

cas, est un effet secondaire dû à l'intervention de l'hypophyse de l'animal traité.

L'urine de femme enceinte contient deux prolans: un principe crinogène identique à celui de l'hypophyse et agissant, comme ce dernier, directement sur l'ovaire; un principe hypophysotrope, stimulant l'hypophyse de l'animal – dans la mesure où elle est présente ou capable de réponse – et se traduisant dans l'ovaire par un effet auxogène de type physiologique.

Les deux principes de l'UFE peuvent être séparés

ou l'un peut être détruit avec conservation partielle de l'autre. Les taux des deux prolans varient d'une urine à l'autre, pour une même urine au cours de la gestation ou au cours du chauffage.

L'existence de ces deux principes est importante à considérer lorsqu'on utilise, dans la pratique médicale, des extraits d'UFE qui sont, en réalité, des mélanges variables de deux hormones, dont les effets physiologiques et, par suite, les indications thérapeutiques ne sont certainement pas les mêmes.

## Das statistische Problem der Gestalt fadenförmiger Moleküle

VON WERNER KUHN, Basel

Es gibt bekanntlich eine große Zahl von hochpolymeren Verbindungen, welche aus Fadenmolekülen aufgebaut sind. Beispiele hierfür sind Kautschuk, Polystyrol, Zellulose, Eiweißverbindungen und andere. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen kann einige Tausende bis einige Millionen betragen. Das gemeinsame Aufbauprinzip dieser Verbindungen besteht darin, daß eine große Anzahl von Atomen oder Atomgruppen miteinander linear zu einer Kette verbunden sind. Jedes Kettenglied wird *durch normale chemische Bindungen* mit seinen beiden Nachbarn (einem Vorgänger und einem Nachfolger, wenn wir der Kette entlang gehen), zusammengehalten (Hauptvalenzketten). Es ist das Verdienst von H. STAUDINGER, dieses Bauprinzip bei vielen Verbindungen festgestellt und dessen allgemeine Bedeutung erkannt zu haben<sup>1</sup>.

### 1. Gestalt der Fadenmoleküle in ruhender Lösung

#### a) Allgemeines; Konstellationsisomerie

Wir fragen nun nach der Gestalt, welche ein Fadenmolekül annehmen wird, wenn es in einem Lösungsmittel suspendiert wird. Wir wollen dabei voraussetzen, daß das Lösungsmittel stofflich den Bausteinen, aus denen das Fadenmolekül aufgebaut ist, so ähnlich ist, daß eine starke Assoziation des Fadenmoleküls in sich selbst ausbleibt, daß also eine Zusammenballung des Moleküls zu einem Klumpen nicht, oder wenn doch, dann *nicht aus energetischen Gründen* stattfindet. Es sei bemerkt, daß die letztere Bedingung (fehlende Assoziation) in vielen Fällen, aber durchaus nicht immer erfüllt ist. Siehe die Bemerkungen am Schlusse dieser Übersicht.

Das Fadenmolekül, nach dessen Gestalt wir fragen, sei aus  $Z$  monomeren Resten zusammengesetzt. Dabei kann jeder monomere Rest (Isopren im Falle von Kautschuk, Styrol im Falle von Polystyrol) selbst wieder,

in der Kettenrichtung gerechnet, aus mehreren, etwa aus  $j$  einzelnen Gliedern aufgebaut sein ( $j = 4$  im Falle von Isopren;  $j = 2$  im Falle von Styrol; siehe auch Spalte 4 in Tabelle 1). Der Weg vom Anfangspunkt nach dem Endpunkt des Moleküls besteht dann aus  $Z \cdot j$  einzelnen Schritten.

Nun weiß man z. B. bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen, daß der Abstand eines  $C$ -Atoms vom nächsten gleich  $1,45 \cdot 10^{-8}$  cm ist und daß die Verbindungslinie zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom einen Winkel von  $109^\circ$  mit der Verbindungslinie vom zweiten zum dritten Kohlenstoffatom einschließt; man pflegt diesen Winkel als *Valenzwinkel* zu bezeichnen. Es ist weiter bekannt, daß das ganze Molekül um jede der vorkommenden  $C-C$  Verbindungslinien als Achse frei oder nahezu frei drehbar ist.

Wenn wir bei einem aliphatischen Kohlenwasserstoff etwa die Verbindungslinie vom ersten zum zweiten

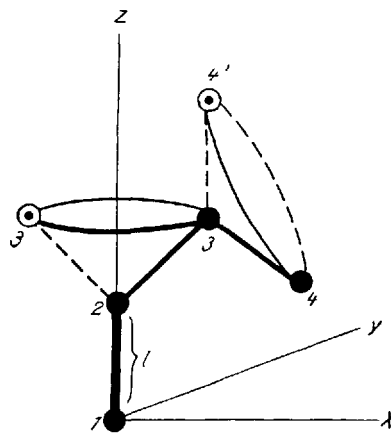


Fig. 1. Entstehung von Konstellationsisomeren infolge freier Drehbarkeit und teilweiser Festlegung von Valenzwinkeln.

Kohlenstoffatom in die  $z$ -Richtung legen (Fig. 1), so hat das Gesagte zur Folge, daß die Verbindungslinie vom zweiten zum dritten Kohlenstoffatom mit der  $z$ -

<sup>1</sup> Siehe insbesondere H. STAUDINGER, Die hochmolekularen Verbindungen. Berlin (1932).

Richtung einen Winkel von  $71^\circ$  ( $180-109^\circ$ ) einschließt, so daß das dritte C-Atom auf dem in Fig. 1 ausgezogenen Kreis 3,3' liegen kann. Die Richtung vom dritten zum vierten C-Atom der Kette kann dagegen mit der  $z$ -Richtung alle Winkel, welche zwischen  $0^\circ$  und  $142^\circ$  liegen, einschließen, wobei der Abstand vom ersten zum vierten Kohlenstoffatom entsprechend verschiedene Werte annimmt (z. B. die Abstände 1-4 und 1-4' in Fig. 1). Die Verbindungslinie vom vierten zum fünften Kohlenstoffatom der Kette würde mit der  $z$ -Richtung bereits alle Winkel zwischen  $0$  und  $180^\circ$  einschließen können. Wir können daher feststellen, daß z. B. ein Kohlenwasserstoff mit 5 Kohlenstoffatomen (das  $n$ -Pentan) ganz verschiedene äußere Gestalten, wie sie beispielsweise in Fig. 2a, 2b und 2c angedeutet sind,

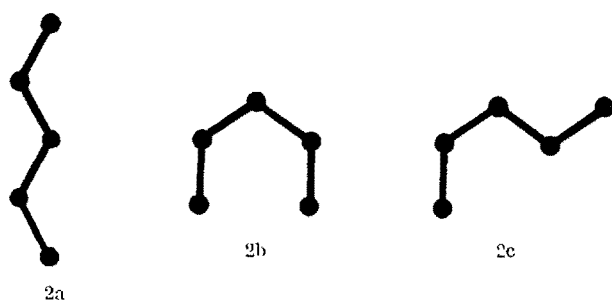


Fig. 2a, 2b und 2c. Konstitutionsisomere Formen des  $n$ -Pentans.

annehmen kann. In keiner der Gestalten sind irgendwelche Valenzen auf Biegung oder Dehnung beansprucht, so daß die entstehenden Isomeren *energetisch ganz oder nahezu ganz gleichwertig* sind. Solche auf Grund von Valenzwinkelung und freier Drehbarkeit hervorgehende Formen eines und desselben Moleküls pflegt man seit einigen Jahren als *Konstitutionsisomere*<sup>1</sup> zu bezeichnen. Man erkennt weiter, daß die Zahl der möglichen und energetisch gleichberechtigten Konstitutionsisomeren mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome einer aliphatischen Kette rasch zunimmt.

Man erkennt qualitativ leicht, daß hochpolymere Verbindungen zufolge dieser Tatsache im allgemeinen eine sehr komplizierte Gestalt haben und es ist einleuchtend, daß viele Eigenschaften dieser Stoffe namentlich im gelösten und im elastisch festen Zustande hiermit zusammenhängen<sup>2</sup>.

Die Mannigfaltigkeit der bei großen Werten der Kettengliederzahl möglichen Konstellationen können wir durch den Hinweis auf die Möglichkeit, *verschiedene Ringschlüsse* zu erzielen, besonders anschaulich machen. Bei gesättigten Kohlenwasserstoffen z. B. kann man durch geeignete Hilfsmittel etwa zwischen dem 10. und dem 16. Atom der Kette einen Ringschluß bewirken und zwar, wenn wir für die Reaktion genügend Zeit zur Ver-

fügung stellen, quantitativ, d. h. bei allen in der Lösung enthaltenen Kettenmolekülen. Das bedeutet, daß wir bei allen Molekülen *wenigstens von Zeit zu Zeit* eine Konstellation antreffen, bei welcher das 10. und 16. Atom der Kette einander räumlich sehr nahe kommen. Dasselbe gilt aber auch für das 12. und 18. und für das 12. und 23., das 7. und 23. Atom der Kette<sup>1</sup> usw.

Alle diese Hinweise, insbesondere auch der zuletzt genannte, zeigen, daß die Gestalt eines gelösten Fadenmoleküls für große Werte der Kettengliederzahl  $Z \cdot j$  nicht nur kompliziert ist, sondern daß sie zufolge Brownscher Bewegung und freier Drehbarkeit *fortwährend wechselt*.

Wir werden indessen sehen, daß die Angabe einer einzigen Größe, nämlich des Abstandes  $h$  zwischen Anfangspunkt und Endpunkt die Eigenschaften des einzelnen Fadenmoleküls weitgehend festlegt. Dabei wird aber die Größe des Parameters  $h$  keine für alle Moleküle gleiche, sondern eine durch statistische Betrachtungen festzulegende Größe sein. Es wird also keine Rede davon sein, daß der Abstand  $h$  bei allen Molekülen von gegebener Kettengliederzahl  $Z \cdot j$  derselbe wäre. Unsere erste Aufgabe wird darin bestehen, Angaben über die relative Häufigkeit zu machen, mit welcher die verschiedenen Abstände  $h$  in einer zunächst ruhenden Lösung zu treffen sind.

Bei dem Versuch, Angaben über die relative Häufigkeit verschiedener Werte von  $h$  für ein aus  $Z$  monomeren Resten aufgebautes Fadenmolekül *in ruhender Lösung* zu machen, stoßen wir zunächst auf die Schwierigkeit, daß beim Fortschreiten entlang der Kette die Richtung, welche wir beim  $k$ ten (z. B. 15.) Schritte antreffen, von der Richtung, die beim  $(k-1)$ ten Schritte (z. B. beim 14.) vorgelegen hatte, nicht völlig unabhängig ist, indem ja der Valenzwinkel gleich  $180-\beta$  sein muß. *Trotz freier Drehbarkeit um gewisse Richtungen als Achsen ist also die Fortschreitungsrichtung im  $k$ ten Schritte durch die vorangehenden teilweise vorausbestimmt.* Im Sinne einer Verstärkung dieser Abhängigkeit kommt hinzu, daß die Drehbarkeit in vielen Fällen nicht vollkommen ist.

### b) Statistisches Fadenelement

Trotz dieser Schwierigkeit ist es möglich, zu einwandfreien, statistischen Betrachtungen über den Betrag des Abstandes  $h$  zwischen Molekülanfangspunkt und -endpunkt in ruhender Lösung zu gelangen. Es geschieht dies durch Einführung der *statistischen Fadenelemente*<sup>2</sup>.

Um das Wesentliche zu sehen, erinnern wir uns an den vorhin besprochenen Fall des Butans und des Pentans. Wenn die Richtung vom ersten zum zweiten C-Atom in die  $z$ -Richtung gelegt wurde, so konnte die Richtung vom dritten zum vierten C-Atom mit der

<sup>1</sup> Siehe z. B. F. EBEL in K. FREUDENBERGS Stereochemie S. 535 und 825 (1933).

<sup>2</sup> Betreffend Eigenschaften von Lösungen vgl. z. B. W. HALLER, Kolloid-Z. 56, 257 (1931); 61, 26 (1932); betreffend Eigenschaften im elastisch festen Zustande K. H. MEYER, S. V. SUSICH und E. VALKO, Kolloid-Z. 59, 208 (1932) sowie insbesondere K. H. MEYER und C. FERRI, Helv. chim. acta 18, 570 (1935).

<sup>1</sup> Ringe mit hohen Gliederzahlen sind zuerst von L. RUZICKA gefunden, später namentlich von K. ZIEGLER bearbeitet worden.

<sup>2</sup> W. KUHN, Kolloid-Z. 68, 2 (1934), im folgenden als l. c. I bezeichnet.

$z$ -Richtung Winkel zwischen 0 und  $142^\circ$  bilden (Fig. 1), während die Verbindungslinie vom 4. zum 5. C-Atom mit der  $z$ -Richtung schon jeden beliebigen Winkel bilden konnte (ohne daß Valenzwinkel auf Biegung beansprucht wurden). In Verallgemeinerung dieser Feststellung ist es einleuchtend, daß eine Voraussage über die Richtung, welche ein in der Kette späteres Glied mit der Fortschreitungsrichtung eines in der Kette früheren Gliedes bildet, um so schwieriger wird, je weiter die Kettenglieder auseinanderliegen. Je näher der Valenzwinkel an  $180^\circ$  liegt und je beschränkter die freie Drehbarkeit ist,

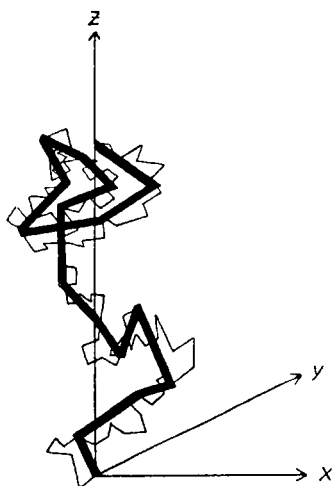


Fig. 3. Ersetzung des aus  $Z \cdot j$  Gliedern bestehenden Fadenmoleküls (dünn ausgezogener Linienzug) durch ein aus  $N$ -statistischen Fadenelementen aufgebautes Molekül (stark ausgezogener Linienzug).

desto weiter müssen die Glieder auseinanderliegen, damit auf Grund der Fortschreitungsrichtung im früheren praktisch nichts mehr über die Fortschreitungsrichtung im späteren Glied vorausgesagt werden kann. Es sei  $s$  die Zahl der monomeren Reste, um die ich in der Kette vorwärts gehen muß, damit eine Voraussage der Fortschreitungsrichtung auf Grund der zu Anfang des betreffenden Molekülabschnittes vorhandenen Fortschreitungsrichtung unmöglich wird.

In diesem Falle teile ich das aus  $Z$  monomeren Resten aufgebaute Fadenmolekül in

$$N = \frac{Z}{s} \quad (1)$$

Abschnitte ein. Jeden dieser aus  $s$  monomeren Resten bestehenden Abschnitte bezeichne ich als *statistisches Fadenelement*.

Jedes dieser statistischen Fadenelemente wird im Mittel eine Länge  $A$  besitzen, deren Größe von der genauen Wahl von  $s$  abhängt (siehe Gleichung 7). Bildlich ist die Einführung der statistischen Fadenelemente in Fig. 3 anschaulich gemacht: Der dünn ausgezogene  $Z \cdot j$ -gliedrige Linienzug wird durch den stark ausgezogenen,  $N$ -gliedrigen Linienzug ersetzt. Jedes Teilstück des  $N$ -gliedrigen Linienzugs ist ein statistisches Fadenelement und hat die Eigenschaft, daß die Fortschrei-

tungsrichtung von den Fortschreitungsrichtungen in den benachbarten statistischen Fadenelementen unabhängig ist. Für den  $N$ -gliedrigen, stark ausgezogenen Linienzug ist damit eine einwandfreie, statistische Behandlung möglich.

#### c) Verteilungsfunktion von $h$ in der ruhenden Lösung

Wir legen den Anfangspunkt des aus  $N$ -Gliedern von der Länge  $A$  zusammengesetzten Moleküls in den 0-Punkt eines  $x$ - $y$ - $z$ -Koordinatensystems (Fig. 3) und interessieren uns zunächst für die  $z$ -Koordinate des Fadenendpunktes. Wir können dieselbe etwa folgendermaßen ermitteln<sup>1</sup>:

Bei jedem Schritt, d. h. beim Durchlaufen eines statistischen Fadenelementes kommen wir im Durchschnitt um eine Strecke  $\frac{A}{\sqrt{3}}$  entweder in der positiven oder in der negativen  $z$ -Richtung weiter. Nach jedem Schritt ist durch Würfeln festzustellen, ob der nächste Schritt in der positiven oder in der negativen  $z$ -Richtung zu erfolgen hat, indem ja die Fortschreitungsrichtung in einem gegebenen statistischen Fadenelement durch die Fortschreitungsrichtung, die beim vorhergehenden Element vorgelegen hatte, nicht präjudiziert wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß 10 aufeinanderfolgende Schritte *alle* in der positiven  $z$ -Richtung zu erfolgen haben, ist dann gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei 10maligem Würfeln lauter gerade Zahlen geworfen werden.

Über diese Wahrscheinlichkeit können zuverlässige Aussagen gemacht werden. Es ist beispielsweise 252mal wahrscheinlicher, daß bei 10maligem Würfeln insgesamt 5 gerade und 5 ungerade Augenzahlen auftreten, als daß lauter gerade Zahlen auftreten. Bei 12maligem Würfeln würde das Ergebnis: 6 gerade und 6 ungerade Zahlen, 924mal wahrscheinlicher sein, als das Auftreten von lauter geraden Zahlen, und bei 40maligem Würfeln würde die entsprechende Zahl gleich  $1000 \cdot 10^9$ . Entsprechend größer ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die  $z$ -Koordinate des Molekülendpunktes in der Nähe von  $z = 0$  zu suchen ist, als dafür, daß sie sich in maximaler Entfernung vom Molekülانfangspunkt befindet. Man sieht, daß bei einigermaßen großen Zahlen  $N$  der im Molekül vorkommenden statistischen Fadenelemente die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Endpunkt in nicht sehr großer Entfernung vom Molekülانfangspunkt liegt, außerordentlich viel größer ist als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich der Endpunkt in maximal möglicher Entfernung vom Molekülانfangspunkt befindet. Wir sehen, daß eine annähernd gestreckte Form der Fadenmoleküle aus statistischen Gründen bei großen Werten von  $N$  praktisch genommen nicht vorkommt.

Die damit skizzierte Betrachtung ist vom eindimensionalen Fall (Frage nach der  $z$ -Koordinate des Molekülendpunktes) ins Räumliche zu übertragen (Frage

<sup>1</sup> W. KUHN, I. c. I. Eine ähnliche Überlegung findet sich in einer etwas später erschienenen Arbeit von E. GUTH und H. MARK, *Mh. Chem.* 65, 445 (1934). Ferner ist im Grunde dasselbe Problem, das Problem des «Irrwegs» in früheren Arbeiten (1880 ff.) von Lord RAYLEIGH (siehe z. B. *Scientific Papers*, Vol. VI, 604, 627) behandelt worden.

nach dem Abstand  $h$  des Moleküleendpunktes vom Anfangspunkt ohne Rücksicht auf die Richtung des Vektors  $h$ ). Als Ergebnis erhalten wir die Aussage, daß in einer Lösung, welche  $G$  Fadenmoleküle pro Kubikzentimeter enthält, die Anzahl von Molekülen, bei denen der Abstand vom Anfangspunkt zum Endpunkt zwischen  $h$  und  $h + dh$  liegt, gleich ist

$$dG_{h, h+dh} = G \cdot W(h) dh \quad (2)$$

mit

$$W(h) dh = \left( \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{3} N A^2}} \right)^3 \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{h^2}{\frac{2}{3} N A^2}} h^2 dh \quad (3)$$

Die Funktion  $W(h)$ , d. h. die relative Häufigkeit, mit welcher an einem  $N$ -gliedrigen Fadenmolekül ein Abstand vom Betrage  $h$  angetroffen wird, ist in Fig. 4

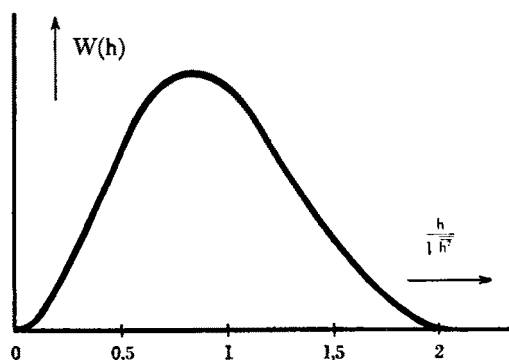


Fig. 4. Häufigkeit verschiedener Werte des Abstandes  $h$  zwischen Molekülanfangs- und Endpunkt.

graphisch dargestellt. Der Mittelwert des Quadrates des Abstandes  $h$  ist auf Grund von (2) und (3) leicht anzugeben; er ist gleich

$$\bar{h}^2 = N \cdot A^2 \quad (4)$$

In Worten gesagt heißt dies, daß in ruhender Lösung das mittlere Abstandsquadrat  $\bar{h}^2$  zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt proportional mit  $N$  und damit auf Grund von (1) auch proportional dem Polymerisationsgrad  $Z$  zunimmt, bzw. daß der mittlere Abstand selber proportional der Quadratwurzel aus dem Polymerisationsgrade anwächst.

Hiernach ist die Gestalt eines Fadenmoleküls in Lösung die eines sehr lose gebauten Knäuels, wie er in Fig. 5 anschaulich gemacht wird. Der Zwischenraum zwischen den Fadenteilen (der in Fig. 5 schwarze Hintergrund) ist durch das Lösungsmittel ausgefüllt.

Die für die ruhende Lösung geltende Verteilungsfunktion (3) erinnert stark an das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz für die in einem Gas enthaltenen Moleküle. Von dem letzteren Gesetz unterscheidet sich die Funktion (3) namentlich dadurch, daß die Temperatur in (3) nicht vorkommt. Die relative Häufigkeit der verschiedenen möglichen Molekül-Konstellationen (z. B. Fig. 5) ist also bei allen Temperaturen, bei

welchen die Voraussetzungen gelten (fehlende innere Assoziation!), dieselbe.

Vergleich mit der hydrodynamischen Länge  $L$  des Fadenmoleküls. Zum Vergleich mit dem Abstand  $h$  im statistisch geknäuelten Fadenmolekül fragen wir nach dem Abstand  $L$ , den der Moleküleendpunkt vom Anfangspunkt in der ohne Deformierung von Valenzwinkeln gestreckten Zickzackkette besitzen würde. Es besitzt im allgemeinen Fall jedes Kettenglied vom nächstfolgenden einen Abstand  $l$  (vgl. Fig. 1); der Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern sei  $180-\beta$ . (Falls nicht alle Kettenglieder gleich sind, wollen wir mit Mittelwerten von  $l$  und  $\beta$  rechnen; eine Unterscheidung verschiedener Werte von  $l$  und  $\beta$  wäre möglich, würde aber das Bild nur unwesentlich ändern.) Da jetzt jeder monomere Rest, in der Kettenrichtung gemessen, aus  $j$ -Kettengliedern besteht, so wird die Länge  $b$  des einzelnen monomeren Restes, wenn er zu einer möglichst geradlinigen Zickzackkette ausgerichtet ist, gleich

$$b = j l \cos \frac{\beta}{2} \quad (5)$$

Die Gesamtlänge  $L$  des aus  $Z$  monomeren Resten aufgebauten Fadens wird entsprechend gleich

$$L = Z \cdot b = Z j l \cos \frac{\beta}{2} \quad (6)$$

proportional dem Polymerisationsgrade  $Z$ . Aus Gründen, welche später klar werden, wollen wir  $L$  als hydro-



Fig. 5. Beispiel eines statistisch geknäuelten Fadenmoleküls, praktisch verwirklicht z. B. durch eine in Wasser gelöste Methylzellulose vom Polymerisationsgrad  $Z \approx 2500$ .

dynamische Länge des Gesamtfadens und  $b$  als hydrodynamische Länge des monomeren Restes bezeichnen.

d) Betrag von  $A$ ; Vorzugswert  $A_m$  der Länge des statistischen Fadenelementes

Wir haben soeben gesehen, daß in einer polymerhomologen Reihe von Fadenmolekülen der Abstand  $h$  nur proportional  $\sqrt{Z}$ ,  $L$  dagegen proportional  $Z$  zunimmt. Daraus folgt, daß  $L$  rascher als  $h$  zunimmt, daß also  $h$  hinter  $L$  um so mehr zurückbleibt, je höher der Polymerisationsgrad  $Z$  ist (siehe auch Fig. 5). In welchem Maße dies praktisch der Fall ist, d. h. die Größe von  $\bar{h}$ , hängt, wie man aus (4) entnimmt, ganz wesentlich von der Länge  $A$  des statistischen Fadenelementes ab. Wie wir schon feststellten, muß  $A$  seiner-

seits von  $s$  (Zahl der monomeren Reste in einem statistischen Fadenelement) abhängen. Da  $s$  in gewissen Grenzen frei gewählt werden kann, muß Entsprechendes für  $A$  gelten. Wir fragen daher nach der *Abhängigkeit der Länge  $A$  von der Zahl  $s$* .

Die Antwort lautet: Es ist

$$\bar{A}^2 = j s l^2 \frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta} \quad (7)$$

Dies ergibt sich durch Kombination der statistischen Formel (4) mit einem von H. EYRING<sup>1</sup> auf rein *geometrischem* Wege (durch Integration über alle geometrisch möglichen Konstellationen) gefundenen Ausdruck für den Mittelwert von  $h^2$ . Dabei ist, um es zu wiederholen,  $j$  die Zahl der Kettenglieder im monomeren Rest,  $l$  deren Länge,  $180 - \beta$  der Valenzwinkel,  $s \cdot j$  die Zahl der Kettenglieder im statistischen Fadenelement. Die in Formel (7) vorgenommene Festlegung der Länge  $A$  des statistischen Fadenelementes (als Funktion von  $s$ ) hat zur Folge, daß der nach Formel (4) zu berechnende Betrag des mittleren Abstandes  $h$  von der bereits hervorgehobenen Willkür in der Wahl von  $s$  (Zahl der monomeren Reste in einem statistischen Fadenelement) nicht berührt wird. Wenn wir  $\bar{A}^2$  aus (7) in die Formel (4) einsetzen und dabei berücksichtigen, daß  $N = Z/s$  ist, so sehen wir tatsächlich, daß  $\bar{h}^2$  nur vom Polymerisationsgrade  $Z$ , aber nicht mehr von  $s$  abhängt. Wir können also, ohne das Ergebnis (4) zu ändern, für  $s$  ganz beliebige Werte wählen, wenn wir nur die zugehörige Länge  $A$  des statistischen Fadenelementes durch die Beziehung (7) festlegen. Die Freiheit, die wir in der Wahl von  $s$  erhalten, geht damit noch weiter als wir ursprünglich beabsichtigten: ursprünglich sollte ja  $s$  eine mäßig große Zahl wie 5 oder 7 sein; jetzt können wir es, formal wenigstens, beliebig klein machen.

Daß aber dann, wenn wir  $s$  zu klein wählen, eine gewisse Einbuße an der Richtigkeit der Beschreibung eintritt, erkennen wir am besten, wenn wir beispielsweise

$$s = \frac{1}{j}$$

machen. Es bedeutet dies, daß wir jedes einzelne Kettenglied als statistisch unabhängiges Element betrachten. Nach (7) muß dann dessen Länge  $A$ , welche in Wirklichkeit gleich  $l$  ist, durch

$$l' = l \sqrt{\frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta}} \quad (8)$$

ersetzt werden. Da in allen vorkommenden Fällen  $\beta$  kleiner als  $\frac{\pi}{2}$  und daher

$$\frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta} > 1$$

ist, heißt dies: auch dann, wenn die einzelnen Kettenglieder nicht voneinander unabhängig sind, wenn vielmehr die Länge des Kettengliedes gleich  $l$  und der Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Kettengliedern gleich  $(180 - \beta)$  ist, können wir so tun, als ob die einzelnen Kettenglieder unabhängig wären, wenn wir ihnen

bei der Berechnung von  $\bar{h}^2$  anstatt der wahren Länge  $l$  formell die größere Länge

$$l' = l \sqrt{\frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta}}$$

zuschreiben. Unzulänglich ist diese Beschreibung deswegen, weil wir hier dem statistischen Element eine Länge  $l'$  zuschreiben, welche es überhaupt nie haben kann. Der Faktor

$$\sqrt{\frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta}}$$

ist z. B. für  $\beta = 71^\circ$  (aliphatische Kohlenwasserstoffe) gleich  $\sqrt{2} \simeq 1,41$ .

Lassen wir jetzt  $s$  anwachsen, so sehen wir, daß die Länge  $A$ , welche wir dem statistischen Fadenelement zuordnen müssen, gemäß Gleichung (7) nur proportional mit  $\sqrt{s}$  zunimmt, während die mögliche Länge, die das betreffende Fadenstück haben kann, ohne daß die Valenzen auf Biegung beansprucht werden, also die *hydrodynamische Länge*  $s \cdot b$  eines aus  $s$  monomeren Resten bestehenden Kettenstückes, proportional  $s$  zunimmt. Wir werden daher einen Wert  $s_m$  finden können, bei welchem die dem statistischen Fadenelement zuzuordnende Länge  $A_m$  (aus  $s_m$  nach Gleichung (7) zu berechnen) mit der hydrodynamischen Länge eines aus  $s_m$  monomeren Resten bestehenden Kettenstückes gerade übereinstimmt. Den Wert von  $s_m$ , für welchen dies zutrifft, wollen wir als *Vorzugswert*  $s_m$  bezeichnen, die entsprechenden Werte

$$N_m = \frac{Z}{s_m} \quad (9)$$

und

$$A_m = \sqrt{s_m \cdot j} l \sqrt{\frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta}} \quad (10)$$

als *Vorzugswerte der Größen  $N$  und  $A$* .

Einige Zahlenwerte von  $s_m$  und  $A_m$ , wie sie sich bei verschiedenen hochpolymeren Verbindungen ergeben haben, sind nachstehend zusammengestellt<sup>1</sup>. Hierbei ist, um es zu wiederholen,  $s_m$  die Anzahl von monomeren Resten, welche zu einem statistischen Fadenelement zusammengefaßt werden müssen, damit dieses die Eigenschaft hat, daß seine Länge  $A_m$  (welche bei der Berechnung von  $\bar{h}^2$  in (4) einzusetzen ist) gerade gleich der hydrodynamischen Länge (gleich  $s_m \cdot b$ ) eines aus  $s$  monomeren Resten zusammengesetzten Fadenteiles wird. Die Tabelle zeigt, wie zu erwarten, daß  $s_m$  um so größer ausfällt, je sperriger das in Frage stehende Molekül gebaut ist. Auf die Bestimmung von  $s_m$  aus experimentellen Daten kommen wir weiter unten zurück (§ 4 d).

## 2. Abstand $h$ als Parameter zur Festlegung des «Zustandes» des einzelnen Fadenmoleküls

Es zeigt sich, daß der Abstand  $h$  zwischen Anfangs- und Endpunkt eines  $Z$ -gliedrigen Fadenmoleküls ein

<sup>1</sup> Nach einer Arbeit von W. KUHN und H. KUHN, *Helv. chim. acta* 26, 1394 (1943), insbesondere S. 1450/51. Diese Arbeit ist im folgenden als I. c. II bezeichnet.

<sup>1</sup> H. EYRING, *Phys. Rev.* 39, 746 (1932).

Tabelle I  
Werte für  $A_m$  und  $s_m$  [Kolonnen 5 und 6] für hochpolymere Stoffe auf Grund der an den Lösungen beobachteten Viskosität und Strömungsdoppelbrechung.

Polymerhomologe Reihe	Lösungsmittel	Grundmolekel	j	$A_m 10^8$	$s_m$
Methylcellulose	Wasser	$-C_6H_7O_2(OCH_3)_x(OH)_{3-x}$	5	130	25
Nitrocellulose	Aceton	$-C_6H_7O_2(ONO_2)_3$	5	190	37
Paraffin	Benzol	$-CH_2-$	1	14	11
Polyvinylchlorid	Dioxan	$-CH-CH_2-$   Cl	2	22	9
Polystyrol, bei 20° C polymerisiert	Toluol	$-CH-CH_2-$   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	35	14
Polyacrylsäure	Wasser	$-CH-CH_2-$   COOH	2	64	26
Kautschuk	Benzol	$-CH_2-C=CH-CH_2-$   CH <sub>3</sub>	4	13	2,8

Parameter ist, durch welchen der «Zustand» des Moleküls weitgehend festgelegt wird. *Tatsächlich werden wir sehen, daß z. B. die Entropie des einzelnen Fadenmoleküls, die mechanische Rückstellkraft, welche den Abstand  $h$  zu vermindern trachtet, sowie die Anisotropie der Doppelbrechung als Funktionen von  $h$  angegeben werden können.*

Der Zustand des Riesenfadenmoleküls wird also durch den Parameter  $h$  in ähnlicher Weise bestimmt, wie etwa der Zustand eines idealen Gases bei gegebener Temperatur durch das Volumen festgelegt wird.

a) Entropie und mechanische Rückstellkraft des Einzelfadens als Funktion von  $h$

Die Tatsache, daß schon dem einzelnen Fadenmolekül eine von  $h$  abhängige Entropie zuzuordnen ist, folgt sofort aus der in Gleichung (3) festgehaltenen Tatsache, daß das einzelne Fadenmolekül ein statistisches System ist, welchem die vom Parameter  $h$  abhängige Wahrscheinlichkeitsfunktion (3) entspricht. Auf Grund des bekannten Boltzmannschen Prinzips folgt daraus für die Entropie  $S$  des Fadenmoleküls:

$$S = k \ln W = -k \frac{3}{2} \frac{h^2}{NA^2} \tag{11}$$

Aus dieser Beziehung, in welcher  $h$  die Boltzmannsche Konstante bedeutet, läßt sich in bekannter Weise die auf den Faden wirkende mechanische Rückstellkraft berechnen (siehe auch unten Gleichung 16 sowie § 3). Durch Berücksichtigung der beim Dehnen von elastisch festem Kautschuk erfolgenden mittleren Änderungen des Parameters  $h^1$  war es daher auf Grund von (11) möglich, den Elastizitätsmodul  $\epsilon$  von Kautschuk quantitativ mit der Molekülgröße, bzw. mit dem Molekulargewicht  $M_f$  der zwischen den Vulkanisierungspunkten

<sup>1</sup> Über eine Vervollständigung dieser Betrachtung siehe unten, § 3.

liegenden Fadenstücke in Beziehung zu setzen<sup>1</sup>. Es gilt darnach näherungsweise

$$\epsilon = 7RT \frac{\rho}{M_f}$$

$\rho$  ist dabei die Dichte des elastisch festen Kautschuks,  $R$  die Gaskonstante.

Um nun die Eigenschaften eines Fadenmoleküls in Abhängigkeit vom Wert des Parameters  $h$  genauer kennen zu lernen, betrachten wir nach einer Überlegung von W. KUHN und F. GRÜN<sup>2</sup> ein Fadenmolekül, welches aus  $N$ -statistischen Fadenelementen aufgebaut ist und bei welchem Richtung und Größe des Abstandes  $h$  zwischen Fadenanfangspunkt und Fadenendpunkt konstant gehalten werden; wir fragen dann nach der Anzahl  $dN_{\vartheta, \vartheta+d\vartheta}$  von statistischen Fadenelementen, deren Achse mit der Richtung des Vektors  $h$  einen Winkel bildet, welcher zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  liegt. Die Antwort lautet<sup>3</sup>: Die gesuchte Anzahl ist gleich

$$dN_{\vartheta, \vartheta+d\vartheta} = \frac{N\beta}{\sin \beta} e^{\beta \cos \vartheta} \frac{\sin \vartheta}{2} d\vartheta \tag{12}$$

wobei

$$\beta = \mathfrak{L}^* \left( \frac{h}{NA} \right) \tag{13}$$

ist.  $\mathfrak{L}^*$  ist die inverse Langevinsche Funktion des Argumentes  $\frac{h}{NA}$ .

Ihr Verlauf ist aus Fig. 6 ersichtlich. Wir bemerken bereits, daß  $\beta$  für  $h = NA$  unendlich groß wird. Die durch

<sup>1</sup> W. KUHN, Kolloid Z. 76, 258 (1936). Qualitatives über die kinetische Deutung der Kautschukelastizität siehe auch E. WÖRLISCH, Verh. phys. med. Ges. Würzburg, N. F. 51, 53 (1926). K. H. MEYER und Mitarbeiter I. c.; E. GUTH und H. MARK I. c.

<sup>2</sup> W. KUHN und F. GRÜN, Kolloid Z. 101, 248 (1942), im folgenden als I. c. III bezeichnet.

<sup>3</sup> I. c. III. Andere Versuche zur Lösung dieser Frage, denen wir uns aber nicht ganz anschließen können, sind insbesondere von P. H. HERMANS, O. KRATKY, PLATZEK sowie von F. H. MÜLLER unternommen worden. Siehe eine Zusammenstellung bei F. H. MÜLLER, Kolloid Z. 95, 138 (1941).

(12) angegebene Häufigkeitsverteilung der Orientierungswinkel ist in Fig. 7 für den Fall

$$\frac{h}{NA} = 0,3$$

anschaulich gemacht. Man sieht daraus, wie die Fadenelemente bei einigermaßen großen Werten von  $h$  vorzugsweise parallel zu  $h$  orientiert werden, während die antiparallel zu  $h$  laufenden Fadenelemente mehr und mehr zurücktreten.

Die Beziehung (12) wird uns einerseits gestatten, die Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit eines Einzelfadens, dessen Enden im Abstande  $h$  festgehalten werden, genau anzugeben (Abschnitt b). Andererseits setzt uns (12) in die Lage, die Anzahl von Möglichkeiten, durch welche am gegebenen Fadenmolekül ein Abstand  $h$  verwirklicht werden kann, genauer zu bestimmen. Dies aber gestattet uns, die Wahrscheinlichkeit  $W(h)$  für das Auftreten eines Abstandes  $h$  und damit auch die Entropie  $S$  genauer anzugeben, als es durch die Gleichung (3) bzw. (11) geschehen ist.

Wir begnügen uns hier mit der Angabe der an die Stelle von (3) tretenden Wahrscheinlichkeitsfunktion

$W(h)$  für das Auftreten eines zwischen  $h$  und  $h + dh$  liegenden Betrages des Abstands zwischen Anfangspunkt und Endpunkt. Sie lautet:

$$W(h) = \text{const } e^{-\frac{1}{A} \int_0^h \beta dh} h^2 dh = \text{const } e^{-\left[\frac{3}{2} \frac{h^2}{NA^2} + N \left\{ \frac{9}{20} \left( \frac{h}{NA} \right)^4 + \frac{99}{350} \left( \frac{h}{NA} \right)^6 + \frac{1539}{7000} \left( \frac{h}{NA} \right)^8 + \dots \right\} \right]} \cdot h^2 dh \quad (14)$$

Aus ihr ergibt sich, analog zu Gleichung (11), die Entropie  $S$  und daraus auch die Rückstellkraft  $\mathfrak{R}$ , d. h.

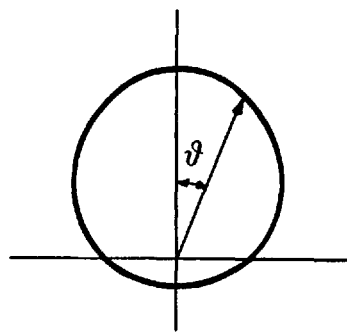


Fig. 7. Häufigkeitsverteilung verschiedener Orientierungswinkel der statistischen Fadenelemente für  $\frac{h}{NA} = 0,3$ . Die Länge der vom Nullpunkt nach den verschiedenen Punkten der eiförmigen Kurve gezogenen Geraden ist proportional der Anzahl der bei dem betreffenden Winkel in die Rauminheit weisenden statistischen Fadenelemente.

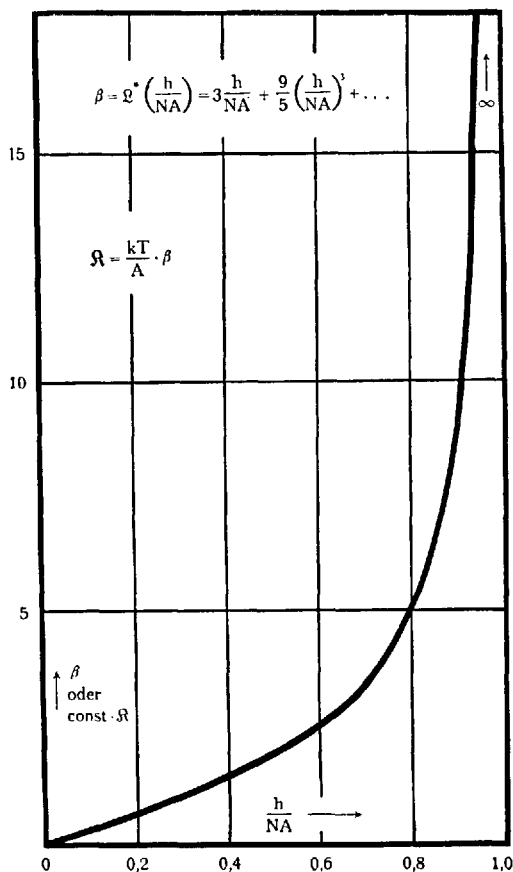


Fig. 6. Die inverse Langevinsche Funktion  $\beta$  als Funktion von  $\frac{h}{NA}$ . Die Ordinate  $\beta$  gibt auch, bis auf einen Proportionalitätsfaktor, die mechanische Rückstellkraft  $\mathfrak{R}$  an, mit der sich ein auf der Länge  $h$  gehaltener Faden zusammenzuziehen sucht (Gl. 14).

die Kraft, die auf die Fadenendpunkte wirken muß, damit sich der Faden nicht auf kleinere Werte von  $h$  zusammenzieht. Für die letztere Kraft  $\mathfrak{R}$ , die von besonderem Interesse ist, erhalten wir:

$$\mathfrak{R} = -kT \frac{\delta \ln W}{\delta h} = \frac{kT}{A} \cdot \beta \quad (15)$$

Da hiernach  $\mathfrak{R}$  proportional  $\beta$  ist, können wir den Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{R}$  und  $h$  der Kurve Fig. 6 entnehmen, in welcher  $\beta$  als Ordinate gegen  $\frac{h}{NA}$  als Abszisse aufgetreten ist. Für kleine Werte von  $\frac{h}{NA}$  gilt insbesondere (Reihenentwicklung von  $\beta$ , siehe Fig. 6):

$$\mathfrak{R} = 3 kT \frac{h}{NA^2} \quad (16)$$

Es sei beiläufig darauf hingewiesen, daß die Wahrscheinlichkeitsfunktion (14) für kleine Werte von  $\frac{h}{NA}$  einfach in die früher angegebene Näherung (3) übergeht. Daß die Näherung (3) in Wirklichkeit nicht für alle Werte von  $h$  befriedigen kann, folgt schon daraus, daß ja  $h$ , der Abstand zwischen Molekülanfangspunkt und -endpunkt, gar nicht größer werden kann als  $NA$ , während der Ausdruck (3) für  $h = NA$  oder  $h > NA$

immer noch endliche Wahrscheinlichkeiten erwarten läßt. Im Gegensatz dazu wird

$$\beta \left( \frac{h}{NA} \right)$$

für  $h = NA$  gleich unendlich (vgl. Fig. 6), so daß  $W(h)$  nach (14) für diesen Wert von  $h$  verschwindet.

Es ist, soviel uns bekannt ist, das erste Mal, daß es gelungen ist, ein dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz analoges Wahrscheinlichkeitsgesetz auch bei höheren Näherungen sinngemäß zu verfolgen und auszuwerten.

Man erkennt weiter, daß der Ausdruck (14) und die daraus folgenden Beziehungen nicht nur für Fadenelemente, die aus *einfachen statistischen Fadenelementen* aufgebaut sind, sinnvoll ist, sondern auch für solche Fadenmoleküle, welche aus *zusammengesetzten statistischen Elementen*<sup>1</sup> aufgebaut sind, im letzteren Fall aber nur dann, wenn für  $N$  und  $A$  die Vorzugswerte  $N_m$  und  $A_m$  eingesetzt werden. Tut man dies, so wird nämlich  $W(h)$  ebenfalls gerade dann gleich null, wenn  $h = N_m \cdot A_m = L$  gleich der hydrodynamischen Länge des gesamten Fadenmoleküls wird, also gleich der Länge der ohne Valenzbeanspruchung gestreckten Zickzackkette. Bei Benützung der *Vorzugswerte* sind also  $W(h)$  und die daraus abgeleiteten Größen sicher richtig in der Umgebung von  $h = 0$  bis  $h \approx \sqrt{N_m} A_m$  und wiederum in der Umgebung von  $h \approx N_m A_m$ . Für große Werte von  $h$ , die aber wesentlich kleiner als  $N_m A_m$  sind, sind kleine, keinesfalls aber größere Abweichungen von der tatsächlichen Verteilungsfunktion denkbar.

#### b) Optische Anisotropie des Einzelfadens als Funktion von $h$

Da uns die Verteilungsfunktion (12) die Anzahl von statistischen Fadenelementen angibt, bei welchen die Richtung des Fadenelementes mit dem Vektor  $h$  einen Winkel einschließt, welcher zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  liegt, ist es leicht, auch die *optische Anisotropie eines Einzelfadens* anzugeben, dessen Endpunkt im Abstand  $h$  vom Anfangspunkt festgehalten wird. Es ist hierfür nur notwendig, die optische *Anisotropie des einzelnen statistischen Fadenelementes* zu kennen. Wir beschreiben diese, da jedes statistische Fadenelement um seine Längsachse frei drehbar ist, durch ein Rotationsellipsoid mit den Polarisierbarkeiten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  parallel und senkrecht zur Richtung des Fadenelementes. Der Beitrag zur Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls, welcher von einem statistischen Fadenelement beigesteuert wird, das mit dem Vektor  $h$  den Winkel  $\vartheta$  einschließt, ist dann beispielsweise für die Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls parallel zur Richtung des Vektors  $h$  gleich

$$\alpha_{||} = \alpha_1 \cos^2 \vartheta + \alpha_2 \sin^2 \vartheta$$

Ein entsprechender Ausdruck gilt für die Polarisierbarkeit  $\alpha_{\perp}$  senkrecht zum Vektor  $h$ . Die Summierung auf Grund der Verteilungsfunktion (12) liefert dann die mittlere Polarisierbarkeit des Gesamtfadens paral-

lel und senkrecht zum Vektor  $h$ . Auch diese Polarisierbarkeit wird naturgemäß durch ein Rotationsellipsoid mit der Hauptachse  $\gamma_1$  und zwei dazu senkrechten, gleichwertigen Achsen  $\gamma_2$  dargestellt. Für die Differenz  $\gamma_1 - \gamma_2$ , also für die *Anisotropie der Polarisierbarkeit des Gesamtfadens (parallel und senkrecht zum Vektor  $h$ )* erhält man

$$\gamma_1 - \gamma_2 = N (\alpha_1 - \alpha_2) \left[ 1 - \frac{3}{\beta} \frac{h}{NA} \right] \quad (17)$$

wobei  $\beta$  wiederum durch (13), bzw. Fig. 6 gegeben ist. In Reihenentwicklung lautet (17):

$$\gamma_1 - \gamma_2 = N (\alpha_1 - \alpha_2) \left[ \frac{3}{5} \left( \frac{h}{NA} \right)^2 + \frac{36}{175} \left( \frac{h}{NA} \right)^4 + \frac{108}{875} \left( \frac{h}{NA} \right)^6 + \dots \right] \quad (18)$$

oder auch in erster Näherung:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{h^2}{NA^2} \quad (19)$$

(Anisotropie der Polarisierbarkeit des Gesamtfadens; erste Näherung)

Es ist hieran interessant, daß  $NA^2$  nach (4) gleich dem Mittelwert  $h^2$  des Abstandsquadrates in ruhender Lösung ist, eine Größe, die von  $s$  und damit von der speziellen Art und Weise, wie der Gesamtfaden in statistische Fadenelemente unterteilt wird, unabhängig ist (§ 1d). Es ist infolgedessen auch die optische Anisotropie des Gesamtfadens in der ersten Näherung (19) von dieser Unterteilung unabhängig (falls man auch  $\alpha_1 - \alpha_2$ , die Anisotropie des einzelnen statistischen Fadenelementes, als von der Unterteilung unabhängig ansieht).

Bei Betrachtung höherer Näherungen nach (18) wird zwar die Anisotropie des Gesamtfadens  $\gamma_1 - \gamma_2$  von der Unterteilung, also von der Wahl von  $s$ , abhängig. Aber auch hier erkennt man, daß die der höheren Näherung (18) zu entnehmenden Aussagen dann für alle Werte von  $h$  zwischen  $h = 0$  und  $h = NA$  vernünftig bleiben, wenn für  $s$ ,  $N$  und  $A$  die Vorzugswerte  $s_m$ ,  $N_m$  und  $A_m$  (siehe Gl. 9 und 10) eingesetzt werden. Höchstens ist zu erwarten, daß die tatsächliche Anisotropie bei großen Werten von  $h$  etwas größer wird als die der Formel (18) zu entnehmenden Werte.

### 3. Dehnungsdoppelbrechung und elastische Rückstellkraft bei elastisch festem Kautschuk und verwandten Substanzen

Wir erhalten eine interessante Anwendung dieser Betrachtungen, wenn wir die mechanische Rückstellkraft und die optische Anisotropie betrachten, welche beim Dehnen von elastisch festem Kautschuk und verwandten Substanzen auftritt.

Um das wesentliche zu verstehen, gehen wir davon aus, daß im elastisch festen, schwach vulkanisierten Kautschuk an gewissen Stellen, den Vulkanisierungspunkten, Kettenglieder, welche ursprünglich verschiedenen Fäden angehörten, miteinander verknüpft sind. Dadurch sind die betreffenden Punkte der Fadenmole-

<sup>1</sup> Bei zusammengesetzten, statistischen Fadenelementen ist  $s > 1$ , bei einfachen gleich 1; näheres siehe i. c. III, insbesondere S. 254.



küle festgehalten und an der Ausführung Brownscher Bewegungen praktisch genommen verhindert. Nur die *zwischen* den Verknüpfungspunkten liegenden Fadenstücke vom Molgewicht  $M_f$  sind frei beweglich.

Da die Vulkanisation in einer gewissermaßen ruhenden Flüssigkeit erfolgt, können wir annehmen, daß die Fadenstücke vom Molgewicht  $M_f$  im ungedehnten Kautschuk ebenfalls im Mittel keinerlei mechanischer Beanspruchung ausgesetzt sind, also die statistisch wahrscheinlichste Gestalt, wie sie durch die Gleichung (3) oder (14) beschrieben wird, besitzen. Da ferner die Richtungen der Vektoren  $h$  im ungedehnten Zustande statistisch, d. h. nach allen Raumrichtungen gleichmäßig verteilt sind, fehlt eine Doppelbrechung im ungedehnten Zustande, obwohl jedes einzelne Fadenstück (vom Molgewicht  $M_f$ ) je nach der Länge des Vektors  $h$  und je nach der Anzahl  $N$  der in ihm enthaltenen statistischen Fadenelemente eine bestimmte optische Anisotropie  $\gamma_1 - \gamma_2$  (Unterschied der Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zu  $h$ ) aufweist.

Gehen wir vom ungedehnten zum gedehnten Zustande über, so erfährt der Kautschuk bekanntlich eine Querkontraktion von solcher Größe, daß das Volumen konstant bleibt. Erfolgt die Dehnung in der  $z$ -Richtung und halten wir den Nullpunkt des Koordinatensystems fest, so bedeutet dies, daß ein etwa im elastisch festen Kautschuk eingeschlossenes Sandkorn, welches vor der Dehnung die Koordinaten  $x, y, z$  besaß, nach der Dehnung die Koordinaten

$$x' = \frac{x}{\sqrt{1+\gamma}} \quad y' = \frac{y}{\sqrt{1+\gamma}} \quad z' = z(1+\gamma)$$

besitzen wird. Ähnlich wie solche Sandkörner, welche sich relativ zu der sie umgebenden, elastisch festen Masse nicht bewegen, müssen sich beim Dehnungsvorgang die Vulkanisierungspunkte verhalten. Damit wird sofort klar, daß ein zwischen den Vulkanisierungspunkten liegendes Fadenstück, welches vor der Dehnung durch den Vektor  $h$  und den vom Vektor  $h$  mit der  $z$ -Richtung gebildeten Winkel  $\theta$  gekennzeichnet war, nach erfolgter Dehnung eine neue Länge  $h'$  besitzen und mit der  $z$ -Richtung einen andern Winkel, etwa  $\theta'$ , einschließen wird<sup>1</sup>.

Es wird also im allgemeinen mit der Dehnung sowohl eine Änderung der *Orientierung der Vektoren  $h$*  als auch eine Änderung der *Länge der Vektoren  $h$*  und damit gemäß (18) eine Änderung der optischen Anisotropie  $\gamma_1 - \gamma_2$  der zwischen den Vulkanisierungspunkten liegenden

Fadenstücke verbunden sein. Beides, sowohl die Längenänderung als auch die Orientierung der Vektoren  $h$  läßt sich quantitativ festhalten (Angabe der Verteilungsfunktion im gedehnten Zustande) und es ist dann einfach, beispielsweise die Doppelbrechung in Abhängigkeit vom Dehnungsgrade anzugeben. Für schwache Dehnungsgrade  $\gamma$  erhalten wir beispielsweise als Doppelbrechung

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{2\pi}{15} \frac{(n^2+2)^2}{n} G (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \gamma \quad (20)$$

wobei bedeuten:  $n$  der Brechungsindex der nicht gedehnten Substanz,  $G$  die Anzahl Fadenstücke (vom Molgewicht  $M_f$ ) pro Volumeneinheit,  $\alpha_1 - \alpha_2$  die Differenz der Polarisierbarkeiten des statistischen Fadenelementes parallel und senkrecht zur Achse desselben.

Die weitere Diskussion zeigt, daß  $\frac{3}{5}$  der Doppelbrechung (20) durch die beim Dehnen erzwungene *Orientierung* der Vektoren  $h$ , die restlichen  $\frac{2}{5}$  dagegen davon herrühren, daß die Fadenstücke beim Dehnen *gestreckt*, teilweise *entknäuel*t werden.

Auch die mechanische Rückstellkraft des gedehnten Kautschukstückes läßt sich angeben, da nach dem Gesagten die Verteilungsfunktion der Vektoren  $h$  im gedehnten Zustande sowohl was die Länge  $h$  als auch was die Orientierung zur Dehnungsrichtung anbetrifft, angegeben werden kann.

Interessant ist dabei die Tatsache, daß die im gedehnten Zustande auftretende mechanische Rückstellkraft nicht ausschließlich davon herrührt, daß die den Fadenstücken zukommenden  $h$ -Werte beim Dehnen des Stückes durchschnittlich vergrößert werden und daß die Fadenstücke durch thermische Bewegung in die wahrscheinlichste Gestalt zurückzukehren bestrebt sind; da ja beim Dehnen außer der Längenänderung auch eine *Orientierung* der Vektoren  $h$  stattfindet, kommt zum Dehnungsanteil der Rückstellkraft ein Orientierungsanteil hinzu, herrührend vom kinetischen Bestreben der Vektoren  $h$ , aus der geordneten in die *ungeordnete Richtungsverteilung* zurückzukehren.

Quantitativ zeigt sich, daß der erste Anteil (Dehnungsanteil) etwa 62,5%, der zweite (Orientierungsanteil) 28,5% zu der bei schwacher Dehnung auftretenden mechanischen Rückstellkraft beiträgt.

Die gesamte Rückstellkraft  $K$  pro  $\text{cm}^2$  wird

$$K = \frac{24}{5} G k T \cdot \gamma \quad (21)$$

entsprechend einem Elastizitätsmodul

$$\epsilon = \frac{24}{5} k T \gamma = \frac{24}{5} R T \frac{\rho}{M_f} \quad (22)$$

Dabei ist  $R$  die Gaskonstante,  $\rho$  die Dichte der Substanz,  $M_f$  das mittlere Molgewicht der zwischen zwei benachbarten Verknüpfungsstellen liegenden Fadenstücke. Indem wir (20) durch (21) dividieren, erhalten wir:

$$\frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{K} = \frac{\pi}{36} \frac{(n^2+2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{1}{k T} \quad (23)$$

<sup>1</sup> Nach der gegebenen Beschreibung erfährt das durch die Vulkanisierungspunkte gegebene Punktsystem bei der Dehnung des Kautschuks eine *affine Transformation*. J. J. HERMANS glaubt, es sei dies zu ersetzen durch den Ansatz, daß die Lage der Endpunkte zu den Anfangspunkten durch freie Diffusion der Endpunkte in einem in der  $z$ -Richtung wirkenden Potentialfelde erfolge [Koll. Z. 103, 210 (1943)]. Da eine freie Diffusion der Endpunkte im gedehnten Kautschuk gerade *nicht* stattfindet, glaube ich nicht, daß ein solcher Ansatz in Frage kommen kann. Dagegen ist eine freie Diffusion der Fadenendpunkte und eine entsprechende Verteilungsfunktion bei der unten zu besprechenden Wanderungsdoppelbrechung von Fadenmolekülonen verwirklicht.

in Worten: die Dehnungsdoppelbrechung geteilt durch die Kraft pro  $\text{cm}^2$ , welche zur Herbeiführung des Dehnungszustandes aufgewendet wird, ist unabhängig vom Polymerisationsgrade, also für verschiedene Polymerisationsgrade und für verschiedene Belastungen gleich groß; dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Erfahrung<sup>1</sup>. Durch Einsetzen der beobachteten Zahlenwerte in (23) kann  $\alpha_1 - \alpha_2$ , also die Anisotropie der Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelementes, berechnet werden. Man erhält beispielsweise für

	$\alpha_1 - \alpha_2$
Kautschuk . . . . .	$73 \cdot 10^{-25}$
Polyvinylchlorid . . . . .	$26 \cdot 10^{-25}$
Polyacrylsäureester . . . . .	$28 \cdot 10^{-25}$
Polystyrol . . . . .	$180 \cdot 10^{-25}$

#### 4. Gestalt der Fadenmoleküle in strömender Lösung

##### a) Verteilungsfunktion

Das Verhalten von Fadenmolekülen in strömender Lösung, insbesondere eine quantitative Behandlung der Strömungsdoppelbrechung und des viskosimetrischen Verhaltens läßt sich an die vorliegenden Betrachtungen anschließen, wenn es gelingt, die Verteilungsfunktion für die Vektoren  $h$  (Abstand des Endpunktes vom Anfangspunkt) hinsichtlich Betrag und Richtungsverteilung anzugeben.

Da die Strömungsrichtung in diesem Falle eine ausgezeichnete Richtung darstellt, wählen wir sie gemäß einer von W. KUHN und H. KUHN durchgeführten Betrachtung zur  $z$ -Richtung. Die Richtung senkrecht dazu, die Richtung des Strömungsgefälles, dessen Betrag gleich  $q$  sei, wählen wir zur  $x$ -Richtung. Wir suchen die Verteilungsfunktion der Vektoren  $h$  in der  $x$ - $z$ -Ebene. (Zweidimensionales Problem.)

Eine Übersichtsrechnung zeigt, daß die von der strömenden Flüssigkeit auf das Fadenmolekül ausgeübten Kräfte weitgehend richtig beschrieben werden, wenn wir uns, was den hydrodynamischen Widerstand betrifft, je  $\frac{1}{4}$  des Gesamtfadens an den beiden Fadenendpunkten lokalisiert denken.

Die Kräfte, welche die Verteilung des Fadenendpunktes relativ zum Fadenanfangspunkt in der strömenden Lösung beeinflussen, sind dann die folgenden<sup>2</sup>: 1. die mechanische Rückstellkraft (15) bzw. (16); 2. die Wärmebewegung (Diffusionskräfte), welche für sich genommen eine homogene Abstandsverteilung und Richtungsverteilung herbeiführen würden. [In der ruhenden Lösung führen diese beiden Kräfte zusammen zur Verteilungsfunktion (3) bzw. (14).] In der strömenden Lösung kommen hierzu als 3. die hydrodynamischen

Kräfte, die von der Relativbewegung der Fadenteile gegen die sie umgebende Flüssigkeit herrühren. Bei einem starr gedachten Teilchen besteht diese Relativbewegung bei der in Fig. 8 gezeigten Stellung in einem Abströmen der umgebenden Flüssigkeit entlang der Fadenachse nach außen; die auf das Teilchen ausgeübte Kraft wirkt also im Sinne einer Dehnung; bei einer um

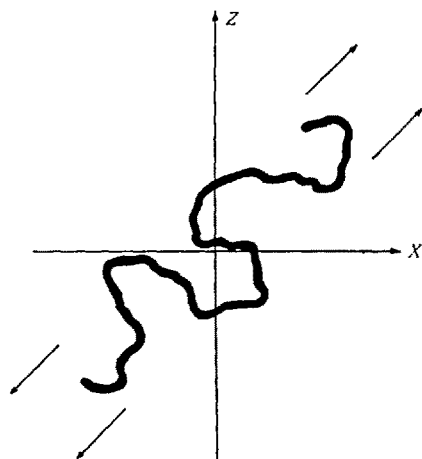


Fig. 8. Fadenmolekül in Flüssigkeit mit Strömungsgefälle. Relativbewegung von Faden und Flüssigkeit, beobachtet von einem auf dem Molekül festen Koordinatensystem (welches die Translation und die Drehbewegung der Fadenachse mitmacht).

90° dagegen geänderten Stellung wird das Teilchen umgekehrt in Richtung des Vektors  $h$  von der umgebenden Flüssigkeit zusammengestaucht.

Die quantitative Behandlung des Problems des Zusammenspiels aller dieser Kräfte führt zur Verteilungsfunktion

$$\sigma(h, \vartheta) = \frac{G}{\pi h_0^2} \frac{1}{\sqrt{1 + (\alpha h_0^2)^2}} e^{-\frac{h^2}{h_0^2} \left[ 1 - \alpha h_0^2 \frac{\sin 2\vartheta + \alpha h_0^2 \cos 2\vartheta}{1 + (\alpha h_0^2)^2} \right]} \quad (24)$$

Die Anzahl von Fadenmolekülen, bei denen der Betrag von  $h$  zwischen  $h$  und  $h + dh$  liegt und bei denen der Winkel zwischen dem Vektor  $h$  und der  $z$ -Richtung zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  liegt, ist unter Benützung von (24) zu bestimmen aus

$$dG_{h, h+dh, \vartheta, \vartheta+d\vartheta} = \sigma(h, \vartheta) \cdot h \cdot dh \cdot d\vartheta$$

Zur Abkürzung ist dabei gesetzt:

$$h_0^2 = \frac{2}{3} NA^2 \quad \text{und}$$

$$\alpha = \frac{3\pi}{32} \frac{q\eta_0}{kT} L$$

$\eta_0$  ist die Viskosität des Lösungsmittels,  $q$ , wie schon gesagt, das Strömungsgefälle,  $N$  die Zahl der statistischen Fadenelemente im Einzelfaden,  $A$  deren Länge,  $L$  die hydrodynamische Länge des Gesamtfadens.

Auf Grund von (24) können wir beispielsweise den Mittelwert von  $h^2$  berechnen für diejenigen Moleküle, welche mit der Strömungsrichtung einen Winkel, welcher zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  liegt, einschließen. Wir

<sup>1</sup> Literatur siehe I. c. III.

<sup>2</sup> I. c. II. Einige Monate nach Erscheinen dieser Arbeit sind ähnliche Betrachtungen auch von J. J. HERMANS veröffentlicht worden: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 63, 25 (1944); Kolloid Z. 106, 22 (1944); Physica 10, 777 (1943).

finden, daß dieser Mittelwert von  $\vartheta$  abhängt. Ziehen wir vom Nullpunkt eines Koordinatensystems aus in der Richtung  $\vartheta$  Geraden, deren Länge proportional dem für die Richtung  $\vartheta$  geltenden Betrag von  $\bar{h}_\vartheta^2$  ist, so bilden die Endpunkte dieser Geraden für den Fall, daß  $\alpha h_0^2 = 1$  gewählt ist, die in Fig. 9 ausgezogene Kurve. Wir entnehmen ihr u. a., daß in der strömenden

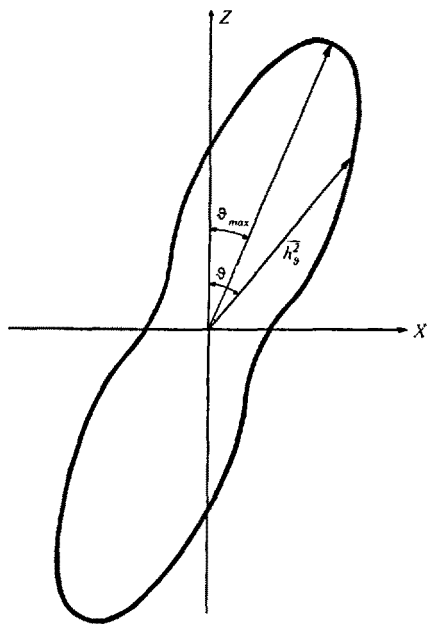


Fig. 9. Abhängigkeit des mittleren Abstandsquadrates  $\bar{h}_\vartheta^2$  von der Orientierung (Winkel  $\vartheta$ ) der Fadenachse für den Fall  $\alpha h_0^2 = 1$  bzw.

$$q \eta_0 = \frac{16}{\pi} \frac{kT}{L N A^2}.$$

Lösung in einer bestimmten Richtung  $\vartheta_{\max}$  im Mittel eine maximale Dehnung der Fadenmoleküle, senkrecht dazu eine maximale Zusammenstauchung erfolgt.

#### b) Strömungsdoppelbrechungszahl $\nu$

Wir sind auf Grund der Verteilungsfunktion (24) überhaupt in der Lage, die wesentlichsten Eigenschaften der Lösung anzugeben. Insbesondere lassen sich für den Betrag und die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung quantitative Beziehungen herleiten. Wir beschreiben den Betrag der Strömungsdoppelbrechung durch die Strömungsdoppelbrechungszahl

$$\nu = \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c}$$

und finden, daß diese Größe in einer polymerhomologen Reihe vom Polymerisationsgrad  $Z$  abhängen muß, indem gilt:

$$\nu = \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} = K_\nu \cdot Z \quad (25)$$

wobei

$$K_\nu = \frac{(n_0 + 2)^2}{6 n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\pi^2}{30} \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{kT} A_m b^2 \quad (25a)$$

Hierbei ist  $c$  die Konzentration der Lösung in Grundmol pro Liter (z. B. Polystyrol in Gramm-Mol Styrol

pro Liter). Ferner ist wieder  $\alpha_1 - \alpha_2$  die Differenz der Polarisierbarkeiten des statistischen Fadenelementes parallel und senkrecht zu dessen Achse,  $n_0$  der Brechungsindex des Lösungsmittels<sup>1</sup>,  $A_m$  der Vorzugswert der Länge des statistischen Fadenelementes,  $b$  die hydrodynamische Länge des Grundmoleküls.  $N_L$  ist die Loschmidtsche Zahl pro Mol.

25, 25a besagen in Worten, daß die Strömungsdoppelbrechungszahl  $\nu$  von durchspülten Fadenmolekülen einer polymer-homologen Reihe direkt proportional dem Polymerisationsgrad  $Z$  ist; dabei ist die Proportionalitätskonstante  $K_\nu$  vom Brechungsindex  $n_0$  des Lösungsmittels abhängig, sonst aber für die polymer homologe Reihe spezifisch. Die Beziehungen 25, 25a werden durch Vergleich mit der Erfahrung bei Lösungen von Polystyrol und Methylzellulose bestätigt (l. c. II).

#### c) Orientierungszahl

Bei sehr schwachem Strömungsgefälle  $q$  bildet die Richtung maximaler Doppelbrechung ( $\vartheta_{\max}$ ) mit der Strömungsrichtung einen Winkel von  $45^\circ$ . Bei stärkerem Strömungsgefälle wird er kleiner (siehe z. B.  $\vartheta_{\max}$  in Fig. 9), indem die Richtung maximaler Strömungsdoppelbrechung mehr und mehr der Strömungsrichtung parallel wird. Wir bezeichnen dann den Winkel, den die Richtung maximaler Doppelbrechung mit der 45-Gradrichtung einschließt, mit  $\omega$ . [Es ist also  $\omega = \pi/4 - \vartheta_{\max}$ .] Für diese Größe erhalten wir:

$$\left( \frac{\omega}{\eta_0 q} \right) \text{ limes } \eta_0 q = 0 = K_\omega \cdot Z^2 \quad (26)$$

wobei

$$K_\omega = \frac{\pi}{32} \frac{A_m b^2}{kT} \quad (26a)$$

Die Größe  $\frac{\omega}{\eta_0 q}$  bezeichnen wir als Orientierungszahl. 26, 26a besagen in Worten: für durchspülte Fadenmoleküle einer polymer-homologen Reihe ist die Orientierungszahl proportional dem Quadrat des Polymerisationsgrades  $Z$ . Auch diese Beziehung konnte an Hand von Messungen an polymer homologen Methylzellulosen bestätigt werden. Ebenso konnte die durch Division von (25) durch (26) folgende Beziehung

$$\frac{n_1 - n_2}{\omega c} = \frac{K_\nu}{K_\omega} \frac{1}{Z}$$

durch Vergleich mit der Erfahrung bestätigt werden.

#### d) Viskositätszahl

Da durch die Verteilungsfunktion (24) auch die Relativgeschwindigkeit zwischen den Teilen des Fadenmoleküls und der umgebenden Flüssigkeit festgelegt wird, ist die Viskosität der Lösung ebenfalls angebar.

<sup>1</sup> Der Faktor  $\frac{(n_0 + 2)^2}{6 n_0}$  ist gegebenenfalls durch einen andern entsprechenden Ausdruck zu ersetzen, welcher der Anisotropie des innern Feldes in der Flüssigkeit Rechnung trägt.

Das Ergebnis kann zusammengefasst werden durch Angabe der *Viskositätszahl*: wir definieren sie (nach H. STAUDINGER) als Größe

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$$

und erhalten

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_\eta \cdot Z \quad (27)$$

wobei

$$K_\eta = \frac{\pi}{32} \frac{N_L}{10^3} A_m b^2 \quad (27a)$$

Nach (27) ist die Viskositätszahl in einer polymer-homologen Reihe einfach proportional dem Polymerisationsgrad  $Z$ , oder was dasselbe ist, proportional dem Molekulargewicht  $M$ . Die Beziehung ist nichts anderes als das von H. STAUDINGER (l. c.) empirisch gefundene Viskositätsgesetz, also eine Beziehung, welche an der Erfahrung vielfach bestätigt ist. Da  $b$  aus Atomabständen berechenbar ist (Gl. 5), kann der Zahlenwert von  $K_\eta$ <sup>1</sup> zu einer Berechnung der in den Gleichungen (9) und (10) definierten Vorzugswerte  $A_m$  und  $s_m$  benützt werden (Tabelle 1).

Durch Division von (26) durch (27) erhalten wir eine Beziehung

$$\frac{\omega}{\eta_0 q} \frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{K_\omega}{K_\eta} \cdot Z = \frac{10^3}{N_L kT} \cdot Z \quad (28)$$

Sie verknüpft den beobachtbaren Orientierungswinkel  $\omega$  und die ebenfalls beobachtbare spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  in einer besonders einfachen Weise mit dem Polymerisationsgrad  $Z$ , und sie gestattet die Auffindung des sonst schwer zu bestimmenden Polymerisationsgrades  $Z$  durch Messung der Orientierungszahl und der Viskositätszahl auch dann, wenn nur ein einziger Vertreter der polymer-homologen Reihe zugänglich ist.

Eine weitere Besonderheit dieser Beziehung besteht darin, daß der Zahlenkoeffizient

$$\frac{10^3}{N_L kT}$$

von den Voraussetzungen, unter denen (28) abgeleitet wird, beinahe unabhängig ist. Insbesondere läßt sich zeigen, daß sie unabhängig ist davon, ob das Fadenmolekül von der umgebenden Flüssigkeit völlig oder nur teilweise durchspült ist. Ebenso ist die Beziehung für Stäbchensole fast dieselbe wie für statistisch geknäuelte Fadenmoleküle. Infolgedessen dürfte sich (28) für die Bestimmung des Polymerisationsgrades hochpolymerer Substanzen auch in den Fällen eignen, in welchen die Aussagen über die Molekülgestalt problematisch sind.

Im übrigen zeigt es sich, daß die mit Hilfe von (28) vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen mit den z. B. mit Hilfe der Ultrazentrifuge gewonnenen Zahlen sehr gut übereinstimmen.

<sup>1</sup> Oder derjenige von  $K_\omega$  oder von  $K_\nu$ .

## 5. Orientierung und Gestalt wandernder Fadenmolekülonen

Die vor kurzem entdeckte Wanderungsdoppelbrechung<sup>1</sup> von Fadenmolekülonen ist ein Effekt, welcher Analogien zur Strömungsdoppelbrechung aufweist. Experimentell wurde die *Methylzellulosecarbonsäure* untersucht; sie wird dadurch erhalten, daß die am einen Ende des Fadenmoleküls Methylzellulose vorhandene  $\text{—C=O—}$  Gruppe durch Oxydation in eine Carboxylgruppe ( $\text{—COOH}$ -Gruppe) verwandelt wird.

In neutraler oder schwach alkalischer Lösung wird von der  $\text{—COOH}$ -Gruppe ein Wasserstoffion abgespalten; zurück bleibt die negativ geladene Gruppe  $\text{—COO}^-$ ; wir erhalten also ein Fadenmolekül, welches am einen Ende eine elektrisch geladene Gruppe trägt, ein Fadenmolekülon.

Wird an einer solchen Lösung ein elektrisches Feld angelegt, so wird die geladene Gruppe nach der einen Richtung, in unserem Falle nach der Anode gezogen. Der hydrodynamische Widerstand andererseits, welchen das Molekül einer Wanderung im elektrischen Feld entgegengesetzt, ist über das gesamte Fadenmolekül verteilt; es fällt also der Schwerpunkt der hydrodynamischen Reibungskraft nicht mit dem Angriffspunkt der elektrischen Feldkraft zusammen. Es entsteht ein auf das Molekül wirkendes Kräftepaar, welches sowohl eine Orientierung des Moleküls als ganzem als auch eine teilweise Entknäuelung des Moleküls zur Folge hat.

Wir erhalten somit auch für das wandernde Fadenmolekülon eine Verteilungsfunktion. Wir können sie benützen, um die infolge von Orientierung und Formänderung auftretende Wanderungsdoppelbrechung voraus zu berechnen. Als Hauptergebnisse erhalten wir folgende Aussagen:

- a) die Wanderungsdoppelbrechung ist proportional dem Quadrat der an die Lösung angelegten Spannung  $\mathcal{E}$ ;
- b) wenn  $n_1 - n_2$  die an der Lösung beobachtete Doppelbrechung bedeutet,  $c$  wiederum die Konzentration in Grundmol pro Liter,  $\mathcal{E}$  die angelegte Spannung, so ist die Wanderungsdoppelbrechungszahl

$$\varepsilon = \frac{n_1 - n_2}{\mathcal{E}^2 c} = K_\varepsilon = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{4\pi}{3} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{N_L}{45 \cdot 10^3} \frac{A^2}{s} \left( \frac{e}{kT} \right)^2 \quad (29)$$

Dabei ist wieder  $n_0$  der Brechungsindex des Lösungsmittels,  $\alpha_1 - \alpha_2$  die Differenz der Polarisierbarkeiten des statistischen Fadenelementes parallel und senkrecht zur Achse desselben;  $e$  ist die elektrische Elementarladung.

Interessant ist, daß die Wanderungsdoppelbrechungszahl, wie die rechte Seite von Gleichung (29) zeigt, vom Polymerisationsgrade  $Z$  unabhängig ist. Das ist eine Beziehung, welche durch Versuche von

<sup>1</sup> W. KUHN und H. KUHN, Helv. chim. acta 27, 493 (1944).

H. KUHN quantitativ bestätigt werden konnte<sup>1</sup>. Interessant ist ferner, daß die Wanderungsdoppelbrechungskonstante  $K_e$  von Gleichung (29) offenbar quantitativ aus der Strömungsdoppelbrechungskonstanten  $K_s$  [Gl. (25a)] berechnet werden kann. Auch dieser Zusammenhang ist durch die von H. KUHN ausgeführten Versuche bestätigt worden.

## 6. Schlußbemerkung

Wir sehen, daß man auf Grund solcher Betrachtungen über das statistische Verhalten von Fadenmolekülen eine große Anzahl von Eigenschaften quantitativ behandeln und deuten kann. Die Zahl der Erscheinungen, welche sich in solcher Weise verstehen lassen, ist mit den angeführten Beispielen nicht abgeschlossen. Die Diskussion weiterer Effekte, wie etwa das Verhalten von gequollenen Systemen kann, worauf wir hier nicht mehr eingehen wollen, mit demselben Erfolge behandelt werden.

Es sei aber zum Schluß erwähnt, daß es neben Zuständen, in welchen hochpolymere Fadenmoleküle die statistische Knäuelgestalt besitzen, auch Zustände gibt, in welchen diese Knäuelgestalt nach der einen oder andern Richtung hin aufgegeben wird.

Bei der Zellulose, am Seiden- oder Wollfaden, sowie bei stark gedehntem Kautschuk ist das Auftreten von Kristallstrukturen oder kristallnahen Strukturen bekannt. Es treten hier *richtende Kräfte* auf, welche das Fadenmolekül veranlassen, aus der unregelmäßigen statistischen Gestalt in einen linear geordneten Zustand überzutreten.

Bei den wässrigen Lösungen vieler Eiweißstoffe an-

<sup>1</sup> H. KUHN, Diss. Basel 1944, noch unveröffentlicht.

derseits ist beispielsweise auf Grund der Sedimentationsgeschwindigkeit im Schwerfeld der Ultrazentrifuge das Vorliegen in sich zusammengeballter, praktisch lösungsmittelfreier, ungefähr *kugelförmiger Aggregate* anzunehmen. In diesem Falle sind offenbar die zwischenmolekularen Anziehungskräfte, welche zwischen verschiedenen Gliedern des Kettenmoleküls wirksam sind, wesentlich größer als die zwischen den Kettengliedern und dem Lösungsmittel (Wasser) wirkenden Kräfte, so daß eine *Zusammenballung* stattfindet. Sie ist der Bildung von Tropfen in einem idealen Gas (infolge der van der Waalschen Anziehung zwischen den Molekülen) oder der Ausscheidung von Tropfen aus einem übersättigten Flüssigkeitsgemisch an die Seite zu stellen. Aus Gründen, welche wir hier nicht näher auseinandersetzen wollen, ist es wahrscheinlich, daß der Übergang aus der statistischen Knäuelgestalt in den geordneten kristallisierten Zustand einerseits, in den Zustand einer lösungsmittelfreien zusammengeballten Kugel andererseits innerhalb eines ziemlich engen Bereiches der Zustandsvariablen erfolgt, so daß Zwischenzustände relativ selten vorkommen. Verschiedene bei strömenden Lösungen in besonderen Fällen beobachtete Effekte lassen auf solche teilweise assoziierte Zustände schließen.

Um ein vollständiges Bild zu erhalten, werden wir unsere Aufmerksamkeit nicht nur der ideal statistischen Knäuelgestalt, sondern auch diesen Abweichungen und den daraus hervorgehenden Zuständen der Zusammenballung und Kristallisation zuwenden müssen. Es erscheint daher gerechtfertigt, auf diese Fälle am Schlusse dieser Übersicht, welche dem statistisch geformten Fadenmolekül gegolten hat, wenigstens hinzuweisen.

# Über pathogene Pilze, die Pflanzen und Menschen befallen

VON ERNST GÄUMANN, Zürich

Die Frage, ob die Erreger von Pflanzenkrankheiten auch den Menschen und die übrigen Warmblüter befallen können und umgekehrt, hat die Bevölkerung zeitweilig sehr erregt. Als z. B. vor 100 Jahren die «Kartoffelseuche» (*Phytophthora infestans*) über Europa hereinbrach, kam die Befürchtung auf: wer von der Seuche angesteckte Kartoffeln ißt, wird ebenfalls die «Seuche» bekommen; dadurch wurde der Schaden weit über den unmittelbaren Ertragsausfall hinaus gesteigert. Mit derselben Problemstellung beschäftigten sich FRIEDEMANN, BENDIX, HASSEL und MAGNUS (1915), die das *Bacterium tumefaciens* Smith et Towns., den Erreger des bakteriellen Pflanzenkrebses, als Erreger von infektiösen Darmkrankheiten des Menschen nach-

gewiesen zu haben glaubten, FRIEDEMANN und MAGNUS (1915), die vermeintlich mit einem aus kranken Menschen gezüchteten Bakterienstamm infektiöse Tumore auf Kartoffelpflanzen, Fuchsien, Pelargonien hervorriefen usw.

Eine gemeinsame Besiedlung von Mensch und Pflanze durch denselben Erreger kann jedoch von vorneherein nur als *seltenste Ausnahme* statthaben; denn in der Regel ist der Mensch gegen die *Pflanzenparasiten* *thermisch* und sind die Pflanzen gegen die Krankheitserreger des *Menschen* *chemisch* geschützt, und zwar aus den folgenden Gründen.

Die Körpertemperatur des Menschen liegt bei 37°, während das Temperaturmaximum der meisten Pflan-