Flüssigkeitssäule war in allen drei Fällen  $D_G/H_G = 0,97$ . Bei je dreimaliger Ausführung ergaben sich so insgesamt 720 Fallversuche. Die daraus hervorgehenden Formfaktorwerte sind in Fig. 5 durch 12 Messpunkte dargestellt. Man erkennt, dass die durch Gleichung (15) ausgedrückte lineare Abhängigkeit sauber erfüllt ist, und es lassen sich die für  $D_G = \infty$  gültigen idealen Formfaktorreziproken  $1/\lambda_\infty$  ablesen (Tab. 2). Sie wurden übrigens noch nach der Methode der kleinsten Quadrate genauer berechnet (Abschnitt VIII 4 von [4]).

Nach demselben Verfahren der linearen Extrapolation wurde auch die ideale Formfaktorreziproke  $1/\lambda_\infty$  jedes einzelnen Modelles bestimmt (Tab. 46 von [4]).

Tabelle 2. Die von der Wandstörung befreiten Formfaktorreziproken  $1/\lambda$  für die Modellserien I\* bis IV\*  
Der mittlere Fehler ist in allen Fällen = 0,01 absolut

Modell-Serie	$N_\sigma$	$B_\sigma/d_h$	$1/\lambda_\infty$
I*	48	8	1,02
II*	48	2	0,85
III*	4	8	0,38
IV*	4	2	0,25

### 9. Abschätzung der Wandstörung bei frühern Messungen in nur einem Gefäss

Mit den beiden letzten Abschnitten ist gezeigt, dass sich bei neuen Formfaktormessungen die Wandstörung dadurch ausschalten lässt, dass man *mehrere Gefässe* benützt. Dagegen ist die Frage noch offen, wie eine Abschätzung der Wandstörung bei früheren Messungen ermöglicht werden kann, die nur in *einem Gefäss* ausgeführt wurden. Dies soll nachfolgend anhand von Tab. 1 und Fig. 5 beschrieben werden.

Denken wir uns zu diesem Zwecke eine Modellserie

$$I^*': \quad N_\sigma = 48 \quad B_\sigma = 0,2 \text{ cm} \quad d_h = 1/4 \text{ mm},$$

die der Serie I\* geometrisch ähnlich, aber 4mal kleiner ist, und nehmen wir an, es werden damit Fallversuche in 4mal kleineren Gefässen als bei I\* durchgeführt, so müssen sich nach dem hydrodynamischen Ähnlichkeitsprinzip von H. KUHN (s. Abschnitt 1) dieselben Formfaktorwerte wie bei I\* ergeben. Die gedachten Messpunkte in Fig. 5 haben also dieselben Ordinaten, aber 4mal grössere Abszissen als bei I\*; die zugehörige Funktionsgerade wird 4mal weniger steil. Bemerkenswert ist nun, dass diese Gerade (gestrichelt) parallel zu jener von II\* verläuft. Da sich aber die Serien I\*' und II\* nur in der Fadendicke  $d_h$  unterscheiden und sich sonst vollkommen decken, gilt offenbar der Satz: «Für zwei Modellserien, die sich nur in der hydrodynamischen Dicke  $d_h$  unterscheiden, ist die Differenz zwischen  $1/\lambda_\infty$  und  $1/\lambda$  gleich gross, «sofern  $\lambda$  für beide Serien im selben Gefäss gemessen wurde, oder kürzer: Die Differenz « $1/\lambda_\infty - 1/\lambda$  ist unabhängig von  $d_h$ .»

Unter Benützung dieses Satzes und der Messwerte für die Serien I\* bis IV\* sowie der Wandstörungsformel für massive Rotationsellipsoide (15a) lässt sich für die genannte Differenz folgende Formel ableiten [4]:

$$\frac{1}{\lambda_\infty} - \frac{1}{\lambda} = \frac{L}{D_G} \left( 0,20 - \frac{0,15}{\sqrt{N_\sigma}} \right). \quad (16)$$

Sie gestattet eine nachträgliche *Abschätzung der Wandstörung* in den Fällen, da die Formfaktorreziproke  $1/\lambda$  nur in *einem* Gefäss gemessen wurde.  $1/\lambda_\infty$  ist dann der von der Wandstörung befreite Wert. Die Formel gilt für die Mittelwerte von Modellserien.

### 10. Der Formfaktor $\lambda_\infty$ in Abhängigkeit von der wechselnden Gestalt des Molekelknäuels.

#### Durchspülung der Modelle und Ausweichbewegung der Flüssigkeit

Nach Abschnitt 6 scheinen sich wegen (14b)  $f = 0,88$  die dort beschriebenen Molekelmodelle hydrodynamisch so zu verhalten wie fast gleich grosse massive Rotationsellipsoide, und es wurde deshalb angenommen, sie seien kaum durchspült. Das gab den Anstoss zur *Untersuchung der Wandstörung* (Abschnitt 7). Die Ergebnisse dieser Untersuchung zwingen nun umgekehrt dazu, *die Annahme sehr schwacher Durchspülung wieder fallen zu lassen*. Benützt man nämlich an Stelle der Formfaktoren  $\lambda$  die *von der Wandstörung befreiten*  $\lambda_\infty$  der einzelnen Modelle (Schluss von Abschnitt 8), so findet man, dass zwar näherungsweise wieder eine Beziehung von der Form (9) gilt, dass aber die *additive* Konstante nicht mehr vernachlässigbar ist, m.a.W.: der Faktor  $f = \lambda_\infty L/\Gamma H_1$  (14a) ist jetzt nicht mehr konstant. Vielmehr zeigt sich, dass er etwa umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus dem mittleren Ellipsoiddurchmesser  $\sqrt[3]{H_1 H_2^2}$  ist, d. h. (Fig. 6):

$$f = k^* \sqrt[6]{H_1 H_2^2}^{12}. \quad (17)$$

In Verbindung mit Gleichung (14) bedeutet es, dass die *Molekeln merklich durchspült* werden, und zwar umso stärker, je aufgelockerter die Knäuel im Augenblick gerade sind.

Nachträglich kann festgestellt werden, dass die Modelle in den Vorversuchen (Abschnitt 6) nur deshalb mit  $f = 0,88$  *vortäuschen* konnten, fast undurchspült zu sein, weil beim Übergang von kompakteren zu lockereren Knäueln nicht nur die *Durchspülung*, sondern auch die *Wandstörung* stärker wird, so dass sich die beiden Einflüsse gerade aufzuheben vermochten.

Trotz der Durchspülung muss nach wie vor angenommen werden, dass die *Ausweichbewegung der Flüssigkeit* stark ist. Mit Hilfe der Gleichungen (15a) und (16) kann nämlich gezeigt werden, dass ein Modell von Serie I\* mit dem mittleren Wert der Hauptachse  $H_1 = 8,5$  cm und einem mittleren Wert von  $p = 1,75$  oder  $\Gamma = 6,7$  (Gleichung (13a)) dieselbe prozentuale Wandstörung erleidet wie ein massives Rotationsellipsoid mit der Achse  $J_1 = 5$  cm. Die Flüssigkeit weicht offensichtlich nicht nur den einzelnen Fadenteilen der Molekel, sondern auch *dem Knäuel als Ganzem* aus.

An Stelle der durch die Wandstörung mitbedingten Gleichung (9a) erhält man jetzt aus (14a) und (17) die folgende, *auf wirkliche Molekeln übertragbare Abhängigkeit des Formfaktors von den Hauptachsen*:

$$\lambda_\infty = 8,9 \frac{k^*}{L} \sqrt[6]{H_1^2 H_2} = 8,9 \frac{k^*}{L} p^{-\frac{1}{6}} \cdot \sqrt{H_1}, \quad (18)$$

<sup>12)</sup> Korrelationen mit andern Potenzen von  $H_1$ ,  $H_2$  und  $H_3$  ergaben eine grössere Streuung.

wobei die Konstante  $k^*$  in den Fällen der vier untersuchten Serien die nachfolgenden Werte hat (Fig. 6):

Serie	I*	II*	III*	IV*	
$k^*$	1,62	0,97	0,79	0,61	$\text{cm}^{1/2}$

Der wandstörungsfreie Formfaktor ist also von  $H_1$  stärker abhängig als von  $H_2$ . Die Gleichung besagt wie sich der Formfaktor verhält, wenn die Gestalt des Molekelknäuels durch die thermische Molekularbewegung oder durch äussere Eingriffe verändert wird.

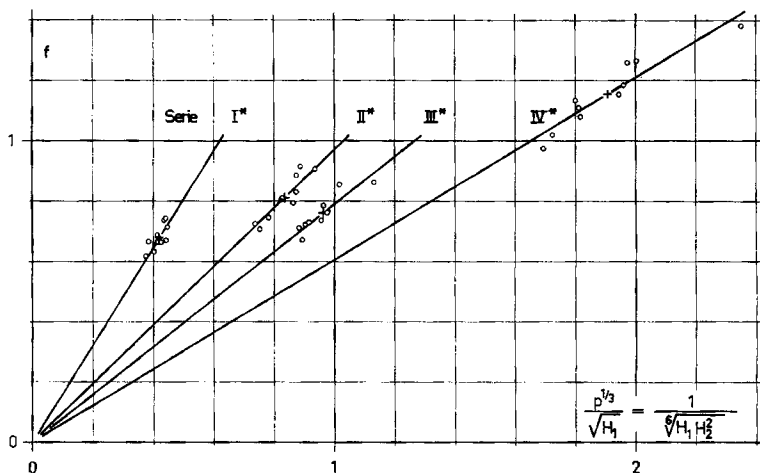


Fig. 6. Abhängigkeit des Faktors  $f$  von den Parametern  $H_1$  und  $H_2$  bei den Molekelmodellen der Serien I\* bis IV\* nach Ausschaltung der Wandstörung

$f$  vergleicht in bezug auf den hydrodynamischen Widerstand die Fadenmolekeln mit massiven Rotationsellipsoiden gleicher Achsen ( $J_1 = H_1$ ,  $J_2 = H_2$ ) gemäss Gleichung (14)

### 11. Der zeitliche Mittelwert der Formfaktorreziproken $1/\lambda_\infty$ eines Molekelknäuels in Abhängigkeit von den Parametern $A_m$ , $d_h$ und $N_m$ (Verbesserung von Gleichung (3))

Die Geschwindigkeit, mit der eine einzelne Fadenmolekel sich unter der Wirkung einer konstanten Kraft durch ein Lösungsmittel bewegt, ist nach Gleichung (2) proportional zur Formfaktorreziproken  $1/\lambda$ . Diese verändert sich infolge der wechselnden Gestalt der Molekel fortwährend (Abschnitt 10). Aber ihr zeitlicher Mittelwert ist durch die Parameter  $A_m$ ,  $d_h$  und  $N_m$  festgelegt. Darüber gibt Gleichung (3) Auskunft. Nur sind nach Abschnitt 1 deren Koeffizienten noch zu überprüfen. Sie ist, wie wir jetzt wissen, durch die *Wandstörung* tatsächlich verfälscht und deshalb auf wirkliche Molekeln nicht übertragbar. Um sie zu verbessern, können wir nun aber die *von der Wandstörung freien* Formfaktoren der Serien I\* bis IV\* benutzen (Tab. 2). Dadurch werden die Funktionsgeraden, die  $1/\lambda_\infty$  in Abhängigkeit von  $\sqrt{N_\sigma}$  darstellen, für die beiden Fälle  $B_\sigma/d_h = 8$  und 2 neu festgelegt (Fig. 7). Nach einem Fehlerausgleich zwischen den 4 Messpunkten folgt daraus als *Hauptergebnis* der vorliegenden Arbeit:

$$\frac{1}{\lambda_\infty} = 0,26 \log \frac{B_\sigma}{d_h} + 0,125 \sqrt{N_\sigma} - 0,09 \quad \text{für Segmentmodelle,} \quad (19)$$

und durch Umrechnung mit Hilfe der Beziehungen (10):

$$\frac{1}{\lambda_\infty} = 0,26 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,155 \sqrt{N_m} - 0,14 \quad \text{für Knickmodelle.} \quad (20)$$

Als *Bestätigung* dieser Gleichungen mag gelten, dass der Formelwert  $\lambda_\infty = 0,51$  für den Fall  $A_m/d_h = 80$  und  $N_m = 1$  mit dem experimentellen Wert übereinstimmt, der unter Ausschaltung der Wandstörung nach Abschnitt 7 aus Fallversuchen mit einem geraden Draht von 8 cm Länge und 1 mm Durchmesser gewonnen wurde (Fig. 38 von [4]).

Eine weitere *Bestätigung* der zwei Gleichungen erhält man, wenn man die Ergebnisse früherer Arbeiten mit Hilfe der Gleichung (16) *nachträglich* von der Wandstörung befreit. Es wurden so 8 Messwerte von H. KUHN [2] und 15 Werte von ECKERT [8] *umgerechnet* (Tab. 58 und 59 von [4]). Die entsprechenden Messpunkte sind in Fig. 7 wiedergegeben. Bei H. KUHN war das Verhältnis  $B_\sigma/d_h = 20, 10, 5$  und 2,5 und steht als Parameter neben den Messpunkten, bei ECKERT war es durchgehend  $\approx 8$  und ist nicht angeschrieben. Man erkennt, dass die nachträglich von der Wandstörung befreiten Messwerte sich im allgemeinen gut in die Ergebnisse der Serien I\* bis IV\* einordnen. Nur die 6 grössten Serien von ECKERT ( $\sqrt{N_\sigma} > 7,6$ ) zeigen Messpunkte, die deutlich *zu tief* liegen. Es handelt sich hier aber um grosse Modelle, die aus zwei kleinnern zusammengefügt sind und deshalb möglicherweise nicht die richtige Verteilung der massgeblichen Parameter  $h, H_1$  und  $H_2$  aufweisen. Die 2 Messpunkte von H. KUHN für  $\sqrt{N_\sigma} = 7,1$  liegen etwas *zu hoch*. Nach einer privaten Mitteilung ist aber nachträglich nicht mehr ganz sicher feststellbar, in welchem Maßstabe diese 2 grossen Modellserien

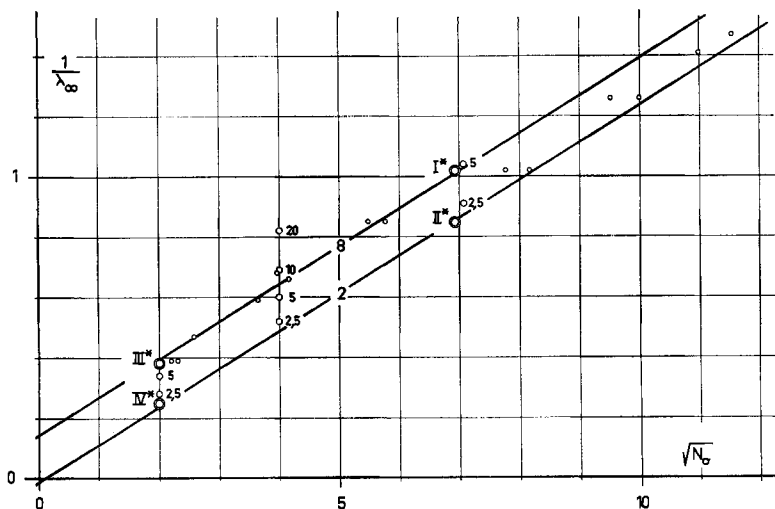


Fig. 7. Die Funktionsgeraden für  $1/\lambda_\infty$  in Abhängigkeit von  $\sqrt{N_\sigma}$  in den zwei Fällen  $B_\sigma/d_h = 8$  und 2 nach Ausschaltung der Wandstörung

Die Geraden wurden den 4 Messpunkten für die Modellserien I\* bis IV\* (Doppelkreise) angepasst. Zum Vergleich: 8 Messpunkte (mit angeschriebenem  $B_\sigma/d_h = 20, 10, 5$  oder 2,5) nach Messungen von H. KUHN [2] und 15 Messpunkte (kleine Kreise ohne Anschrift, davon einer mit III\* zusammenfallend) nach Messungen von ECKERT [8] für  $B_\sigma/d_h \approx 8$ , alle nach Gleichung (16) nachträglich von der Wandstörung befreit.

hergestellt waren. Deshalb ist hier die Ausschaltung der Wandstörung nach Gleichung (16) nicht ganz zuverlässig.

Zurückblickend kann man sagen, dass die Gleichungen (19) und (20) mit Hilfe von Modellen gewonnen wurden, die frei vom vorne genannten systematischen Biegungsfehler waren (Abschnitt 2), die richtigen Mittelwerte von  $h$ ,  $H_1$  und  $H_2$  und nahezu die ideale Häufigkeitsverteilung dieser massgeblichen Parameter aufwiesen (Abschnitt 5) und sich während des Fallens nicht drehten (Abschnitt 3). Der Index  $\infty$  bei  $\lambda$  bedeutet, dass dieser Wert bei Modellversuchen in einem unendlich grossen Gefäss gilt, d. h. dass die Wandstörung ausgeschaltet ist. Die beiden Gleichungen sind deshalb auf wirkliche Molekeln übertragbar. Aus dem Gesagten folgt, dass Gleichung (20) eine der Problemstellung von Abschnitt 1 entsprechende Verbesserung von Gleichung (3) darstellt.

Zum Schluss seien noch die jetzt möglichen Korrekturen der Gleichungen für die Diffusions- und die Sedimentations-Konstante erwähnt.

Für die Diffusionskonstante findet man nach EINSTEIN & SMOLUCHOWSKI mit Hilfe von (1), (2) und (20):  $D = k T v / K = k T / b Z \eta \lambda$ , also

$$D = \frac{k T}{b \eta} \frac{1}{Z} \left( 0,26 \log \frac{A_m}{d_h} - 0,14 + 0,155 \sqrt{\frac{b}{A_m}} \sqrt{Z} \right). \quad (21)$$

Diese Beziehung ersetzt Gleichung (4). ( $Z$  = Polymerisationsgrad.)

Bei der Sedimentation kann mit Hilfe der Molmasse  $M$  (Molekulargewicht) des monomeren Restes, der LOSCHMIDTSchen Zahl  $N_L$ , der Dichte des Lösungsmittels  $\rho$  und des partiellen Volumens  $v_{part}$  des gelösten Stoffes unter Benützung der Gleichungen (1), (2) und (20) geschrieben werden:

$$\begin{aligned} K &= \frac{M Z g}{N_L} (1 - \rho v_{part}) = \lambda b Z \eta v \\ s &= \frac{v}{g} = \frac{M}{N_L b} \frac{1 - \rho v_{part}}{\eta} \cdot \frac{1}{\lambda} \\ s &= \frac{M}{N_L b} \frac{1 - \rho v_{part}}{\eta} \left( 0,26 \log \frac{A_m}{d_h} - 0,14 + 0,155 \sqrt{\frac{b}{A_m}} \sqrt{Z} \right). \end{aligned} \quad (22)$$

Diese Gleichung tritt an Stelle der in frühern Arbeiten, z. B. in [3], genannten Beziehungen.

**Anhang A: Verteilungsfunktionen geometrischer Parameter für  $N_\sigma = 1$ .** - Der hydrodynamische Widerstand von Fadenmolekeln lässt sich mit Hilfe makroskopischer Molekelmodelle messen (Abschnitt 1). Dazu müssen aber ganze Serien von Modellen benützt werden, die die geometrischen Parameter  $h/\bar{h}$ ,  $H_1/\bar{h}$  und  $H_2/\bar{h}$  in den statistisch richtigen Verteilungen aufweisen (Abschnitt 5). Diese idealen Häufigkeitsverteilungen waren bisher nur für Segmentmodelle mit  $N_\sigma = 30$  bis 60 aus experimentellen Untersuchungen bekannt [5]. Sie sollen im folgenden für den Fall  $N_\sigma = 1$  theoretisch bestimmt werden. Ebenso die zugehörigen Integralkurven (Fig. 3 und 4).

Bei einer Molekel, die aus einem einzigen Kreissegment besteht, sind  $h$  und  $H_1$  mit der Sehne  $S$  identisch. Aus Fig. 8 lässt sich ablesen:

$$\begin{aligned} \alpha &= \pi/2 - \varphi/2 \quad \text{und} \\ h = H_1 = S &= 2 r \sin \alpha = B_\sigma \frac{\sin \alpha}{\alpha} = 2 B_\sigma \frac{\cos \frac{\varphi}{2}}{\pi - \varphi}. \end{aligned} \quad (23)$$



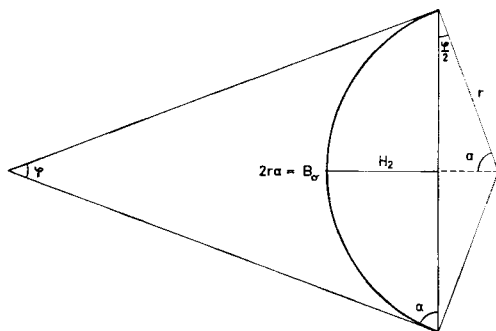


Fig. 8

Die Häufigkeit dafür, dass der Winkel zwischen  $\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$  liegt, ist der räumlichen Gleichverteilung wegen:

$$W_\varphi d\varphi = \frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi = -2 \sin \alpha \cos \alpha d\alpha = -W_\alpha d\alpha. \tag{24}$$

Der Mittelwert von  $h$ ,  $H_1$  und  $S$  ist deshalb:

$$\bar{h} = \overline{H_1} = \bar{S} = B_\sigma \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \alpha}{\alpha} \cdot 2 \sin \alpha \cos \alpha d\alpha = 2 B_\sigma \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \alpha \cos \alpha}{\alpha} d\alpha$$

und kann wie folgt auf bekannte Tabellenwerte zurückgeführt werden: Die Beziehung:

$$4 \sin^2 \alpha \cos \alpha = \cos \alpha - \cos 3 \alpha$$

ergibt mit  $\varepsilon \ll 1$  als vorläufiger unterer Integrationsgrenze:

$$\begin{aligned} & 4 \int_\varepsilon^{\pi/2} \frac{\sin^2 \alpha \cos \alpha}{\alpha} d\alpha = \int_\varepsilon^{\pi/2} \frac{\cos \alpha}{\alpha} d\alpha - \int_\varepsilon^{\pi/2} \frac{\cos 3 \alpha}{3 \alpha} d(3 \alpha) \\ & = \int_\varepsilon^{\pi/2} \frac{\cos \alpha}{\alpha} d\alpha - \int_{3\varepsilon}^{3\pi/2} \frac{\cos \alpha}{\alpha} d\alpha = \int_\varepsilon^{\infty} \frac{\cos \alpha}{\alpha} d\alpha - \int_{\pi/2}^{\infty} \frac{\cos \alpha}{\alpha} d\alpha - \int_{3\varepsilon}^{\infty} \frac{\cos \alpha}{\alpha} d\alpha + \int_{3\pi/2}^{\infty} \frac{\cos \alpha}{\alpha} d\alpha. \end{aligned}$$

Daraus folgt mit Hilfe des Integral-Cosinus:

$$\begin{aligned} \text{Ci } \varepsilon &= - \int_\varepsilon^{\infty} \frac{\cos \alpha}{\alpha} d\alpha = - \ln \frac{1}{\gamma \varepsilon} \quad (\ln \gamma = \text{EULER'sche Konstante}); \\ & \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \\ & 4 \int_\varepsilon^{\pi/2} \frac{\sin^2 \alpha \cos \alpha}{\alpha} d\alpha = \ln \frac{1}{\gamma \varepsilon} + \text{Ci } \frac{\pi}{2} - \ln \frac{1}{\gamma 3 \varepsilon} - \text{Ci } \frac{3\pi}{2}, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \end{aligned}$$

und nach vollzogenem Grenzübergang mit Hilfe der Funktionentafeln von JAHNKE und EMDE:

$$4 \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \alpha \cos \alpha}{\alpha} d\alpha = \text{Ci } \frac{\pi}{2} - \text{Ci } 3 \frac{\pi}{2} + \ln 3 = 1,76902.$$

Es wird also:

$$\bar{h} = \overline{H_1} = \bar{S} = 0,88451 \cdot B_\sigma. \tag{25}$$

Die Verteilungs- und die Integral-Kurven für  $h/\bar{h}$  und  $H_1/\bar{h}$  lassen sich jetzt in parametrischer Darstellung leicht finden. Aus (23) und (25) folgt:

$$\frac{h}{\bar{h}} = \frac{H_1}{\bar{h}} = \frac{2 \cos \frac{\varphi}{2}}{0,88451 (\pi - \varphi)}, \quad (26)$$

und

$$d\left(\frac{h}{\bar{h}}\right) = d\left(\frac{H_1}{\bar{h}}\right) = \frac{2 \cos \frac{\varphi}{2} - (\pi - \varphi) \sin \frac{\varphi}{2}}{0,88451 (\pi - \varphi)^2} d\varphi. \quad (26a)$$

Für die Häufigkeit, mit der ein Wert im Intervall von  $h$  bis  $h + dh$  bzw.  $H_1$  bis  $H_1 + dH_1$  und entsprechend im Intervall von  $\varphi$  bis  $\varphi + d\varphi$  auftritt, gilt:

$$W_h dh = W_{H_1} dH_1 = W_\varphi d\varphi = W_h \bar{h} \cdot d\left(\frac{h}{\bar{h}}\right) = W_{H_1} \bar{h} \cdot d\left(\frac{H_1}{\bar{h}}\right), \quad (26b)$$

also, unter Benützung von (24):

$$W_h \bar{h} = W_{H_1} \bar{h} = \frac{W_\varphi d\varphi}{d\left(\frac{h}{\bar{h}}\right)} = \frac{\frac{1}{2} \sin \varphi \cdot 0,88451 (\pi - \varphi)^2}{2 \cos \frac{\varphi}{2} - (\pi - \varphi) \sin \frac{\varphi}{2}},$$

und nach einiger Umformung:

$$W_h \cdot \bar{h} = W_{H_1} \cdot \bar{h} = \frac{0,442255 \pi^2 \left(1 - \frac{\varphi}{\pi}\right)^2 \sin \frac{\varphi}{2}}{1 - \frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{\varphi}{\pi}\right) \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}. \quad (27)$$

Diese Gleichung liefert zusammen mit (26) die *Verteilungskurve* von  $h$  und  $H_1$  für den Fall  $N_\sigma = 1$  (Fig. 3).

Nach den Gleichungen (24) und (26b) ist ferner

$$\int_0^h W_h \bar{h} d\left(\frac{h}{\bar{h}}\right) = \int_0^{H_1} W_{H_1} \bar{h} d\left(\frac{H_1}{\bar{h}}\right) = \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \quad (28)$$

Diese Gleichung bestimmt zusammen mit (26) die *Integralkurve* von  $h$  und  $H_1$  für den Fall  $N_\sigma = 1$  (Fig. 4).

Die entsprechenden Beziehungen für den Parameter  $H_2$  können wie folgt gefunden werden: Nach Fig. 8 und Gleichung (25) ist

$$H_2 = r \left(1 - \sin \frac{\varphi}{2}\right) = B_\sigma \cdot \frac{1 - \sin \frac{\varphi}{2}}{\pi - \varphi},$$

$$\frac{H_2}{\bar{h}} = \frac{1}{0,88451} \frac{1 - \sin \frac{\varphi}{2}}{\pi - \varphi}, \quad (29)$$

$$d\left(\frac{H_2}{\bar{h}}\right) = \frac{-\frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{\varphi}{\pi}\right) \cos \frac{\varphi}{2} - \sin \frac{\varphi}{2} + 1}{0,88451 \pi^2 \left(1 - \frac{\varphi}{\pi}\right)^2} d\varphi. \quad (29a)$$

An Stelle von (26b) gilt jetzt, da  $dH_2$  und  $-d\varphi$  miteinander verknüpft sind:

$$W_{H_2} \cdot dH_2 = W_{H_2} \bar{h} \cdot d\left(\frac{H_2}{\bar{h}}\right) = -W_\varphi d\varphi, \quad (29b)$$

und wegen (24) und (29a):

$$W_{H_2} \bar{h} = \frac{0,442255 \pi^2 \left(1 - \frac{\varphi}{\pi}\right)^2 \sin \varphi}{\frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{\varphi}{\pi}\right) \cos \frac{\varphi}{2} + \sin \frac{\varphi}{2} - 1} \quad (30)$$

Diese Gleichung ergibt zusammen mit (29) die *Verteilungskurve* für  $H_2$  bei  $N_\sigma = 1$  (Fig. 3). Entsprechend erhalten wir mit Hilfe von (24) und (29b):

$$\int_0^{H_2} W_{H_2} \bar{h} d\left(\frac{H_2}{\bar{h}}\right) = \cos^2 \frac{\varphi}{2} \quad (31)$$

für die *Integralkurve* von  $H_2$  bei  $N_\sigma = 1$ .

Wie in Abschnitt 5 erwähnt wurde, weichen die so gefundenen Verteilungs- und Integralkurven der Parameter  $h$ ,  $H_1$  und  $H_2$  für  $N_\sigma = 1$  stark von jenen für  $N_\sigma = 48$  ab (Fig. 3 und 4).

**Anhang B: Gestaltfehler bei Knickmodellen.** – Bei der Herstellung von Knickmodellen zeigt es sich, dass ein systematischer Fehler nicht zu vermeiden ist: es können nämlich *nie ideal-scharfe Knicke* erreicht werden. Die Modelle fallen deshalb etwas zu gross aus. Im folgenden soll dieser Gestaltfehler theoretisch ermittelt werden.

Die Berechnung gelingt dadurch, dass jedem Knickmodell ein Segmentmodell mit *gleichen aufeinanderfolgenden Richtungen* zugeordnet wird (Fig. 9). Wenn man die Enden der Knickmodelle noch je um  $1/2 A$  beschneidet, entspricht jedem Segment  $B_\sigma$  im Modell rechts ein Winkelstück im Modell links mit Schenkeln von der Länge  $1/2 A$ . Die Zahl der Knickpunkte  $K$  stimmt dann mit der Zahl der Kreissegmente überein. Es ist also:

$$K = N - 1 = N_\sigma \quad (32)$$

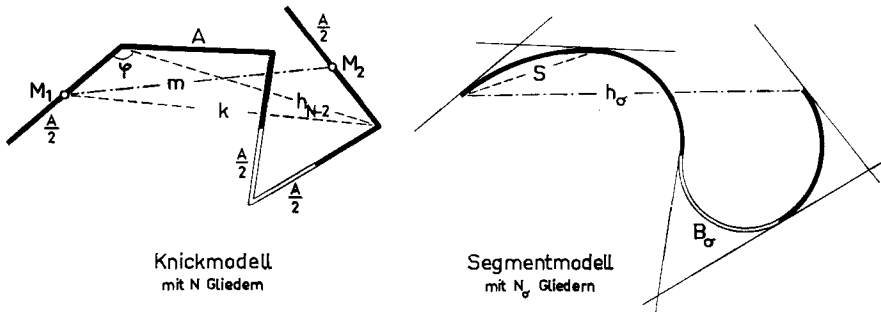


Fig. 9

Dem Endpunktsabstand  $h_\sigma$  beim Segmentmodell entspricht so die Strecke  $m$  beim Knickmodell. Sie verbindet die beiden Mittelpunkte  $M_1$  und  $M_2$  der Endglieder. Ihr quadratischer Mittelwert lässt sich nicht nur für idealscharf geknickte Modelle, sondern auch im Falle gerundeter Knickstellen in folgender Weise berechnen:

Zunächst ist nach Fig. 9 im Falle *scharfer Knickung*:

$$k^2 = h_{N-2}^2 + \frac{A^2}{4} - 2 h_{N-2} \frac{A}{2} \cos \varphi.$$

Da alle räumlichen Richtungen von  $1/2 A$  gleichwahrscheinlich sein müssen, gilt (24)  $W_\varphi d\varphi = 1/2 \sin \varphi d\varphi$ . Somit hat das Mittel von  $k^2$  den Wert:

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi \left( h_{N-2}^2 + \frac{A^2}{4} - h_{N-2} A \cos \varphi \right) \sin \varphi d\varphi = h_{N-2}^2 + \frac{A^2}{4}.$$

Nun ist über alle Modelle der Grundgesamtheit mit den verschiedenen Werten von  $h_{N-2}$  zu mitteln. Folglich ist

$$\overline{k^2} = \overline{h_{N-2}^2} + \frac{A^2}{4}.$$

Mit derselben Überlegung findet man:

$$\overline{m^2} = \overline{k^2} + \frac{A^2}{4},$$

und durch Addition der zwei Gleichungen:

$$\overline{m^2} = \overline{h_{N-2}^2} + \frac{A^2}{2}.$$

Mit Hilfe der Gleichungen (6) und (32) ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \overline{h_{N-2}^2} &= (N-2) A^2 = (K-1) A^2 \\ \overline{m^2} &= \left(K - \frac{1}{2}\right) A^2. \end{aligned} \quad (33)$$

Diese Formel gilt für Knickmodelle mit  $K$  Knickstellen bei *scharfer* Knickung.

Bei *gerundeter Knickung* erfordert die Berechnung von  $\overline{m^2}$  einen etwas grösseren Aufwand. Sie lehnt sich eng einer früheren Herleitung des quadratischen Mittelwertes für den Endpunktsabstand  $h_\sigma$  bei Segmentmodellen an [3], deren Ergebnis

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

in der Form geschrieben werden kann:

$$\overline{h_\sigma^2} = 1,532 \left(N_\sigma - \frac{1}{2}\right) B_\sigma^2 + 0,023 B_\sigma^2. \quad (34)$$

Für grosse  $N_\sigma$  ist näherungsweise:

$$\overline{h_\sigma^2} = 1,532 \left(N_\sigma - \frac{1}{2}\right) B_\sigma^2 \quad (34a)$$

oder

$$\overline{h_\sigma^2} = 1,532 N_\sigma B_\sigma^2. \quad (7)$$

Dem Gang dieser früheren Rechnung folgend, haben wir zunächst den quadratischen Mittelwert der *Sehne eines einzelnen Winkelstückes* zu bestimmen. Nehmen wir an, die Rundungen aller Winkelstücke seien Kreissegmente mit dem gleichen Radius  $r$  – was der Dehnbarkeit des Materials wegen annähernd zutreffen wird –, so finden wir für die gerade bleibenden Enden des Winkelstückes je die Länge  $\frac{1}{2}(A - 2r\alpha)$ . Für die Sehne ergibt sich deshalb (Fig. 10):

$$S = (A - 2r\alpha) \cos \alpha + 2r \sin \alpha, \quad (35)$$

$$S^2 = A^2 \cos^2 \alpha - 4Ar\alpha \cos^2 \alpha + 4r^2 \alpha^2 \cos^2 \alpha + 4r^2 \sin^2 \alpha + 4Ar \sin \alpha \cos \alpha - 8r^2 \alpha \sin \alpha \cos \alpha.$$

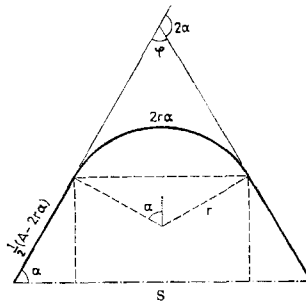


Fig. 10

Mit der Wahrscheinlichkeit  $W$  gemäss Gleichung (24) erhält das mittlere Sehnenquadrat den Wert:

$$\begin{aligned} \overline{S^2} &:= 2 \int_0^{\pi/2} S^2 \sin \alpha \cos \alpha \, d\alpha \\ &= 2 A^2 \int_0^{\pi/2} \cos^3 \alpha \sin \alpha \, d\alpha - 8 A r \int_0^{\pi/2} \alpha \cos^3 \alpha \sin \alpha \, d\alpha + 8 r^2 \int_0^{\pi/2} \alpha^2 \cos^3 \alpha \sin \alpha \, d\alpha \\ &\quad + 8 r^2 \int_0^{\pi/2} \sin \alpha \cos \alpha \, d\alpha + 8 A r \int_0^{\pi/2} \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \, d\alpha - 16 r^2 \int_0^{\pi/2} \alpha \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \, d\alpha. \end{aligned}$$

Der erste dieser 6 Ausdrücke ist

$$2 A^2 \int_0^{\pi/2} \cos^3 \alpha \sin \alpha \, d\alpha = -2 A^2 \left[ \frac{\cos^4 \alpha}{4} \right]_0^{\pi/2} = \frac{1}{2} A^2. \quad (1. \text{ Ausdruck})$$

Für den zweiten Ausdruck finden wir durch partielle Integration:

$$-8 A r \int_0^{\pi/2} \alpha \cos^3 \alpha \sin \alpha \, d\alpha = 2 A r \int_0^{\pi/2} \alpha \cdot d(\cos^4 \alpha) = 2 A r [\alpha \cos^4 \alpha]_0^{\pi/2} - 2 A r \int_0^{\pi/2} \cos^4 \alpha \, d\alpha,$$

worin gemäss Integrationstabelle

$$\int \cos^4 \alpha \, d\alpha = \frac{1}{4} \sin \alpha \cos^3 \alpha + \frac{3}{8} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{3}{8} \alpha \quad \text{ist.}$$

Mit den Integrationsgrenzen 0 bis  $\pi/2$  verschwinden alle Teile mit Ausnahme des letzten, und wir erhalten

$$-\frac{3\pi}{8} A r \quad (2. \text{ Ausdruck})$$

Der dritte Ausdruck ergibt:

$$\begin{aligned} 8 r^2 \int_0^{\pi/2} \alpha^2 \cos^3 \alpha \sin \alpha \, d\alpha &= -2 r^2 \int_0^{\pi/2} \alpha^2 d(\cos^4 \alpha) = -2 r^2 [\alpha^2 \cos^4 \alpha]_0^{\pi/2} + 4 r^2 \int_0^{\pi/2} \alpha \cos^4 \alpha \, d\alpha \\ &= 4 r^2 \int_0^{\pi/2} \alpha \cdot d \left( \frac{1}{4} \sin \alpha \cos^3 \alpha + \frac{3}{8} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{3}{8} \alpha \right) \\ &= 4 r^2 \left[ \frac{1}{4} \alpha \sin \alpha \cos^3 \alpha + \frac{3}{8} \alpha \sin \alpha \cos \alpha + \frac{3}{8} \alpha^2 \right] \\ &\quad - 4 r^2 \int_0^{\pi/2} \left( \frac{1}{4} \sin \alpha \cos^3 \alpha + \frac{3}{8} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{3}{8} \alpha \right) d\alpha \\ &= \frac{3\pi^2}{8} r^2 + r^2 \left[ \frac{\cos^4 \alpha}{4} \right]_0^{\pi/2} - \frac{3}{4} r^2 [\sin^2 \alpha]_0^{\pi/2} - \frac{3}{4} r^2 [\alpha^2]_0^{\pi/2} = \left( \frac{3\pi^2}{16} - 1 \right) r^2. \quad (3. \text{ Ausdruck}) \end{aligned}$$

Für den vierten Ausdruck erhalten wir:

$$8 r^2 \int_0^{\pi/2} \sin^3 \alpha \cos \alpha \, d\alpha = 8 r^2 \int_0^{\pi/2} \sin^3 \alpha \, d(\sin \alpha) = 2 r^2 [\sin^4 \alpha]_0^{\pi/2} = 2 r^2. \quad (4. \text{ Ausdruck})$$

Der fünfte Ausdruck ist

$$\begin{aligned}
 8 A r \int_0^{\pi/2} \sin^2 \alpha \cos^3 \alpha \, d\alpha &= 8 A r \int_0^{\pi/2} (\cos^2 \alpha - \cos^4 \alpha) \, d\alpha \\
 &= 8 A r \left[ \frac{1}{2} \cos \alpha \sin \alpha + \frac{1}{2} \alpha - \frac{1}{4} \sin \alpha \cos^3 \alpha - \frac{3}{8} \sin \alpha \cos \alpha - \frac{3}{8} \alpha \right]_0^{\pi/2} \\
 &= 8 A r \left[ \frac{1}{8} \sin \alpha \cos \alpha - \frac{1}{4} \sin \alpha \cos^3 \alpha + \frac{1}{8} \alpha \right]_0^{\pi/2} \\
 &= \frac{\pi}{2} A r. \qquad (5. \text{ Ausdruck})
 \end{aligned}$$

Für den sechsten Ausdruck endlich können wir mit Hilfe der zweitletzten Zeile schreiben:

$$\begin{aligned}
 -16 r^2 \int_0^{\pi/2} \alpha \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \, d\alpha &= -16 r^2 \int_0^{\pi/2} \alpha \, d \left( \frac{1}{8} \sin \alpha \cos \alpha - \frac{1}{4} \sin \alpha \cos^3 \alpha + \frac{1}{8} \alpha \right) \\
 &= -16 r^2 \left[ \frac{\alpha^2}{8} \right]_0^{\pi/2} + 16 r^2 \int_0^{\pi/2} \left( \frac{1}{8} \sin \alpha \cos \alpha - \frac{1}{4} \sin \alpha \cos^3 \alpha + \frac{1}{8} \alpha \right) \, d\alpha \\
 &= -\frac{\pi^2}{2} r^2 + 2 r^2 \left[ \frac{\sin^2 \alpha}{2} \right]_0^{\pi/2} + 4 r^2 \left[ -\frac{\cos^4 \alpha}{4} \right]_0^{\pi/2} + 2 r^2 \left[ \frac{\alpha^2}{2} \right]_0^{\pi/2} \\
 &= -\frac{\pi^2}{4} r^2. \qquad (6. \text{ Ausdruck})
 \end{aligned}$$

Die 6 Ausdrücke zusammen ergeben das mittlere Sehnenquadrat *eines einzelnen Winkelstückes* mit unscharfer Knickung, wobei  $A$  die gesamte Länge des Winkelstückes und  $r$  der Krümmungsradius der Knickstelle ist, nämlich:

$$\overline{S^2} = A^2 \left[ \frac{1}{2} + \frac{\pi}{8} \frac{r}{A} + \left( 1 - \frac{\pi^2}{16} \right) \frac{r^2}{A^2} \right]. \qquad (36)$$

Das mittlere  $m^2$  für *zwei aneinandergefügte Winkelstücke* ( $K = 2$ ) lässt sich aus Fig. 11 wie folgt ablesen:

$$\begin{aligned}
 x &= S \cos \alpha_1 + S_2 \cos \alpha_2; \quad y = S \sin \alpha_1 + S_2 \sin \alpha_2 \cos \psi; \quad z = S_2 \sin \alpha_2 \sin \psi \\
 m_2^2 &= S_1^2 \cos^2 \alpha_1 + 2 S_1 S_2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + S_2^2 \cos^2 \alpha_2 + S_1^2 \sin^2 \alpha_1 + 2 S_1 S_2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \psi \\
 &\quad + S_2^2 \sin^2 \alpha_2 \cos^2 \psi + S_2^2 \sin^2 \alpha_2 \sin^2 \psi \\
 &= S_1^2 + S_2^2 + 2 S_1 S_2 (\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \psi),
 \end{aligned}$$

und der Mittelwert

$$\overline{m_2^2} = \overline{S_1^2} + \overline{S_2^2} + 2 \overline{S_1 S_2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2} + 2 \overline{S_1 S_2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \psi}.$$

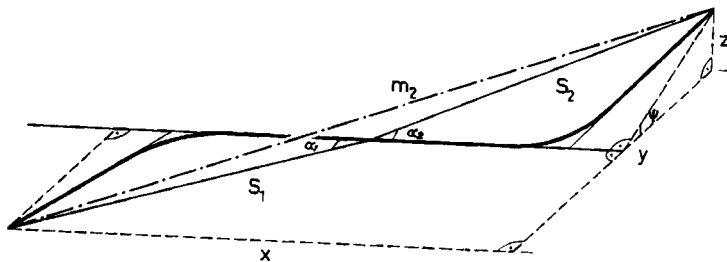


Fig. 11

Der dritte Summand ist mit Hilfe von (24) zu schreiben:

$$\overline{2 S_1 S_2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2} = 2 \int_{\alpha_1=0}^{\pi/2} S_1 \cos \alpha_1 \cdot 2 \sin \alpha_1 \cos \alpha_1 \, d\alpha_1 \cdot \int_{\alpha_2=0}^{\pi/2} S_2 \cos \alpha_2 \cdot 2 \sin \alpha_2 \cos \alpha_2 \, d\alpha_2 \cdot \int_{\psi=0}^{2\pi} \frac{d\psi}{2\pi}.$$

Nun ist aber mit (35):

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi/2} S \cos \alpha \cdot 2 \sin \alpha \cos \alpha \, d\alpha &= 2 \int_0^{\pi/2} \sin \alpha \cos^2 \alpha [(A - 2r\alpha) \cos \alpha + 2r \sin \alpha] \, d\alpha \\ &= 2A \int_0^{\pi/2} \sin \alpha \cos^3 \alpha \, d\alpha - 4r \int_0^{\pi/2} \alpha \sin \alpha \cos^3 \alpha \, d\alpha + 4r \int_0^{\pi/2} \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \, d\alpha, \end{aligned}$$

was sich mit Hilfe des 1., des 2. und des 5. Ausdruckses hiervor schreiben lässt:

$$= \frac{1}{2} A - \frac{3\pi}{16} r + \frac{\pi}{4} r = \frac{1}{2} \left( A + \frac{\pi}{8} r \right).$$

Oben eingesetzt ergibt das:

$$\overline{2 S_1 S_2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2} = \frac{1}{2} \left( A + \frac{\pi}{8} r \right)^2 = A^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{\pi}{8} \frac{r}{A} + \frac{\pi^2}{128} \frac{r^2}{A^2} \right).$$

Der vierte Summand von  $\overline{m_2^2}$  verschwindet bei der entsprechenden Darstellung, weil darin der Faktor

$$\int_{\psi=0}^{2\pi} \frac{\cos \psi}{2\pi} \, d\psi = 0$$

auftritt. Somit bleibt für den gesuchten Mittelwert, wenn man die ersten zwei Summanden gemäss (36) schreibt:

$$\overline{m_2^2} = 2A^2 \left[ \frac{1}{2} + \frac{\pi r}{8A} + \left( 1 - \frac{\pi^2}{16} \right) \frac{r^2}{A^2} \right] + A^2 \left[ \frac{1}{2} + \frac{\pi r}{8A} + \frac{\pi^2 r^2}{128 A^2} \right].$$

Bei der *Verallgemeinerung von 2 auf K* aneinandergefügte Winkelstücke (Knickstellen) erhält man daraus entsprechend der oben erwähnten Herleitung [3]:

$$\overline{m^2} = K A^2 \left[ \frac{1}{2} + \frac{\pi r}{8A} + \left( 1 - \frac{\pi^2}{16} \right) \frac{r^2}{A^2} \right] + (K - 1) A^2 \left[ \frac{1}{2} + \frac{\pi r}{8A} + \frac{\pi^2}{128} \frac{r^2}{A^2} \right].$$

Das Ergebnis für ein Knickmodell mit *K* gerundeten Knickstellen lautet also in anderer Anordnung:

$$\overline{m^2} = \left( K - \frac{1}{2} \right) \left[ 1 + \frac{\pi r}{4A} + \left( 1 - \frac{7\pi^2}{128} \right) \frac{r^2}{A^2} \right] A^2 + \left( \frac{1}{2} - \frac{9\pi^2}{256} \right) r^2 \tag{37}$$

oder 
$$\overline{m^2} = \left( K - \frac{1}{2} \right) \left[ 1 + 0,786 \cdot \frac{r}{A} + 0,460 \cdot \frac{r^2}{A^2} \right] A^2 + 0,153 r^2, \tag{37a}$$

wobei die Glieder mit  $r^2$  vernachlässigbar klein sind. Damit erhalten wir eine interessante Gegenüberstellung der Formeln für die sich entsprechenden Grössen der verschiedenen Modellarten. Es ist:

$\overline{h_0^2} =$	$1,532 \left( N_\sigma - \frac{1}{2} \right) B_0^2$	bei Segmentmodellen,	(34a)
$\overline{m^2} =$	$\left[ 1 + 0,8 \cdot \frac{r}{A} \right] \left( K - \frac{1}{2} \right) A^2$	bei wirklichen Knickmodellen mit Rundungen,	(37b)
$\overline{m^2} =$	$\left( K - \frac{1}{2} \right) A^2$	bei idealen Knickmodellen mit scharfen Knicken.	(33)

$r$  bedeutet den Krümmungsradius der Rundungen,  $K$  die Anzahl der Knickpunkte,  $m$  den Abstand der Mittelpunkte der zwei Endglieder (Fig. 9). In allen drei Formeln tritt die um  $1/2$  verminderte Zahl der Richtungsänderungen auf.

Den Wert von  $\bar{h}^2$  finden wir jetzt, indem wir den unscharf geknickten Modellen solche mit ideal scharfer Knickung zuordnen, deren Gliedlänge  $A_{\text{verl.}}$  so verlängert ist, dass beide Modellarten in  $\bar{m}^2$  übereinstimmen. Dann haben wir nach (33) und (37b):

$$A_{\text{verl.}}^2 = \left[ 1 + 0,8 \cdot \frac{r}{A} \right] A^2.$$

Für die *wirklichen Knickmodelle*, die immer unscharf geknickt sind, gilt deshalb nach (6):

$$\bar{h}^2 = \left[ 1 + 0,8 \cdot \frac{r}{A} \right] N A^2. \quad (38)$$

Der relative Fehler von  $\bar{h}^2$  ist demnach  $0,8 r/A = r/A \cdot 80\%$ , und für den relativen Fehler von  $\bar{h}$  (s. Gleichung (6), Fussnote 4)) ergibt sich:

$$\frac{\Delta \bar{h}}{\bar{h}} = \frac{r}{A} \cdot 40\%. \quad (39)$$

Dies ist die Formel für den *Knickfehler*. Sie gilt auch für  $\overline{\Delta H_1/H_1}$  und  $\overline{\Delta H_2/H_2}$ .

Der Einfluss des *Knickfehlers* ist also recht gross. Bei den Modellen der Serie 0 (Tab. 1) z.B. wurde durch Farbdruck der Knickstellen ein Krümmungsradius von etwa 1 mm festgestellt. Es ist somit  $r/A = 1/8$  und  $\Delta \bar{h}/\bar{h} = 5\%$ . Das ist ein Fehler, der die hydrodynamischen Messungen merklich beeinflusst. Wollte man ihn beheben, dann müsste man dem Drahte beim Knicken derart Gewalt antun, dass Länge und Querschnitt des Drahtes verfälscht würden. Es ist deshalb besser, die Rundungen in Kauf zu nehmen und ihren Einfluss auf den Formfaktor mit Hilfe von Gleichung (18) abzuschätzen, sofern man überhaupt an Knickmodellen festhalten will. Die Hauptversuche der hier vorliegenden Arbeit wurden mit Segmentmodellen ausgeführt (Serien I\* bis IV\*).

#### ZUSAMMENFASSUNG

Das hydrodynamische Verhalten von Fadenmolekeln in Lösung (Diffusion, Sedimentation) lässt sich durch Modellversuche abklären. Zur Überprüfung bisheriger Ergebnisse wird in der vorliegenden Arbeit der hydrodynamische Translationswiderstand makroskopischer Molekelmodelle bei Fallversuchen in einer zähen Flüssigkeit (Rizinusöl) gemessen. Es wird gezeigt, dass die fallenden Modellknäuel eine viel stärkere Ausweichbewegung der Flüssigkeit verursachen als bisher angenommen wurde, so dass die Gefässwände einen starken Einfluss auf die Bewegung haben und bei grösseren Modellen den Widerstandskoeffizienten (Formfaktor)  $\lambda_{\text{trans.}}$  um 20% und mehr verfälschen können. Es wird angegeben, wie diese *Wandstörung* bei neuen Versuchen ausgeschaltet und bei früheren Versuchen nachträglich abgeschätzt werden kann. Mit Hilfe dieser Verfahren werden die Gleichungen verbessert, die die Abhängigkeit des Formfaktors  $\lambda_{\text{trans.}}$ , der Diffusionskonstante  $D$  und der Sedimentationskonstante  $s$  von den Parametern  $d_p$ ,  $A_m$  und  $N_m$  bzw.  $b$  und  $Z$  (Polymerisationsgrad) angeben. Die Versuche zeigen auch, wie mit der statistischen Gestaltänderung eines Molekelknäuels dessen hydrodynamischer Widerstand sich verändert. Daraus wird trotz der genannten starken Ausweichbewegung der Flüssigkeit auf eine Durchspülung der Modelle geschlossen. Es ergibt sich ausserdem, dass Knickmodelle nicht merklich anders durchspült werden als Segmentmodelle.

Für die Fallversuche wurden Serien von Molekelmodellen zusammengestellt, die die Grundgesamtheit der unendlich vielen statistisch möglichen Gestalten genügend



gut vertreten. Es werden die dazu benützten Verteilungskurven der geometrischen Parameter angegeben. Weiter werden der systematische Biegungsfehler bei Segmentmodellen und Massnahmen zu dessen Vermeidung erwähnt. Der systematische Knickfehler von Knickmodellen wird theoretisch berechnet. Es wird ferner auf ein Kreisgerät zur Ermittlung der statistisch verteilten räumlichen Richtungen, auf ein optisches Parameter-Messgerät und auf Tabellen der gemessenen Parameterwerte hingewiesen.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

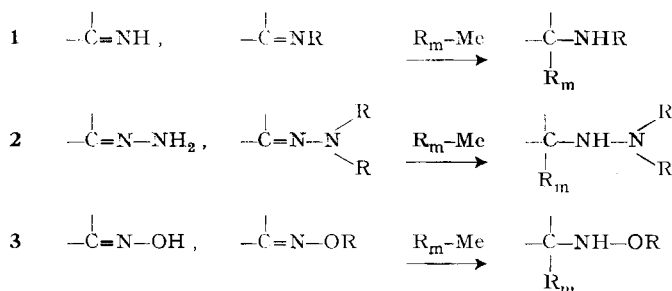
- [1] W. KUHN, *Kolloid-Z.* 68, 2 (1934); W. KUHN, H. KUHN & P. BUCHNER, *Hydrodynamisches Verhalten von Makromolekülen in Lösung*, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 25, 1-108 (1951).  
 [2] H. KUHN, *Hydrodynamisches Ähnlichkeitsprinzip zur Ermittlung der Gestalt fadenförmiger Moleküle*, Habilitationsschrift, Basel 1946.  
 [3] H. KUHN, F. MONING & W. KUHN, *Helv.* 36, 731 (1953).  
 [4] F. MONING, *Dissertation*, Basel 1961.  
 [5] I. HOOPS, H. KUHN, W. HUBER & L. ECKERT, *J. Polymer Sci.* 20, 101 (1956).  
 [6] R. LADENBURG, *Ann. Physik* 23, 447 (1907); H. FAXÉN, *Einwirkung der Gefässwände auf den Widerstand gegen die Bewegung einer kleinen Kugel in einer zähen Flüssigkeit*, *Diss.*, Uppsala 1921, S. 47.  
 [7] R. GANS, *Ann. Physik* 86, 652 (1928).  
 [8] L. ECKERT, *Sedimentation und Diffusion von Fadenmolekülen und Viskositätszahl von Fadenmoleküllösungen aus Versuchen mit makroskopischen Modellen*, *Inaugural-Diss.*, Marburg/Lahn 1958.

## 120. Additionen von Organometallverbindungen an die C=N-Bindung

von A. Marxer und M. Horvath<sup>1)</sup>

(28. III. 64)

In Fortführung früherer Arbeiten [1]<sup>2)</sup> hatten wir uns das Ziel gesetzt, die Addition von Organometallverbindungen an Substanzen mit einer C=N-Doppelbindung zu untersuchen und zwar an folgenden 3 Typen von Stoffen: SCHIFFSche Basen **1**, Hydrazone **2** und Oxime **3**.



<sup>1)</sup> Teile der Dissertation von M. HORVATH, Universität Bern (1963). Gegenwärtige Adresse: DOLDER & Co., Basel. Auszugsweise am 19. I.U.P.A.C.-Kongress in London am 16. 7. 63 und an der Sommerversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft in Sitten am 31. 8. 63 vorgetragen.

<sup>2)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1113.