

can be deduced by physico-chemical laws from the geochemical facts. Six periods can be distinguished and are characterized by the following chief events:

(1) Enormous loss in the cosmic space of light elements, and especially of those readily ionizable, and, in consequence, enrichment of the heavier ones in the outer parts of the gaseous sphere, thus causing, together with the cooling, strong convection.

(2) Condensation of the less volatile constituents and formation of the liquid (about olivinebasaltic) magma-shell and of the pneumatosphere, which had all the characteristics of a pneumatolithic solution and contained the chief part of all pneumatophile elements. Degasification of the liquid shell and of the layers below it increased the bulk of the pneumatosphere, but the convection currents did not reach the core, which remains unaltered to this day.

(3) Formation of a solid simatic crust by crystallization of the outer parts of the magma-shell.

(4) Formation of a pegmatitic uppercrust by the deposit of pneumatolithic minerals and ores from the cooling pneumatosphere. This uppercrust was mingled with the olivinebasaltic materials of intensive volcanism.

(5) Condensation of the water in the pneumatosphere, which changed to an atmosphere with slowly increasing content of free oxygen, due to the disassociation of water and escape of hydrogen in the uppermost layers

of the early atmosphere. The highly active hydrothermal solutions eroded the uppercrust and even parts of the simatic crust in the higher regions and carried great quantities of sediments into the growing primary oceans, accumulating there the protosial rich in quartz. Thus were formed the primary simatic continents and the primary protosialic ocean floors.

(6) The protosial was metamorphosed by heat and the addition of gases from the underlying magma. Anatexis and diapyrism took place and caused the first granitic sial under the primary oceans. Isostatic readjustment then caused the uplift of the sialic masses, which became the germs of the geological continents, while the immersion of the primary continents brought forth the geological oceans with simatic floors. This isostatic readjustment marks the beginning of geological time.

The pregeological history, as summarized above explains many geological facts as e.g. the regional distribution of the magma series, the connection of ore deposits with the alcalicalcic series, the great diffusion of lead, zinc and copper ores, and the sporadicity of tin, tungsten and molybden. It shows also why granites are formed only in orogenic and continental areas and are lacking in the Pacific, and it reveals the origin and nature of the energy which causes volcanism, metamorphism and orogenesis. The earth's evolution is shown to be caused essentially by an asymptotic process of degasification which still continues.

DISPUTANDA

Über die Gestalt von Fadenmolekülen in Lösung

Von WERNER KUHN, Basel

Unter dem Titel «Die Drehbarkeit der C—C-Bindung und die Gestalt der Kettenmoleküle in Lösung» ist von G. BIER¹ in dieser Zeitschrift ein Aufsatz veröffentlicht worden, in welchem die von H. STAUDINGER herrührende Ansicht vertreten wird, daß Fadenmoleküle in Lösung nicht die Gestalt statistischer Knäuel, sondern die gerader Stäbe besitzen sollen. Da ich vom Herausgeber um Stellungnahme ersucht werde, möchte ich im Nachfolgenden zu den einzelnen von BIER vorgebrachten Argumenten folgendes bemerken:

1. Das erste von BIER vorgebrachte Argument lautet: Lösungen von Kettenmolekülen mit sehr verschiedenem Aufbau befolgen das gleiche empirisch gefundene Viskositätsgesetz.

Gemeint ist die von STAUDINGER gefundene Gesetzmäßigkeit, wonach für verdünnte Lösungen der Glieder einer polymerhomologen Reihe

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m M \quad (1)$$

ist. Dabei bedeutet η_{sp} die spezifische Viskosität der Lösung, c die Konzentration in Grundmol pro Liter, K_m eine für die polymerhomologe Reihe charakteristische Konstante, M das Molekulargewicht der gelösten hochpolymeren Substanz.

Hierzu ist folgendes zu sagen: Die Viskosität einer Lösung hängt sicher in empfindlicher Weise von der genauen Gestalt und Größe der in Suspension befindlichen Makromoleküle ab. Zusammen mit der empirischen Beziehung (1) läßt sich aber daraus nur der Schluß ziehen, daß zwischen der mittleren Gestalt der Moleküle einerseits, dem Molekulargewicht andererseits irgendeine quantitative Beziehung besteht. Es ist aber nicht, wenigstens nicht ohne weiteres, der Schluß zulässig, daß die Moleküle gerade Fäden seien. Die Stabform ist zunächst eine hypothetische Möglichkeit. Die Frage, ob die Annahme der Stabform zur Beziehung (1) führt, ist ein *hydrodynamisches Problem*. Dasselbe ist zuerst von W. KUHN¹,

¹ G. BIER, *Exper.* 2, 82 (1946).

¹ W. KUHN, *Z. physikal. Chem. [A]* 161, 1 (1932); *Koll. Z.* 62, 269 (1933). – W. KUHN und H. KUHN, *Helv. chim. Acta* 28, 97 (1945).

später auch von andern Autoren eingehend behandelt worden. Das Ergebnis lautet, daß für Suspensionen polymerhomologer Stäbe

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{Stab} = K_m' \cdot M^2 \quad (2)$$

gelten müßte:

Das empirische Gesetz (1) steht also mit der Hypothese geradegestreckter Fadenmoleküle in Widerspruch.

Gleichzeitig zeigten statistische Betrachtungen, daß der Abstand h zwischen Anfangs- und Endpunkt eines statistisch geknäuelten Fadenmoleküls proportional

2. Das zweite von BIER vorgebrachte Argument lautet: Fadenmoleküle gleicher Kettenlänge, aber verschiedener Dicke (polymeranaloge Verbindungen) haben bei gleicher Solvation die gleiche Viskositätszahl. Dieses Ergebnis sei bei Annahme der langgestreckten Gestalt der Moleküle verständlich.

Wenn der hier angeführte Tatbestand experimentell richtig ist, muß, wenn M_g das Molgewicht des Grundmoleküls bedeutet, $K_m \cdot M_g$ für polymeranaloge Verbindungen, also z. B. für Zellulose, Azetylzellulose, Benzylzellulose, Methylzellulose, Nitrozellulose usw., übereinstimmen. In der nachstehenden Tabelle I sind

Tabelle I
Vergleich der Größe $K_m \cdot M_g$ bei Zellulose und deren Derivaten

Polymerhomologe Reihe	Lösungsmittel	Grundmolekül	M_g	$K_m \cdot 10^4$	$K_m \cdot M_g \cdot 10^3$
Zellulose*	Kupfer(II)-tetraamminhydroxyd	$-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3-$	163	5,0	8,2
Zellulosetriacetat*	<i>m</i> -Kresol Chloroform	$-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3-$	240	6,3 5,3	15 13
Methylzellulose*	Wasser Chloroform <i>m</i> -Kresol	$-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCH}_3)_x(\text{OH})_{3-x}-$	189 194 194	11 11 13	21 21 25
Äthylzellulose*	Chloroform <i>m</i> -Kresol	$-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_x(\text{OH})_{3-x}-$	225	12,5 11	28 25
Nitrozellulose**					
Stickstoffgehalt 11,1%	Azeton Butylacetat	$-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OHO}_2)_x(\text{OH})_{3-x}-$	250	5,7	14
Stickstoffgehalt 12,5%			270	7,0	19
Stickstoffgehalt 14,0%			294	12,7	37
Stickstoffgehalt 12–13% ...			270	14,0	38

* Die angeführten K_m -Werte wurden aus W. PHILIPPOFF, Viskosität der Kolloide, Dresden und Leipzig 1942, S. 364, entnommen.

** P. JULLANDER, Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 21, A Nr. 8, insbes. S. 101 (1945).

mit der Quadratwurzel des Polymerisationsgrades ansteigt¹ und die Hydrodynamik zeigt, daß bei Zugrundelegung dieses Zusammenhanges zwischen Molekülgestalt und Molekulargewicht genau die Beziehung (1) erhalten wird². Die Beziehung (1) läßt sich also durchaus zu Schlüssen über die Molekülgestalt verwenden, jedoch in dem Sinne, daß (1) in Übereinstimmung mit der Annahme der statistischen Knäuelgestalt und im Widerspruch mit der Annahme geradegestreckter Moleküle steht.

Ganz analog steht es mit dem Betrag und der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit von M sowie mit den aus Viskositäts- und Strömungsdoppelbrechungszahlen zu bildenden Quotienten (vgl. l.c. I).

¹ Vgl. Zusammenfassung bei W. KUHN, Exper. I, 6 (1945).

² W. KUHN und H. KUHN, Helv. chim. Acta 26, 1394 (1943), im folgenden als l.c. I bezeichnet. – Siehe auch L. M. HUGGINS, J. phys. Chem. 43, 439 (1939).

nun, nach Messungen von STAUDINGER und andern Autoren die Werte $K_m \cdot M_g$ für polymeranaloge Verbindungen zusammengestellt. Man sieht, daß diese Werte (letzte Kolonne) für Zellulose und deren Derivate in weiten Grenzen, etwa im Verhältnis 1:4 schwanken. Die Werte hängen beispielsweise vom Grade der Nitrierung von Nitrozellulose ab. Sie sind für ein und dasselbe Produkt auch vom Lösungsmittel abhängig. Dies erkennt man insbesondere aus Tabelle II am Beispiel der Polyäthylenoxyde. Von einer Konstanz der Werte $K_m \cdot M_g$ wird man bei unbefangener Betrachtung nicht sprechen. Die von STAUDINGER¹ und von BIER gegebene Beweisführung besteht jetzt in der ohne Beziehung weiterer Argumente gegebenen Erklärung, daß in allen den Fällen, in

¹ H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932.

denen $K_m \cdot M_g$ bei polymeranalogen Verbindungen differiert, verschiedene Solvation vorliegt. Damit sei bewiesen, daß $K_m \cdot M_g$ bei gleicher Solvation identisch ist. Es ist klar, daß diese Argumentation auf eine einfache Streichung aller der Beobachtungsergebnisse hinausläuft, welche dem von diesen Autoren gewünschten Resultat widersprechen und daß man nach dieser Methode beliebige Gesetzmäßigkeiten aus einer gegebenen Beobachtungsreihe herauslesen kann.

Tabelle II

Abhängigkeit der K_m -Konstanten von Polyäthylenoxyden vom Lösungsmittel¹

Lösungsmittel	$K_m \cdot 10^4$
Benzol	1,8
Dioxan	1,7
Wasser	1,9
Eisessig	2,6
Tetrabromäthan	2,5
Formamid	1,6

3. Das dritte in der Arbeit von BIER gegebene Argument heißt: Mit dem Bild des Knäuels sei schlecht vereinbar das Kristallisationsvermögen verschiedener langkettiger Verbindungen aus Lösung.

Hierzu darf gesagt werden, daß das Kristallisationsvermögen makromolekularer Substanzen aus Lösung im allgemeinen nicht gut ist; im übrigen aber ist zu bedenken, daß von einer Kristalloberfläche auf Moleküle oder Molekülteile, die sich derselben von der Lösung her nähern, orientierende Kräfte ausgeübt werden. So ist namentlich auf Grund der Beobachtungen von H. ZOCHEK bekannt, daß viele Farbstoffe an Kristalloberflächen oder an Glasoberflächen, die durch schwaches Reiben anisotrop gemacht sind, orientiert adsorbiert werden. Man darf aber daraus nicht auf eine entsprechende Orientierung der Farbstoffmoleküle in Lösung schließen. Entsprechende Molekülorientierungen treten beispielsweise (nach LANGMUIR) bei Fettsäuremolekülen ein, wenn sie sich in der Grenzfläche wässrige Lösung—Luft befinden. Auch in Schmelzen, und überhaupt immer dann, wenn große und spezifische intermolekulare Wechselwirkungen auftreten, muß mit einer Beeinflussung der Molekülgestalt durch die Einwirkung der Umgebung gerechnet werden. Es würde daher oberflächlich sein, wenn man behaupten wollte, daß die unter Einwirkung bestimmter Kräfte auftretende Gestalt oder Orientierung eines gegebenen Moleküls auch bei Abwesenheit jener Kräfte stets dieselbe sei. Es empfiehlt sich, mit Verallgemeinerungen auf diesem Gebiete vorsichtig

zu sein. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß man Fälle finden wird, in welchen Fadenmoleküle in Lösung oder in Schmelze wirklich gestreckt sind (man denke an die flüssigen Kristalle), muß es aber ablehnen, eine solche Möglichkeit mit einem das ganze Gebiet überdeckenden Beweis zu verwechseln.

4. Der vierte von BIER angeführte Punkt heißt wörtlich: «Als Gegenargument gegen die Grundlagen der Theorie der statistisch geknäuelten Gestalt der Moleküle führt STAUDINGER an, daß die C—C-Bindung nicht frei beweglich ist, sondern daß ein Energiebetrag nötig ist, um die gegenseitige Lage zweier Kohlenstoffe zu ändern.»

Hierzu darf man doch sagen: Aus der Feststellung, daß ein Körper eine gewisse Formstabilität besitzt, folgt noch lange nicht, daß er ein gerader Stab sei. Es gibt tatsächlich Körper wie Kühlschlangen oder knorrige Baumäste, deren einzelne Teile gegeneinander nicht frei beweglich sind, die aber doch keine geraden Stäbe sind.

Im übrigen ist der Einfluß der Formzähigkeit auf das praktische Verhalten von Fadenmolekülen in Lösung in einigen kürzlich erschienenen Arbeiten von W. KUHN und H. KUHN ausführlich behandelt worden¹. Es wurde gezeigt, daß Lösungen von Fadenmolekülen mit großer Formzähigkeit bei großem Strömungsgefälle eine Abnahme der spezifischen Viskosität mit wachsendem Strömungsgefälle zeigen. Zudem gibt sich die Formzähigkeit der Moleküle im Bereiche starker Strömungsgefälle im Verhalten der Orientierung und des Betrages der Strömungsdoppelbrechung zu erkennen. Es wurde weiter gezeigt, daß alle diese Effekte wirklich beobachtet werden, und zwar so, daß diejenigen Moleküle, denen man zufolge Ihres Verhaltens bei der Viskosität eine große Formzähigkeit zuschreiben muß, auch bei der Strömungsdoppelbrechung die zu erwartenden Besonderheiten zeigen und umgekehrt. Es kann aus den genannten Beobachtungen sogar die Anregungsenergie q bestimmt werden, welche notwendig ist, damit das Fadenmolekül durch Drehung um eine bestimmte Valenzrichtung als Achse von einer Stellung minimaler potentieller Energie in eine benachbarte gleichwertige Lage (minimaler potentieller Energie) gelangen kann.

Einige solcher q -Werte sind in Tabelle III zusammengestellt. Es kann auf Grund dieser q -Werte auch die Zeit angegeben werden, welche der Fadenendpunkt braucht, um sich in einem Lösungsmittel, dessen Viskosität klein ist, relativ zum Fadenanfangspunkt um eine Strecke $2 h_0$ zu verschieben (h_0 ist dabei der mittlere Abstand zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt in der Lösung). Wir haben diese Zeit als Makrokonstellationswechselzeit θ bezeichnet; sie ist in

¹ Die angeführten K_m -Werte wurden aus H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932, S. 309, entnommen.

¹ W. KUHN und H. KUHN, Helv. chim. Acta 28, 1533 (1945); 29, 71 (1946); 29, 609 (1946); 29, 830 (1946).

der letzten Spalte der Tabelle III angegeben. Auch für den Fall, daß die Viskosität des Einbettungsmediums nicht sehr klein (bzw. den Fall, daß der Polymerisationsgrad sehr groß) ist, läßt sich der Einfluß des Einbettungsmediums auf die Makrokonstellationswechselzeit θ leicht angeben. Es zeigt sich, daß z. B. in einem Einbettungsmedium von der Viskosität $\eta_0 = 10^{-2}$ Poisen und für Moleküle von Nitrozellulose die Wechselzeit θ bis zu einem Polymerisationsgrad $Z = 1000$ von Z unabhängig etwa eine Tausendstelsekunde beträgt. *In einer Tausendstelsekunde ändert sich also die Konstellation eines solchen Moleküls trotz Widerstands des Einbettungsmediums und trotz des Vorhandenseins einer Anregungsenergie für Konstellationswechsel vollständig.*

Tabelle III

Substanz	Lösungsmittel	q cal/Mol	θ (sec) für Polymerisationsgrade $Z \leq 1000$
Nitrozellulose ..	Butylazetat ..	11 000	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Nitrozellulose ..	Cyclohexanon	8 500	$4,7 \cdot 10^{-5}$
Methylzellulose	Wasser	7 600	$6,4 \cdot 10^{-6}$
Polystyrol	Cyclohexanon	11 400	$1,6 \cdot 10^{-4}$

Wenn somit BIER den Großteil der in seinem Aufsatz enthaltenen weiteren Ausführungen auf der These aufbaut, daß Konfigurationswechsel zwar bei Äthan auftreten (etwa 10^9 Wechsel pro Sekunde), daß aber ähnliche Wechsel bei hochpolymeren Verbindungen *überhaupt* nicht mehr auftreten (siehe z. B. Punkt 2 in der Zusammenfassung von G. BIER), so handelt es sich, ähnlich wie bei der STAUDINGERSchen Interpretation der Beziehung (1), um eine aus dem Gefühl geschöpfte, einer quantitativen Betrachtung nicht standhaltende Behauptung.

Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß über den Knäuelungsgrad hochpolymerer Fadenmoleküle bei vielen Autoren unrichtige Vorstellungen bestehen, unrichtig in dem Sinne, daß die meisten sich die Knäuel viel zu kompakt vorstellen. So ist der mittlere Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt eines statistisch geknäuelten, aus 100 C-Atomen bestehenden normalen Paraffinkohlenwasserstoffes nur dreimal kleiner, für die Kohlenstoffzahl 50 gerade noch halb so groß als die Länge der gestreckten Zickzackkette. Vergleiche die l. c. I gemachten Angaben über die Gliederzahl

s_m und die Länge A_m der statistischen Vorzugselemente. (Beispiel: $s_m = 11$ für Paraffinkohlenwasserstoffe in Benzol.)

Da wir statistische Aussagen nur für Fadenmoleküle machen können, welche *viele statistische Faden-elemente* enthalten, so sehen wir weiter, daß die Ketten-gliederzahl eines Moleküls, dessen Viskosität wir auf Grund der statistischen Knäuelgestalt diskutieren wollen, ein großes Vielfaches von s_m , also im Falle von Paraffinkohlenwasserstoffen ein großes Vielfaches von 11 sein muß. Dieser Gesichtspunkt ist von BIER bei der Diskussion von Viskositätsmessungen und der Ringschlüsse an Modellsubstanzen ganz offensichtlich übersehen worden. Ich halte es aus diesem Grunde und nach allem, was im Vorstehenden gesagt wurde, nicht für angebracht, an dieser Stelle auf weitere, zum Teil elementare Dinge, die der BIERschen Argumentation entgegenzuhalten wären, einzugehen.

Zusammenfassend möchte ich wiederholen, daß der Einfluß der Gestalt von Fadenmolekülen mit großer oder kleiner Formzähigkeit durch *quantitative* Behandlung und Vergleich mit der Erfahrung festgestellt werden *kann* und festgestellt *wurde*, und zwar mit dem Ergebnis, daß in einer großen Zahl bisher untersuchter Fälle statistische Knäuel mit angebbaren Abmessungen vorliegen. Ich halte es nicht für richtig, wenn BIER an dieser vorhandenen quantitativen Behandlung und deren Ergebnissen vorübergeht und dafür versucht, auf Grund von Argumenten, wie sie z. B. unter Punkt 4 besprochen wurden, allgemeingültige Aussagen zu machen.

Summary

Some arguments put forward by G. BIER in a recent article in order to support H. STAUDINGER's assumption that chain molecules in solution should behave like straight rigid rods are examined. It is shown that the assumptions made by G. BIER are largely arbitrary. The main argument is the assumption that the C—C-bond in long chain molecules should not show any rotation. As far as this point is concerned, attention is drawn to some recent publications showing that the viscosity of shape of chain molecules can be determined by experiment (specific viscosity and double refraction of flow at high velocity gradients). According to these determinations the time necessary for a complete change of shape, using partially free rotation, is of the order of 10^{-5} — 10^{-3} seconds for molecules like nitrocellulose or polystyrene up to degrees of polymerization of several thousands and for viscosities of the solvent of the order of 10^{-2} poises.