

## Gestalt und Eigenschaften fadenförmiger Moleküle in Lösungen (und im elastisch festen Zustande).

Von Prof. Dr. WERNER KUHN, Karlsruhe.

(Eingeg. 24. Juli 1936.)

Vorgetragen im Fachgebiet für Physikalische Chemie (Dtsch. Bunsen-Ges.) auf dem Reichstreffen der Deutschen Chemiker in München am 10. Juli 1936.

Wir wollen ein einzelnes Molekül einer hochpolymeren Substanz betrachten, etwa ein Molekül von Kautschuk oder ein Molekül eines Paraffinkohlenwasserstoffs, dessen Kettengliederzahl  $N$  sehr groß ist. Wenn wir dieses Molekül in Lösung bringen und dann nach der tatsächlichen Gestalt fragen, das heißt nach dem Linienzuge, der vom Anfangspunkte des Moleküls nach dem End-

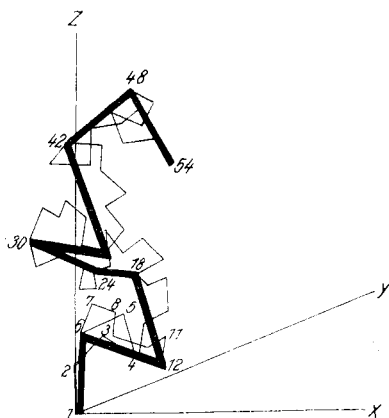


Abb. 1.

punkte des Moleküls führt (Abb. 1), so werden wir finden, daß der Linienzug äußerst kompliziert ist und sehen, daß es bei großer Gliederzahl  $N$  unter einer Million herausgegriffener Moleküle kaum zwei mit auch nur annähernd gleichem Linienzuge gibt.

Der Grund der außerordentlichen Kompliziertheit liegt darin, daß die einzelnen Kettenglieder verbind-

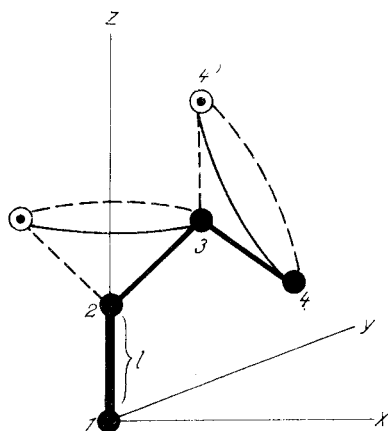


Abb. 2.

denden Valenzen gewinkelt sind, und daß außerdem jede einzelne C—C-Valenz mehr oder weniger vollkommen frei drehbar ist (Abb. 2).

Für den Fall der Lösungen liefert die Tatsache der Ringschlüsse<sup>1)</sup> den Beweis, daß Molekülanfangs- und -endpunkt auch bei großer Kettengliederzahl  $N$  zusammenfallen können. Die Tatsache, daß z. B. Ringschlüsse mit 25 Gliedern herbeigeführt werden können, führt uns zu

<sup>1)</sup> Für hohe Gliederzahlen zuerst von L. Ruzicka gefunden, dann namentlich von K. Ziegler bearbeitet.

der Auffassung, daß 25gliedrige Ringe erstens durch Ringschluß bei 25gliedrigen Ketten, dann aber auch durch Ringschluß zwischen entsprechenden Gliedern eines z. B. aus 100 Gliedern bestehenden Kettenmoleküls bewirkt werden können, nämlich dann, wenn das 1. und das 25. oder z. B. das 50. und 75. oder das 70. und 95. Glied des 100gliedrigen Moleküls \*Gruppen tragen, welche durch Reaktion miteinander einen Ringschluß bewirken können. Das gleichzeitige Vorhandensein solcher verschiedenen Möglichkeiten zeigt deutlich, daß bei einem Teil der z. B. 100gliedrigen Moleküle die Koordinatenwerte des 1. und 25. Kettengliedes nahezu zusammenfallen, daß bei andern Molekülen die Koordinaten des 50. und 75. und bei wieder andern die Koordinaten des 70. und 95. Kettengliedes annähernd zusammenfallen usw. Analoge Aussagen folgen aus der Tatsache der 6-Ringe, der 10-Ringe, der 20-Ringe usw.

Die Kompliziertheit des Linienzuges tritt schon genügend zutage, wenn wir etwa den Anfangspunkt des Moleküls in den Nullpunkt eines Koordinatensystems und die Fortschreitungsrichtung vom 1. zum 2. Gliede der Kette in die  $z$ -Richtung legen und sodann nur einmal nach den Werten der  $z$ -Koordinaten fragen, welche beim Durchlaufen der Kette auftreten werden. Wir sehen leicht, daß es mit den Werten der  $z$ -Koordinate beim Fortschreiten längs der Kette bald aufwärts, bald abwärts geht. Während das 3. Atom der Kette (Abb. 2) noch unbedingt bei größeren Werten der  $z$ -Koordinate liegt als das Kettenglied Nr. 2, so kann beim Übergang vom 3. zum 4. Atom der Kette der Wert der  $z$ -Koordinate sowohl zunehmen als auch abnehmen. Wenn wir endlich vom 4. zum 5. Glied gehen, so wird die Zahl der Möglichkeiten von Vergrößerungen oder Verminderungen des Wertes der  $z$ -Koordinate so groß, daß es in der Abbildung nicht mehr übersichtlich zu erfassen ist<sup>2)</sup>.

### Statistische Ermittlung der wahrscheinlichsten Gestalt fadenförmiger Moleküle.

Wir benützen nun gerade diese Kompliziertheit dazu, um statistische Aussagen über die Gestalt des Moleküls, im vereinfachten Falle, um statistische Aussagen über die  $z$ -Koordinate des Endpunktes des Fadenmoleküls zu machen. Wir gehen etwa so vor: Bei Zugrundelegung von Winklung und freier Drehbarkeit sahen wir, daß es schon nach wenigen Schritten, sagen wir nach 6 Schritten (i. allg. nach  $s$  Schritten), unmöglich geworden ist, auf Grund der Änderung der  $z$ -Koordinate, welche beim 1. Schritt erfolgte, die Änderung der  $z$ -Koordinate beim 6. (i. allg.

<sup>2)</sup> Genau wie beim Wert der  $z$ -Koordinate sieht man übrigens aus der Abbildung leicht, daß auch der Abstand des ersten vom vierten Gliede der Kette keinen definierten Wert mehr besitzt, sondern infolge von Winklung und freier Drehbarkeit weit verschiedene Werte annehmen kann. Diese Folgerung ist für den gasförmigen Zustand durch Untersuchung der Elektronenbeugung bestätigt worden: Bei Pentan und Hexan geben der Abstand 1—2 und der Abstand 1—3 bzw. 2—6 bzw. 3—5, da sie in allen Molekülen in gleicher Weise vorhanden sind (2,5 Å), zu einem Beugungsring Anlaß; dagegen tritt ein zu einem Abstände 1—4 gehöriger Beugungsring weder bei Pentan noch bei höheren Kohlenwasserstoffen auf. Dies ist ein Zeichen dafür, daß es eine beträchtliche Anzahl von Molekülen, für die der Abstand 1—4 einen ausgezeichneten Wert hätte, im Dampfzustande nicht geben kann.

beim  $s$ -ten) Schritt vorauszusagen. Dementsprechend wird es auch nicht möglich sein, die Änderung der  $z$ -Koordinate beim Übergang vom 6. zum 12. Gliede vorauszusagen, etwa auf Grund der Änderung der  $z$ -Koordinate, die beim Übergang vom 1. zum 6. Gliede erfolgt war. Ganz entsprechend ist es, wenn ich vom 12. zum 18., vom 30. zum 36. Gliede oder vom 90. zum 96. Gliede usw. weitergehe. Die Feststellung läuft darauf hinaus, daß ich das  $N$ -gliedrige Kettenmolekül zweckmäßig in  $N/6$  Sechserabschnitte (im allgemeinen Fall in  $N/s$  Abschnitte zu je  $s$  Gliedern) einteilen kann. Der Übergang vom ersten zum letzten ( $N$ -ten) Kettengliede ist jetzt in  $N/6$  anstatt in  $N$  Schritte zerlegt, und zwar in solcher Weise, daß eine Voraussage darüber, ob etwa beim 9. Sechserstück ein Fortschreiten in positiver oder in negativer  $z$ -Richtung erfolgt, auf Grund irgendeines der früheren Schritte nicht mehr erfolgen kann. In jedem Sechserabschnitt geht es jetzt im Mittel um einen Betrag  $A_6$  entweder in der positiven oder negativen  $z$ -Richtung weiter. Ob das eine oder das andere der Fall ist, muß beim Fortschreiten entlang der Kette von einem Schritt zum nächsten erneut durch „Würfel“ festgestellt werden. Ich würfeln mit einem Würfel, mit welchem ich die Augenzahlen 1 oder 2 werfen kann. Jedesmal, wenn ich eine 1 würfeln, gehe ich um den Betrag  $A_6$  nach oben, jedesmal, wenn ich eine 2 würfeln, um den Betrag  $A_6$  nach unten. Wenn die Kettengliederzahl  $N = 600$  beträgt, so muß ich  $N/6 = 100$ mal würfeln, um vom Anfangspunkt an den Endpunkt des Fadenmoleküls zu gelangen. Wenn ich bei diesem 100maligen Würfeln lauter Einsen werfe, so muß ich dem Fadenendpunkt die  $z$ -Koordinate  $100 A_6$  erteilen. Dieser Fall, 100mal hintereinander Einsen und keinen einzigen Zweier zu werfen, ist aber außerordentlich unwahrscheinlich, und genau ebenso unwahrscheinlich ist es, daß der Endpunkt an die Stelle  $z = 100 A_6$  zu liegen kommt.

Viel wahrscheinlicher ist es, daß ich bei 100maligem Würfeln ungefähr 50 Einsen und 50 Zweier werfen werde. Daß es genau 50 Einsen und 50 Zweier sein werden, kann man auch nicht immer verlangen; das Normale wird sein, daß die Zahlen der geworfenen Einsen und Zweier etwas voneinander abweichen. Wenn 54 Einsen und 46 Zweier geworfen werden, habe ich um den Betrag  $54 A_6$  nach oben und um den Betrag  $46 A_6$  nach unten zu gehen, und wir finden somit den Endpunkt an der Stelle  $8 A_6$  oberhalb des Anfangspunktes.

Die Frage, an welcher Stelle der  $z$ -Koordinate der Molekülpunkt zu treffen sein wird, ist durch dieses Verfahren auf die Frage zurückgeführt, wie oft bei einem  $N/6$ maligen Würfeln die Zahlen 1 oder 2 vorkommen werden. Die Lösung dieser letzteren Frage ist mit Hilfe der mathematischen Statistik anzugeben.

Bei zehnmaligem Würfeln finden wir z. B., daß das Ergebnis: 5 Einsen + 5 Zweier 252mal häufiger vorkommt als das Ergebnis 10 Einsen + 0 Zweier. Es kommt also 252mal häufiger vor, daß der Molekülpunkt die  $z$ -Koordinate  $z = 0$  bekommt, als daß er die Koordinate  $10 A_6$  erhält. Wenn die Kettengliederzahl  $N$  größer wird, ist der Unterschied noch wesentlich ausgeprägter: Bei 100maligem Würfeln ist das Ergebnis  $z = 0$  etwa  $10^{28}$ mal wahrscheinlicher als  $z = 100 A_6$ .

Die vollständige Durchführung dieser Überlegung<sup>3)</sup> führt im Falle großer Werte von  $N$  zu dem Ergebnis, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Kettenendpunkt zwischen  $z$  und  $z + dz$  liegt, gleich ist:

$$W(z) dz = \frac{1}{b} \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} e^{-\frac{z^2}{2Nb^2}} dz \quad (1)$$

wobei die Größe  $b$  im Falle eines Valenzwinkels von  $110^\circ$  gleich

$$b = l \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

ist ( $l$  = Länge des einzelnen Kettengliedes, gleich Abstand 1—2 in Abb. 2).

Ganz dieselben Überlegungen lassen sich natürlich für die Lage des Molekülpunktes bezüglich der  $x$ - und  $y$ -Koordinate (Abb. 1 und 2) durchführen. Durch Vereinigung solcher Teilergebnisse erhält man die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Molekülpunkt innerhalb eines Abstandes  $r$  bis  $r + dr$  vom Molekülanfangspunkt zu finden ist:

$$W(r) dr = \left( \frac{1}{b \sqrt{2\pi N}} \right)^3 e^{-\frac{r^2}{2b^2 N}} 4\pi r^2 dr \quad (3)$$

Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit ist in Abb. 3 angegeben. Ganz besonders interessieren wir uns selbstverständlich für den Mittelwert  $\bar{r}$ , weil diese Größe

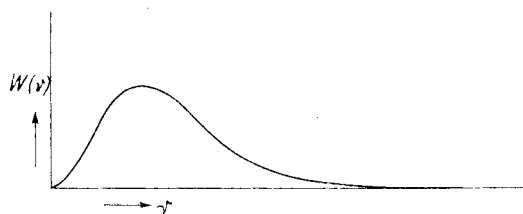


Abb. 3.

uns einen Anhaltspunkt über die im Mittel zu erwartende äußere Abmessung des Fadenmoleküls gibt. Durch Ausrechnung aus der Beziehung (3) ergibt sich hierfür:

$$\bar{r} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} b \sqrt{N} \quad (4)$$

Als wesentliches Ergebnis erhalten wir also die Aussage, daß der mittlere oder der wahrscheinlichste Abstand des Anfangspunktes vom Endpunkt eines  $N$ -gliedrigen Fadenmoleküls proportional der Quadratwurzel aus der Kettengliederzahl  $N$  ist.

Die Anwendung auf experimentelle Befunde, die im folgenden besprochen wird, knüpft in allen Punkten an diese Aussage an. Es darf noch hervorgehoben werden, daß die Annahme einer weniger vollkommenen freien Drehbarkeit oder die Annahme anderer Valenzwinkel als  $110^\circ$  nur zur Folge hat, daß die Größe  $b$ , welche in den Gleichungen vorkommt, nicht mehr durch die Beziehung (2) beschrieben wird, sondern einen andern Zahlenwert annimmt. Die Proportionalität des Abstandes von Molekülanfangs- und -endpunkt bleibt unabhängig von Valenzwinkel und Güte der freien Drehbarkeit erhalten. Es ändert sich höchstens der Zahlenwert des Proportionalitätsfaktors ( $b$ ) in Gleichung (4) bzw. (2).

Aus dem Ergebnis (4) sahen wir, daß der Abstand des Anfangspunktes vom Endpunkte nicht proportional mit der Kettengliederzahl  $N$  zunimmt, wie es bei geradlinig oder zickzackförmig gestreckten Ketten der Fall sein müßte. Der Abstand nimmt nur proportional  $\sqrt{N}$  zu. Diese statistische Gestalt bezeichnen wir im Gegensatz zur gestreckten Stabform als statistische Knäuelgestalt, weil die Regellosigkeit am ehesten durch das Bild eines in unregelmäßiger Weise zusammengeknäuelten Fadens beschrieben wird. Um ein wirklich richtiges Bild zu haben, ist es wesentlich, sich die statistische Knäuelung als eine sehr lose Knäuelung vorzustellen.

Wir finden z. B. bei Zugrundelegung eines Valenzwinkels von  $110^\circ$  und freier Drehbarkeit, daß der mittlere

<sup>3)</sup> W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 [1934]; vgl. auch E. Guth u. H. Mark, Mh. Chem. 65, 93 [1934].

Abstand von Anfang und Ende des Moleküls im Falle einer Kettengliederzahl  $N = 20$  ungefähr 40% von der Länge einer 20gliedrigen geraden Zickzackkette ausmacht. Ein statistisch geknäueltes Molekül darf also nicht annähernd etwa als ein straff aufgewundenes Fadengebilde angesehen werden. Die „Luftigkeit“ der Knäuelung als Gegensatz zu einer kompakt festen Zusammenballung der Substanz des Fadenmoleküls wird bei großer Gliederzahl  $N$  noch verstärkt. Bei  $N = 10000$  z. B. ist das Volumen des statistischen Knäuels größenordnungsmäßig 100mal größer als das Volumen, welches das Fadenmolekül bei Zusammenballung zur kompakten Substanz annehmen würde. Ganz allgemein wächst das Volumen des statistischen Knäuels proportional  $N^{3/2}$ , während bei kompakter Zusammenballung das Volumen nur proportional  $N^1$  anwachsen würde. Bei Berücksichtigung gewisser Raumerfüllungseffekte ist es sogar möglich, daß das Volumen des statistischen Knäuels noch etwas stärker als proportional  $N^{3/2}$ , z. B. proportional  $N^{1.8}$  bis  $N^{1.9}$  anwächst<sup>4)</sup>.

### Beziehung der Gestalt zu den Eigenschaften fadenförmiger Moleküle in Lösungen.

Die beschriebene statistische sehr lose Knäuelung dürfte nun mit einer ganzen Anzahl von Eigenschaften in Zusammenhang stehen, welche an fadenförmigen gelösten Molekülen beobachtet worden sind. Eine Zusammenstellung solcher Eigenschaften ist in der folgenden Tabelle gegeben. Der Sinn der angestellten Vergleiche mag am Beispiel der ersten Zeile der Tabelle, an der Viscosität, erörtert werden.

	Abhängigkeit von der Kettengliederzahl $N$			
	Proportionalität			
	beobachtet	berechnet (statist.)	berechnet (kompakte Kugel)	berechnet (Stabmolekül)
Viscosität $\left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right] \dots$	$\sim N$	$\sim N^{0.5}$ bis $N^{0.9}$	$\sim N^0$	$\sim N^2$
Strömungsdoppelbrechung $\frac{\delta_1 - \delta_2}{c} \dots$	$\sim N$	$\sim N^{0.5}$ bis $N^{0.9}$	$\sim N^0$	$\sim N^2$
Sedimentationsgeschwindigkeit ..	$\sim N^{0.5+1/6}$	$\sim N^{0.5}$	$\sim N^{0.5+1/6}$	$\sim N^0$
Dielektrizitätskonstante $\frac{dD}{dc} \dots$	$\sim N$	$\sim N$	$\sim N^{2/3}$	$\sim N^2$

$c$  = Konzentration in  $g/cm^3$  —  $c'$  = Konzentration in  $Mol/l$  —  $\delta_1 - \delta_2$  = beob. Strömungsdoppelbrechung —  $D$  = Dielektrizitätskonstante.

Als erste Aussage ist das beobachtete Verhalten der Moleküle angeführt und zwar die beobachtete Abhängigkeit der Größe  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  von der Kettengliederzahl  $N$ . Es handelt sich um das von *Staudinger*<sup>5)</sup> in einer Reihe von polymerhomologen Reihen experimentell gefundene Gesetz, wonach  $\frac{\eta_{sp}}{c}$ , d. h.  $\left( \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{c}$  proportional der Kettengliederzahl  $N$  ansteigt. ( $\eta$  = beobachtete Viscosität,  $\eta_0$  = Viscosität des Lösungsmittels,  $c$  die Konzentration in  $g/cm^3$ .) In der nächsten Spalte finden wir eine berechnete Größe, nämlich die Abhängigkeit der Größe  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  von  $N$ , wie man sie bei Zugrundelegung statistischer Knäuelung auf Grund hydrodynamischer Betrachtungen erwarten müßte. Wenn wir nämlich die Annahme der statistischen Knäuelung

machen, so ist, wie wir sahen, bei gegebener Kettengliederzahl  $N$  die Längsabmessung  $\bar{r}$  des Teilchens, d. h. der Abstand des Anfangspunktes vom Endpunkt festgelegt (Gl. 4), und in ähnlicher Weise sind auch die Querdimensionen des Teilchens bei der statistischen Knäuelung durch die Wahrscheinlichkeitsbetrachtung festgelegt<sup>6)</sup>. Bei gegebener Form und Größe, d. h. bei gegebenen äußeren Abmessungen des statistischen Knäuels, ist es eine rein hydrodynamische Angelegenheit, zu ermitteln, wie groß der Einfluß dieser Moleküle auf die innere Reibung der Flüssigkeit ist, in welcher sie suspendiert sind. Bei den in Betracht kommenden Knäuelformen findet man, daß  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  proportional dem Teilchenvolumen, d. h. also proportional  $N^{3/2}$ , bei Berücksichtigung von Raumerfüllungseffekten wohl auch proportional  $N^{0.8}$  bis  $N^{0.9}$  wird. Das letztere dürfte mit dem empirisch bestimmten  $N^1$  genügend genau zusammenfallen.

In der nächsten Spalte ist der Zusammenhang zwischen  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  und der Kettengliederzahl angegeben für den Fall, daß das Fadenmolekül sich zu einer kompakten Kugel zusammengezogen hätte.  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  müßte in diesem Falle von  $N$  unabhängig, also proportional  $N^0$  sein, eine Beziehung, die mit dem empirischen Gesetz sicher in Widerspruch steht.

Wenn wir schließlich den Fall zugrunde legen, daß das  $N$ -gliedrige Fadenmolekül einen starren Stab vorstellt, eine Vorstellung, die von *Staudinger* vertreten wird<sup>7)</sup>, so ist auf Grund der hydrodynamischen Betrachtungen zu fordern, daß  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  proportional  $N^2$  wäre, was mit dem empirischen *Staudingerschen* Gesetz in Widerspruch steht.

Von den extremen Annahmen — einerseits Fadenmolekül zu kompakter Kugel zusammengezogen und andererseits: Fadenmolekül zu gestrecktem Stabe ausgerichtet — ist also keine mit dem empirischen Gesetz auch nur annähernd verträglich. Die statistische Knäuelgestalt dagegen läßt, in Verbindung mit hydrodynamischen Überlegungen, eine annähernd richtige Abhängigkeit der Größe  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  von der Kettengliederzahl  $N$  voraussehen.

In der nächsten Zeile ist in ganz ähnlicher Weise die Strömungsdoppelbrechung behandelt. Experimentell ist das Gebiet insbesondere von *R. Signer*<sup>8)</sup> behandelt worden. Es findet sich annähernde Proportionalität der Strömungsdoppelbrechung mit  $N$ , falls Lösungen gleicher Gewichtskonzentration miteinander verglichen werden. Die statistische Theorie (l. c.) liefert auch für diesen Fall unter ähnlichen Voraussetzungen, wie sie im Falle der Viscosität gemacht wurden, Proportionalität mit  $N^{0.5}$  bis  $N^{0.9}$ ; im Falle kompakter Kugeln wäre Proportionalität mit  $N^0$  und im Falle gestreckter Stabmoleküle Proportionalität mit  $N^2$  zu fordern. Über das Ergebnis dieses Vergleichs ist daselbe zu sagen wie bei der Diskussion der Viscosität.

In der nächsten Zeile der Tabelle wird die Geschwindigkeit der Sedimentation in der Ultrazentrifuge betrachtet. Das experimentelle Gesetz ist Angaben von *R. Signer*<sup>9)</sup> entnommen. Die theoretisch zu erwartenden Unterschiede zwischen statistisch geknäuelten Molekülen und kompakten Molekülen (Spalte 3 und 4 der Tabelle) sind hier nicht besonders groß. Dagegen läßt sich die Möglichkeit der Stabmoleküle, welche eine Proportionalität der Sedimentationsgeschwindigkeit unabhängig von der Gliederzahl  $N$  (für großes  $N$ ) nach sich ziehen würde, ausschließen.

<sup>6)</sup> W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, insbesondere S. 10—12 [1934].

<sup>7)</sup> H. Staudinger, l. c.

<sup>8)</sup> R. Signer u. R. Groß, Z. physik. Chem. Abt. A. **165**, 161 [1933]; R. Signer, Trans. Faraday Soc. **32**, 296 [1936].

<sup>9)</sup> R. Signer u. R. Groß, Helv. chim. Acta **17**, 59 [1934]; R. Signer, Trans. Faraday Soc. **32**, 296 [1936].

<sup>4)</sup> Vgl. Kolloid-Z. **68**, insbes. S. 8—10 [1934].

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. das Buch von H. Staudinger, Berlin 1932.

Die Beeinflussung der Dielektrizitätskonstanten  $D$  wäßriger Lösungen durch Auflösen von Zwitterionen in der molekularen Konzentration  $c$  ergibt experimentell<sup>10)</sup> direkte Proportionalität von  $\frac{dD}{dc}$  mit  $N$ . Theoretisch ist die Größe  $\frac{dD}{dc}$  bei statistischer Gestalt proportional  $N$  zu erwarten<sup>11)</sup>, bei kompakten Kugeln müßte Proportionalität mit  $N^{2/3}$  und bei Stabmolekülen Proportionalität mit  $N^2$  gefordert werden. Auch hier können die Stabmoleküle ausgeschlossen werden, während die theoretisch zwischen statistisch geknäuelten Molekülen einerseits und kompakten Kugeln andererseits zu erwartenden Unterschiede zwar vorhanden, aber nicht besonders groß sind.

Man erkennt aus der Zusammenstellung, daß die lose statistische Knäuelung eine Abhängigkeit der verschiedenen Erscheinungen von der Kettengliederzahl  $N$  erwarten läßt, welche in allen Fällen mit der empirischen Abhängigkeit hinreichend übereinstimmt, daß dagegen die Hypothese der kompakten Kugeln nicht zutreffen kann und daß insbesondere die Hypothese der starren Stabmoleküle mit sämtlichen beobachteten Gesetzmäßigkeiten in Widerspruch steht. Außer diesen quantitativen Gesetzmäßigkeiten sprechen zugunsten der statistischen Knäuelung die bereits besprochene Tatsache der Ringschlüsse, die ebenfalls besprochenen Ergebnisse der Untersuchungen über Elektronenbeugung im Dampfzustande und außerdem die Untersuchungen über *Kerr*-Effekt und Depolarisation des Streulichts<sup>12)</sup>.

Es ergibt sich also, daß die Annahme der statistischen losen Knäuelung mit allen beobachteten Tatsachen in großen Zügen übereinstimmt.

Selbstverständlich muß es, wenn die Messungen verfeinert werden, Abweichungen vom idealen Verhalten geben; denn genau so wie es keine idealen Gase gibt, kann es keine ideale statistische Knäuelung geben. Bei Besprechung des Viskositätsgesetzes ist der Raumerfüllungseffekt genannt worden<sup>13)</sup>. Er entspricht der *van der Waals*-schen  $b$ -Korrektur. Durch Assoziation der Fadenmoleküle mit dem Lösungsmittel oder durch Assoziation einzelner Teile des Fadenmoleküls mit sich selbst werden weitere Störungen und individuelle Effekte herbeigeführt werden (*van der Waals*'  $a$ -Korrektur<sup>14)</sup>). Aber genau so wie es wichtig ist, die kinetische Theorie der Gase zum Ausgangspunkt für die Betrachtung der tatsächlichen Gase zu machen, dürfte es gerechtfertigt und notwendig sein, die statistische Knäuelung zum Ausgangspunkt zu nehmen für die Betrachtung der Eigenschaften fadenförmiger Moleküle im gelösten Zustande.

In neuerer Zeit ist eine weitere Anwendung der statistischen Betrachtung möglich geworden<sup>15)</sup>, nämlich die

<sup>10)</sup> G. Devoto, Gazz. chim. ital. **60**, 530 [1930]; **61**, 897 [1931]; **63**, 247 [1933]; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **222**, 227 [1933]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 490 [1934]; I. Wyman u. T. L. McMeekin, J. Amer. chem. Soc. **55**, 908 [1933]; R. Kuhn u. F. Giral, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1130 [1934]; I. Wyman, J. Amer. chem. Soc. **56**, 536 [1934]; T. L. McMeekin, E. I. Cohn u. I. H. Weare, ebenda **57**, 626 [1935]; I. Haussner, R. Kuhn u. F. Giral, Naturwiss. **23**, 639 [1935].

<sup>11)</sup> W. Kuhn u. H. Martin, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1526 [1934]; W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. A. **175**, 1 [1935].

<sup>12)</sup> Versuche von H. A. Stuart u. H. Volkmann, Z. Physik **35**, 988 [1934]; H. A. Stuart, Z. techn. Physik **16**, 28 [1935]; Diskussion betr. Vergleich mit statist. Molekülgestalt vgl. W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. A. **175**, 1 [1935].

<sup>13)</sup> Genaueres vgl. Kolloid-Z. **68**, insbes. S. 6 u. 8 [1934].

<sup>14)</sup> Hinweise auf Effekte solcher Art finden sich bei einer zahlenmäßigen Diskussion der Wahrscheinlichkeit von Ringschlüssen (vgl. Kolloid-Z. **68**, insbes. S. 6 [1934]) sowie bei einer genaueren zahlenmäßigen Diskussion der Sedimentationsgeschwindigkeit.

<sup>15)</sup> W. Kuhn, Naturwiss. **24**, 346 [1936]; ferner ausführlich in Kolloid-Z. **76**, 258 [1936].

Aufstellung eines Zusammenhanges zwischen der Größe der Fadenmoleküle und den elastischen Eigenschaften etwa des Kautschuks. Es gilt danach<sup>16)</sup> eine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht  $M$  und dem Elastizitätsmodul  $\epsilon$  des Kautschuks:

$$\epsilon = 7 RT \frac{\rho}{M} \quad (5)$$

wo  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\rho$  die Dichte der Substanz bedeuten. Ich will weiter vorwegnehmen, daß das Einsetzen von Zahlenwerten, nämlich  $\epsilon$  etwa gleich 20–100 g/mm<sup>2</sup>,  $\rho = 1$ ,  $T = 300^\circ$  Molekulargewichte  $M$  liefert, welche zwischen 17000 und 90000 Einheiten liegen, Werte, die mit den nach andern Methoden bestimmten Molekulargewichten in der ungefähren Größe übereinstimmen.

Um die Beziehung (5) wenigstens qualitativ zu verstehen, vergleichen wir den Zustand eines Fadenmoleküls im ungedehnten Kautschuk mit dem Zustande desselben Moleküls im gedehnten Kautschuk. Im ungedehnten Zustand muß ein herausgegriffenes Fadenmolekül etwa die statistische Gestalt besitzen, wie sie im vorigen beschrieben wurde und wie sie für einen bestimmten Fall in Abb. 4a nochmals dargestellt sei. Wir haben uns nämlich zu vergegenwärtigen, daß der ungedehnte amorphe Zustand des Kautschuks eigentlich eine Schmelze ist, in welcher nur die in einer flüssigen Schmelze vorhandene *Brownsche* Bewegung der einzelnen Teile des Fadenmoleküls unterdrückt oder wenigstens stark gehemmt ist. Das hervorgehobene Molekül ist als im Überschuß der übrigen Moleküle gelöst anzusehen und wird daher, auch wenn wir die Möglichkeit einer *Brownschen* Bewegung der Fadenteile freigegeben würden, nur die statistische Gestalt anzunehmen bestrebt sein. Oder anders ausgedrückt: in der dünnflüssig geschmolzenen Substanz nimmt das Molekül die statistische Gestalt, z. B. die Gestalt Abb. 4a an, und behält sie beim Abkühlen zum elastisch-festen Zustande, indem bei diesem Übergange nur die weitere Bewegungsmöglichkeit des Fadens im Sinne von Gestaltsänderungen unterdrückt, nicht aber die Gestalt selbst geändert wird. Die Gestalt des Fadens friert beim Übergang aus dem dünnflüssigen in den elastischen festen Zustand ein.

Wenn wir jetzt die Substanz, welche das Molekül 4a enthält, in der  $z$ -Richtung dehnen, so werden alle Abmessungen, welche in der  $z$ -Richtung vorhanden sind, ausgedehnt und alle Abmessungen, welche in die  $x$ - und  $y$ -Richtung weisen, werden infolge der Querkontraktion verkleinert. Bei der Dehnung des elastisch festen Stückes wird eben jeder Teil des Molekülfadens von seiner Umgebung, mit der er verfilzt ist, mitgenommen. Die Gestalt Abb. 4a wird beim Dehnen etwa in die Gestalt 4b übergeführt.

Eine für die Zustände Abb. 4a und 4b gemeinsame Eigenschaft besteht darin, daß jeder einzelne Teil des Fadenmoleküls in seine Umgebung eingebettet ist und sich nicht rühren, wenigstens seine Gestalt nicht ändern kann. Trotz dieser gemeinsamen Eigenschaft ist zwischen den beiden Molekülen 4a und 4b ein sehr großer Unterschied vorhanden. Das Molekül 4a würde, auch wenn ihm die Möglichkeit zur Gestaltänderung geboten würde, seine Gestalt im Mittel freiwillig beibehalten, während das Molekül 4b, wenn ihm die Möglichkeit zu Gestaltänderungen gegeben würde, diese Möglichkeit sofort ausnützen würde unter Rückkehr in die Gestalt 4a. Die Tendenz dieser

<sup>16)</sup> Unter der bei Vermeidung von Kristallisationseffekten zu verwirklichenden Bedingung, daß die innere Energie vom Dehnungszustande unabhängig ist. Die Bedingung ist wichtig und darf bei der Anwendung von (5) nicht übersehen werden.

Rückkehr hat, und das ist für die ganze Auffassung ein wesentlicher Punkt, mit einer Energieänderung beim Übergang von (4a) zu (4b) oder umgekehrt, nichts zu tun. Das ist ein Punkt, welcher auf Grund von mechanisch-thermischen Untersuchungen vor etwa einem Jahre von *K.-H. Meyer* klar erkannt und ausgesprochen wurde<sup>17)</sup>.

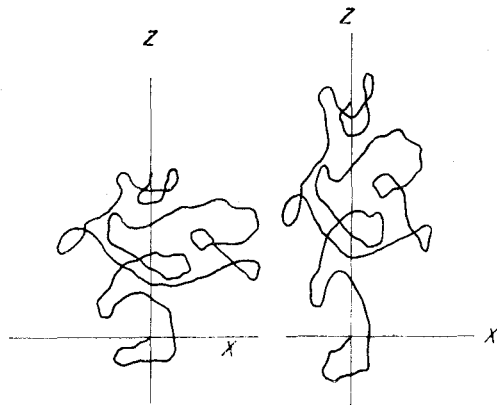


Abb. 4a.

Abb. 4b.

Der Zustand Abb. 4a ist nämlich mit dem Zustande Abb. 4b, was den Energieinhalt anbetrifft, ganz gleichwertig. Der Zustand Abb. 4b ist lediglich auf Grund des Ergebnisses beim Würfeln unwahrscheinlicher als der Zustand Abb. 4a. Wir können sogar auf Grund der Formeln (3) und (4) angeben, um wieviel unwahrscheinlicher der Zustand 4b ist als der Zustand Abb. 4a. Sobald wir nämlich einen bestimmten Wert des Dehnungsgrades  $\gamma$  angenommen haben (z. B. 50%), läßt sich sofort aussagen, daß je ein Wert  $r(1 + \gamma)$  an Stelle des früheren (wahrscheinlichsten) Wertes  $r$  getreten ist. Ich erinnere in diesem Zusammenhang daran, daß wir im Laufe der statistischen Betrachtungen zu der Aussage gekommen waren, daß bei einem aus 100 Sechserabschnitten bestehenden Molekül der Molekülelndpunkt mit  $10^{28}$ mal größerer Wahrscheinlichkeit die  $z$ -Koordinate 0 erhalten wird als die  $z$ -Koordinate 100.  $A_6$ . Ähnlich, wenn auch weniger extrem, sind die Verhältnisse, wenn der Abstand des Anfangspunktes vom Endpunkt z. B. auf das 1,5fache gebracht wird, also beim Übergang von Abb. 4a zu Abb. 4b. Bei der genauen Betrachtung ist natürlich zu berücksichtigen, daß die Moleküle im gedehnten Kautschukstück nicht alle so orientiert sind, wie es in Abb. 4a gezeichnet ist, und es ist ferner zu berücksichtigen, daß die Moleküle im nicht gedehnten Kautschukstück auch Querdimensionen besitzen und daß diese mitgeändert werden, wenn das Kautschukstück einer Dehnung in der  $z$ -Richtung unterworfen wird. Es bleibt in allen Fällen die charakteristische Erscheinung erhalten, daß die Moleküle bei der Dehnung aus einem normalen Zustande, in welchem die statistische Molekülgestalt vorliegt, übergeführt werden in einen Zustand, in welchem jedes Molekül eine veränderte Gestalt besitzt, welche zwar energetisch mit dem Normalzustande genau übereinstimmt, welche aber, je nach dem Grade der Dehnung, unwahrscheinlicher ist. Den deformierten Molekülen wohnt, rein aus dem Bestreben, den unwahrscheinlichen Zustand zu verlassen und in den wahrscheinlicheren Zustand zurückzukehren, eine Tendenz zur Formänderung inne. Die *Brownschen* Bewegungen des deformierten Fadenmoleküls erfolgen, soweit solche Be-

wegungen noch möglich sind, aus Wahrscheinlichkeitsgründen in solcher Weise, daß eine Verkürzung des gedehnten Gebildes angestrebt wird. Und da die umgebende Masse, in welche das hervorgehobene Molekül eingebettet ist, diesem kinetischen Bestreben nicht nachgibt, so wird von dem hervorgehobenen Molekül auf die umgebende Masse ein Impuls im Sinne einer Zusammenziehung übertragen, ein Zug ausgeübt.

Die quantitative Größe des einer z. B. 100%igen Dehnung entsprechenden Zuges ist auf Grund bekannter Beziehungen zwischen statistischer Wahrscheinlichkeit und Entropie einerseits, zwischen Entropie und freier Energie andererseits, leicht anzugeben. Wir haben nämlich die *Boltzmannsche* Beziehung  $S = k \ln W$ . Wenn ich also weiß, wie die Wahrscheinlichkeit  $W$  sich beim Übergang vom ungedehnten zum gedehnten Zustande ändert, so kann ich auch angeben, wie die Entropie  $S$  sich dabei ändert, und wenn die Entropieänderung bekannt ist und die Energie experimentell ermittelt wird, sind auch die übrigen thermodynamischen Funktionen und damit das ganze mechanisch-thermische Verhalten bestimmt. Die Durchführung führt zu der bereits mitgeteilten Beziehung, wonach der Elastizitätsmodul (das ist die Kraft beim Dehnungsgrade 100%) gleich ist  $\varepsilon = 7RT \frac{\rho}{M}$ .

Abgesehen davon, daß wir auf Grund dieser Beziehung das Molekulargewicht aus dem Elastizitätsmodul in offensichtlich richtiger Weise berechnen können, ist an dieser Beziehung interessant, daß die einem bestimmten Dehnungsgrade (z. B. die dem Dehnungsgrade 100%) entsprechende Spannung der absoluten Temperatur proportional zunimmt. Daß bei gegebener Dehnung eines Kautschukstücks die Spannung mit steigender Temperatur zu- und nicht abnimmt, ist seit langem bekannt; daß sie, wenn Störungseffekte vermieden werden, sogar genau proportional der absoluten Temperatur zunimmt, ist kürzlich von *K. H. Meyer* und *C. Ferri* (l. c.) experimentell festgestellt worden. Der Grund hierfür liegt, wie auch von diesen Autoren erkannt wurde, darin, daß die im gedehnten Kautschuk vorhandene Spannung kinetischer Natur ist. Die Spannung beruht darauf, daß die Moleküle durch die Dehnung in einen dem ungedehnten Zustande energetisch gleichwertigen, aber unwahrscheinlichen Zustand gebracht worden sind und daß sie aus dem unwahrscheinlichen Zustande mit einer der absoluten Temperatur, d. h. der kinetischen Energie proportionalen Intensität in den normalen, statistisch geknäuelten Zustand zurückzukehren bestrebt sind.

Auch der bekannte merkwürdige, beim Kautschuk vorhandene, mit der Dehnung verbundene thermische Effekt ergibt sich zwangsläufig aus der kinetischen Betrachtung, nämlich die Tatsache, daß bei adiabatischer Dehnung des Kautschuks eine Erwärmung, bei adiabatischer Zusammenziehung eine Abkühlung des Kautschuks erfolgt.

Gewisse Störungseffekte, deren Vorhandensein durch thermische Messungen nachgewiesen werden kann, sind unter Umständen bei der Anwendung der Beziehung (5) im Auge zu behalten. Es handelt sich um Kristallisationserscheinungen, welche mit dem Dehnungsvorgange verknüpft sein können, also um Komplikationen, welche aber, was sehr wichtig ist, experimentell vermieden werden können.

Wir sehen damit, daß die Vorstellung der losen Knäuelung von Fadenmolekülen nicht nur die Eigenschaften im gelösten Zustande, sondern auch thermisch-mechanische Eigenschaften im elastisch-festen Zustande in den wesentlichen Zügen richtig wiedergibt. [A. 95.]

<sup>17)</sup> *K. H. Meyer* u. *C. Ferri*, *Helv. chim. Acta* **18**, 570 [1935]. Vgl. indessen ähnliche Betrachtungen schon früher: *E. Guth* u. *H. Mark*, *Mh. Chem.* **65**, 93 [1934], insbes. den § 6, in welchem dieser Gedanke sogar bis zu einem gewissen Grade formelmäßig behandelt wurde.