

# 159. Diffusion, Sedimentation und Viskosität bei Lösungen verzweigter Fadenmolekel

von **Werner Kuhn** und **Hans Kuhn**.

(21. VI. 47.)

## 1. Verhalten unverzweigter Fadenmolekel unter Berücksichtigung der nur teilweisen Durchspülung.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> sowie in demnächst erscheinenden Arbeiten von *H. Kuhn* und *W. Kuhn* werden Modellversuche über das hydrodynamische Verhalten statistisch gestalteter, unverzweigter Fadenmolekel beschrieben, und es wird auf Grund dieser Modellversuche die Diffusionskonstante, die Sedimentationskonstante und die Viskositätszahl für Lösungen unverzweigter Fadenmolekel angegeben.

Der Anlass für diese Modellversuche war die Erkenntnis, dass bei der Bewegung einer statistisch gestalteten Fadenmolekel in einer Lösung ein Teil des Lösungsmittels zwischen den Maschen des räumlich ausgebildeten Fadenknäuels mehr oder weniger immobilisiert wird und dass sich dies im beobachteten Translationswiderstand bemerkbar machen muss. Betrachtungen hierüber wurden bereits von *W. Kuhn* und *H. Kuhn* in einer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit<sup>2)</sup> angestellt. Es zeigte sich, dass bei Fäden mit niedrigem Polymerisationsgrad der Fall des völlig durchspülten Knäuels vorliegt und dass beim Übergang zu hohen Polymerisationsgraden ein Übergang zum undurchspülten Fall stattfindet.

Für unverzweigte Fadenmolekel, von denen jedes aus  $Z$  monomeren Resten vom Molgewicht (Grundmolgewicht)  $M_g$  aufgebaut ist, gilt nach den eingangs erwähnten Arbeiten von *H. Kuhn* sowie von *H. Kuhn* und *W. Kuhn* für die Diffusionskonstante  $D$ :

$$D = \frac{kT}{\eta_0 b} \frac{1}{Z} \left[ 0,02 + 0,16 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,1 \frac{\sqrt{bZ}}{\sqrt{A_m}} \right] \quad (1)$$

<sup>1)</sup> *H. Kuhn*, Habilitationsschrift, Basel 1946, vorläufige Mitteilungen hierüber siehe *H. Kuhn*, Schw. Ch. Z. **1945**, S. 373; Exper. **2**, 64 (1946).

<sup>2)</sup> *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, Helv. **26**, 1394 (1943), insbes. S. 1398 wo bereits eine der untenstehenden Gl. (2) entsprechende Beziehung für die Abhängigkeit der Sedimentationskonstante vom Polymerisationsgrad angegeben wurde, nämlich die Beziehung  $s = a + b\sqrt{Z}$ . Beziehungen dieser Art wurden in nachfolgenden Arbeiten von *W. Kuhn* und *H. Kuhn* mehrmals bei der Diskussion der Eigenschaften von Fadenmolekellösungen verwendet, so z. B. in Helv. **28**, 1533 (1945), insbesondere S. 1573 und 1577 und Helv. **29**, 71 (1946), insbesondere S. 85 und 92. Ebenso wurde unsere 1943 erstmals gegebene Beziehung von *J. J. Hermans* in mehreren Arbeiten behandelt und experimentell bestätigt. (R. **63**, 219 (1944); J. Polymer. Sci. **1**, 233 (1946)).

Für die Sedimentationskonstante  $s_0$  (Absinkgeschwindigkeit in einem Schwerfeld, in welchem die Beschleunigung  $1 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$  beträgt) gilt in ähnlicher Weise:

$$s_0 = \frac{M_g}{N_L b} \frac{1 - v_{\text{part}} \cdot \varrho_0}{\eta_0} \left[ 0,02 + 0,16 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,1 \sqrt{\frac{b Z}{A_m}} \right] \quad (2)$$

Für die Rotationsdiffusionskonstante  $D_{\text{rot}}$  gilt:

$$D_{\text{rot}} = \frac{9}{\eta_0 b^2 A_m} \frac{k T}{Z^2} \left[ -0,05 + 0,12 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{b Z}{A_m}} \right] \quad (3)$$

und für die Viskositätszahl  $\eta_{\text{sp}}/c$  [ $c$  = Konzentration in Grundmol pro Liter]:

$$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = \frac{A_m b^2}{48} \frac{N_L}{10^3} \frac{Z}{-0,05 + 0,12 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{b Z}{A_m}}} \quad (4)$$

In diesen Formeln bedeuten weiter  $k$  die Boltzmann'sche Konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $N_L$  die Loschmidt'sche Zahl pro Mol,  $b$  die hydrodynamische Länge des monomeren Restes (Länge des ohne Deformation von Valenzwinkeln und Atomabständen gestreckten monomeren Restes),  $d_h$  die hydrodynamische Dicke des monomeren Restes,  $A_m$  die Länge des statistischen Vorzugselementes,  $\eta_0$  die Viskosität des Suspensionsmittels,  $\varrho_0$  dessen Dichte;  $v_{\text{part}}$  ist das partielle spezifische Lösungsvolumen des hochpolymeren Stoffes im betrachteten Lösungsmittel.

Für das Nachstehende stellen wir uns die Aufgabe, die den Gleichungen (1) bis (4) entsprechenden Aussagen auch für verzweigte Fadenmolekel zu erhalten. Insbesondere fragen wir, wie sich eine unverzweigte und eine verzweigte Fadenmolekel vom gleichen Polymerisationsgrade in Diffusion, Sedimentation und Viskosität unterscheiden werden.

#### a) Äussere Abmessungen und Translationswiderstand der unverzweigten Molekel.

Zu diesem Zwecke betrachten wir zuerst die äusseren Abmessungen und den Translationswiderstand, welche an einer unverzweigten, statistisch geknäuelten Fadenmolekel vorliegen.

Der Faden bestehe aus  $N_m$  statistischen Fadenelementen der Länge  $A_m$ . Das mittlere Quadrat des Abstandes  $h$  zwischen Anfangs- und Endpunkt beträgt dann

$$\overline{h^2} = N_m A_m^2 \quad (5)$$

Der mittlere maximale Abstand, d. h. der Mittelwert des Abstandes der an der Molekel vorkommenden, am weitesten voneinander entfernten Fadenteile ist gleichzeitig<sup>1)</sup>

$$\overline{H_1} = 1,5 \overline{h} = 1,4 \sqrt{\overline{h^2}} = 1,4 \sqrt{N_m} A_m \quad (6)$$

<sup>1)</sup> H. Kuhn, Exper. 1, 28 (1945).

Den Mittelwert des grössten am Faden vorkommenden, in einer zu  $\overline{H}_1$  senkrechten Richtung gemessenen Abstandes bezeichnen wir mit  $\overline{H}_2$ . Er ist gleich<sup>1)</sup>

$$\overline{H}_2 = 0,5 \overline{H}_1 = 0,75 \overline{h} = 0,7 \sqrt{\overline{h^2}} = 0,7 \sqrt{N_m} A_m \quad (7)$$

Der grösste an der Molekel vorkommende, in einer beliebigen Richtung gemessene Abstand ist<sup>2)</sup>

$$\overline{X} = \overline{h} = 0,92 \sqrt{\overline{h^2}} = 0,92 \sqrt{N_m} A_m \quad (8)$$

Als Abschätzung für den mittleren Abstand  $\overline{R}_e$  zwischen dem Molekelanfangspunkt und demjenigen Fadenteil, der unter allen Fadenteilen den grössten Abstand vom Fadenanfangspunkt erreicht, erhalten wir auf Grund von (6):

$$\overline{R}_e = 1,2 \sqrt{\overline{h^2}} = 1,2 \sqrt{N_m} A_m \quad (9)$$

Es entspricht dies dem Ansatz, dass  $\overline{H}_1$  mit  $h$  in den meisten Fällen gleichgerichtet ist und nach beiden Seiten hin um den Betrag  $0,2 \sqrt{N_m} A_m$  über  $h$  hinausragt.

Wegen

$$N_m A_m = Z b \quad (10)$$

wo  $b$  die hydrodynamische Länge des monomeren Restes bedeutet, haben wir auch

$$\overline{h^2} = A_m b Z \quad (5a)$$

$$\overline{H}_1 = 1,4 \sqrt{A_m b} \sqrt{Z} \quad (6a)$$

$$\overline{H}_2 = 0,7 \sqrt{A_m b} \sqrt{Z} \quad (7a)$$

$$\overline{X} = 0,92 \sqrt{A_m b} \sqrt{Z} \quad (8a)$$

$$\overline{R}_e = 1,2 \sqrt{A_m b} \sqrt{Z} \quad (9a)$$

Das Volumen  $V$ , welches wir erhalten, wenn wir um das vom Faden gebildete Knäuel eine Cellophanhaut gelegt denken, welche das ganze Gebilde gerade umschliesst, ist für die unverzweigte Fadenmolekel auf Grund der gemachten Angaben etwa gleich

$$V = 0,41 N_m^{3/2} A_m^3 = 0,41 b^{3/2} A_m^{3/2} Z^{3/2} \quad (11)$$

Der Zahlenfaktor ist ungefähr derselbe, gleichgültig ob das Knäuel als Kugel vom Durchmesser  $\overline{X}$  oder als Rotationsellipsoid mit der Länge  $\overline{H}_1$  und der Dicke  $\overline{H}_2$  betrachtet wird.

Wenn wir nun der in Lösung befindlichen, statistisch geformten unverzweigten Fadenmolekel eine Translationsgeschwindigkeit  $\overline{u}$  erteilen wollen (beispielsweise bei der Sedimentation in einem Schwerfeld), so ist die Kraft  $R$ , welche hierfür notwendig ist, gleich<sup>3)</sup>

$$R = L \eta_0 \overline{u} \lambda_{\text{trans}} \quad (12)$$

wobei

$$L = N_m A_m \quad (10a)$$

<sup>1)</sup> H. Kuhn, noch unveröffentlicht.

<sup>2)</sup> H. Kuhn, Helv. **1**, 28 (1945).

<sup>3)</sup> W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. **26**, 1394 (1943).

die hydrodynamische Länge des Fadens,  $\eta_0$  die Viskosität des Einbettungsmediums und  $\lambda_{\text{trans}}$  ein von der Form des Fadens abhängiger Faktor ist. Auf Grund der eingangs erwähnten Modellversuche von *H. Kuhn* kann  $\lambda_{\text{trans}}$  mit der bisher verfügbaren Genauigkeit angegeben werden zu

$$\lambda_{\text{trans}} = \frac{1}{0,02 + 0,16 \log \frac{10}{d_h} \frac{A_m}{b} + 0,1 \sqrt{\frac{b Z}{A_m}}} \quad (12a)$$

Es heisst dies: Wenn wir einen unverzweigten Faden betrachten, welcher aus  $Z$  monomeren Resten der Länge  $b$  und der Dicke  $d_h$  besteht und bei welchem das statistische Vorzugselement die Länge  $A_m$  (gleich  $s_m b$ ) besitzt, so ist durch  $L = Zb$ ,  $d_h$  und  $A_m$  sowohl der Knäuelungsgrad bzw. die Grösse des Volumens  $V$ , in welchem das Knäuel gerade Platz finden wird (Gl. 11), als auch der Translationswiderstand gemäss (12) und (12a) vollständig festgelegt.

Auf Grund von (11) und (10a) können wir auch schreiben

$$A_m = \left( \frac{V}{0,41} \right)^{2/3} \frac{1}{L} \quad (13)$$

Setzen wir dies in (12a) ein, so können wir die vorhin gemachte Angabe auch so fassen: Der Translationswiderstand eines Fadens ist völlig bestimmt, wenn seine Gesamtlänge  $L$  sowie seine Dicke  $d_h$  gegeben ist und ausserdem das Volumen  $V$ , in welchem er infolge der ihm eigenen statistischen Knäuelung gerade Platz findet. Es wird nämlich

$$\mathfrak{R} = L \eta_0 u \frac{1}{0,02 + 0,16 \log \left( \frac{V}{0,41} \right)^{2/3} \frac{1}{L d_h} + 0,1 \left( \frac{0,41}{V} \right)^{1/3} L} \quad (14)$$

2. Gleichsetzung des Translationswiderstandes einer verzweigten mit dem einer entsprechend geknäuelten unverzweigten Fadenmolekel.

Betrachten wir jetzt neben der unverzweigten eine verzweigte Fadenmolekel, ebenfalls vom Polymerisationsgrade  $Z$ . Infolge der Verzweigung werden die äusseren Abmessungen des vom Faden gebildeten Knäuels etwas kleiner sein als bei der unverzweigten Molekel. Es wird also das Volumen  $V'$ , in welchem der verzweigte Faden gerade Platz findet, kleiner als  $V$  sein; dagegen wird die effektive Länge, welche wir erhalten, wenn wir die im verzweigten Knäuel vorzufindenden Fadenstücke aneinandersetzen, ebenfalls gleich  $Zb$  sein. Bei der verzweigten Fadenmolekel liegt also ein Faden von der Länge  $L$  und der Dicke  $d_h$  vor, welcher in einem Volumen  $V'$  anstatt in einem Volumen  $V$  Platz findet.

Nach Gleichung (14) werden wir daher erwarten dürfen, dass die Kraft  $\mathfrak{R}$ , welche notwendig ist, um den verzweig-

ten Faden mit der Geschwindigkeit  $u$  durch die Lösung zu ziehen, aus (14) berechnet werden kann, sofern wir nur dort  $V$  durch  $V'$  ersetzen, bzw. dadurch, dass wir (12) und (12a) benützen, aber in (12a)  $A_m$  durch  $A'$  ersetzen, wobei

$$A' = \left( \frac{V'}{0,41} \right)^{2/3} \frac{1}{L} \quad (15)$$

oder

$$A' = A_m \left( \frac{V'}{V} \right)^{2/3} \quad (16)$$

gesetzt wird.

Wir sehen also, dass wir auf Grund von (14) bzw. (15) oder (16) den Translationswiderstand der verzweigten Fadenmolekel angeben können, sobald wir das Volumen  $V'$  der Kugel oder des Ellipsoids gefunden haben, in welchem die geknäuelte verzweigte Fadenmolekel gerade Platz findet.

Der Ansatz läuft, nochmals etwas anders gesagt, auf die Annahme hinaus, dass ein verzweigter und eine unverzweigter Faden von gleichem Gesamtgewicht und gleicher Dicke denselben Translationswiderstand haben würden, falls sie künstlich so zusammengeknäuelte werden, dass sie je im selben Volumen  $V$  bzw.  $V'$  Platz finden würden.

Nachdem  $V$  für die nichtverzweigte Fadenmolekel durch (11) gegeben wurde, läuft unsere Aufgabe gemäss (15) oder (16) darauf hinaus, das „äussere“ Volumen  $V'$  einer verzweigten Fadenmolekel vom Polymerisationsgrad  $Z$  zu finden.

### 3. Bestimmung des Knäuelvolumens einer verzweigten Fadenmolekel.

#### a) Modell des verzweigten Fadens. Masszahlen für den Verzweigungsgrad.

Um diese Aufgabe zu lösen, denken wir uns eine Fadenmolekel durch Polymerisation unter gleichzeitiger Verzweigung in der Weise entstanden, wie es durch Fig. 1 angedeutet ist<sup>1)</sup>. Die Polymerisation beginne im Punkte 0 der Fig. 1. Der Faden wachse, zunächst ohne dass eine Verzweigung erfolgt, durch Aneinanderlagerung von  $z$  monomeren Resten bis zum Punkte 1 der Fig. 1. In diesem Punkt soll eine Verzweigung des Fadens erfolgen; es bilden sich dort die Äste I und I', je durch Aneinanderlagerung von  $z$  monomeren Resten bis zu den Punkten 2 und 2'. In diesen Punkten erfolgt wiederum eine Verzweigung des Fadens unter Bildung der Äste II, II', II'', II'''; nachdem in diesen Ästen wiederum je  $z$  monomere Reste aneinandergefügt worden sind, erfolgt von neuem eine Verzweigung, also je in den

<sup>1)</sup> Über einen ähnlichen Mechanismus der Bildung verzweigter hochpolymerer Molekel vgl. *P. J. Flory*, *Am. Soc.* **63**, 3083 (1941).

Punkten 3, 3', 3'', 3''' usw. Es soll sich dies bis zur Erreichung des Gesamtpolymerisationsgrades Z fortsetzen.

Wenn sich dieser Vorgang der gleichzeitigen Verzweigung sämtlicher Fadenenden insgesamt n-mal fortgesetzt hat, so liegt offenbar eine verzweigte Fadenmolekel vor, welche aus

$$1 + 2 + 2^2 + 2^3 + \dots + 2^n = 2^{(n+1)} - 1 \quad (17)$$

einzelnen Ästen aufgebaut ist, von denen jeder aus z monomeren Resten besteht. Es ist dann der Polymerisationsgrad Z der verzweigten Fadenmolekel

$$Z = z(2^{(n+1)} - 1) \quad (\text{für } n \geq 1) \quad (18)$$

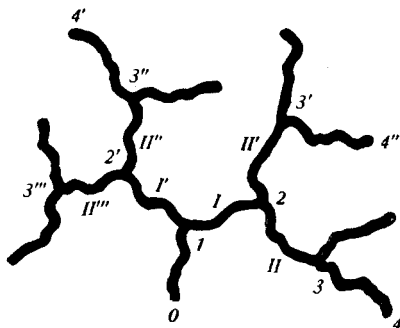


Fig. 1.

Modell der verzweigten Fadenmolekel.

Wir denken die Molekel in der Weise entstanden, dass die Polymerisation im Punkte 0 beginnt und dass der Faden durch Aneinanderlagerung von z monomeren Resten bis zum Punkte 1 fortschreitet. In diesem Punkt erfolgt eine Verzweigung, d. h., es bilden sich die Äste I und I', je durch Aneinanderlagerung von wiederum z monomeren Resten bis zu den Punkten 2 und 2'. In diesen Punkten erfolgt wiederum eine Verzweigung des Fadens unter Bildung der Äste II, II', II'', II''' usw.

Praktisch können wir offenbar den Verzweigungsgrad durch den Quotienten

$$\frac{Z}{z} = \zeta \quad (19)$$

ausdrücken. Es ist  $\zeta$  gleich dem Polymerisationsgrad der Gesamtmolekel geteilt durch den Polymerisationsgrad des einzelnen Astes, also gleich der Anzahl von Ästen, welche in der Gesamtmolekel zu finden sind. Es gilt jetzt auf Grund von (18)

$$\frac{1}{2} \left( \frac{Z}{z} + 1 \right) = 2^n \quad (20)$$

oder

$$n = \frac{\ln \frac{1}{2} \left( \frac{Z}{z} + 1 \right)}{\ln 2} = \frac{\ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\ln 2} \quad (21)$$

Dabei ist n die Anzahl von Verzweigungsstellen, denen wir begegnen, wenn wir vom Punkte 0 der Fig. 1 aus dem Faden entlang zu einem Fadenendpunkt (z. B. zu Punkt 4 der Fig. 1) wandern.

Zahl der Endgruppen. Eine andere, häufig benützte Masszahl zur Angabe des Verzweigungsgrades ist die Zahl  $\nu$  der am verzweigten Faden vorkommenden freien Fadenenden (Zahl der Endgruppen). Der Fig. 1 entnimmt man:

$$\nu = 2^n + 1 \quad (21a)$$

oder auch, unter Berücksichtigung von (20):

$$\nu = \frac{1}{2} (\zeta + 3) \quad (21b)$$

### b) Abmessungen eines Teilknäuels.

Einen gewissen Überblick über die im verzweigten Faden vorkommenden Abmessungen erhalten wir durch Betrachtung eines Teilknäuels, nämlich des Linienzuges, der von einem Ende des verzweigten Fadens zu einem maximal entfernten andern Fadenende (z. B. von Punkt 4 zu Punkt 4' in Fig. 1) führt. Aus Fig. 1 entnehmen wir, dass die Anzahl  $Z_t$  von monomeren Resten im betrachteten Teilknäuel (etwa im Linienzug von Punkt 4 zu 4') gleich ist

$$Z_t = 2 n z \quad (22)$$

Es sei nebenbei bemerkt, dass neben solchen aus  $Z_t$  monomeren Resten bestehenden Teilknäueln auch kleinere Teilknäuel an der verzweigten Molekel angegeben werden können, so z. B. der Linienzug von Punkt 4 nach Punkt 4'' in Fig. 1.

Im folgenden befassen wir uns mit den Abmessungen und sonstigen Parametern der „maximalen“, durch Gleichung (22) definierten Teilknäuel.

Solange besondere Raumerfüllungseffekte, auf die wir zurückkommen werden, an der verzweigten Fadenmolekel vernachlässigt werden können, dürfen wir annehmen, dass die Länge des statistischen Vorzugselementes beim verzweigten Faden und damit auch beim Teilknäuel (22) denselben Wert besitzt wie bei einem unverzweigten, aus  $Z_t$  Grundmolekeln aufgebauten Faden. Das mittlere Abstandsquadrat  $\overline{h_t^2}$  zwischen zwei um  $Z_t$  monomere Reste auseinanderliegenden Fadenenden finden wir daher, indem wir  $Z$  in (5a) durch  $Z_t$  ersetzen. Wir haben also:

$$\overline{h_t^2} = A_m b Z_t = A_m b 2 n z \quad (23)$$

Analog dazu wird die maximale Abmessung  $\overline{H}_{1,t}$  des Teilknäuels, welches durch den Fadenzug gebildet wird, welcher von einem Fadenende zu einem um  $Z_t$  monomere Reste entfernt liegenden Fadenende führt:

$$\overline{H}_{1,t} = 1,4 \sqrt{A_m b} \sqrt{Z_t} = 1,4 \sqrt{2 n} \sqrt{A_m b} \sqrt{z} \quad (24)$$

oder, unter Berücksichtigung von (21):

$$\overline{H}_{1,t} = 1,4 \sqrt{\frac{2 \ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\ln 2}} \sqrt{A_m b} \sqrt{z} = 1,4 \sqrt{\frac{\ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\frac{1}{2} \zeta \ln 2}} \sqrt{A_m b} \sqrt{Z} \quad (\text{für } \zeta \geq 3) \quad (25)$$

Ebenso wird die maximale Abmessung  $\bar{X}_t$  des eben genannten Teilknäuels, wenn nach dem in einer beliebigen Richtung auftretenden Abstand gefragt wird:

$$\bar{X}_t = 0,92 \sqrt{A_m b} \sqrt{2n} \sqrt{z} \quad (26)$$

oder, wiederum unter Berücksichtigung von (21):

$$\bar{X}_t = 0,92 \sqrt{\frac{\ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\frac{1}{2} \zeta \ln 2}} \sqrt{A_m b} \sqrt{Z} \quad (\text{für } \zeta \geq 3) \quad (27)$$

Wir bemerken, dass die Abmessung  $\bar{H}_{1,t}$  bzw.  $\bar{X}_t$  eines „maximalen“ Teilknäuels in der aus  $\zeta$  Ästen bestehenden verzweigten Molekel (vom Gesamtpolymerisationsgrad  $Z$ ) gleich ist der mit einem Faktor

$$\sqrt{\frac{\ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\frac{1}{2} \zeta \ln 2}}$$

multiplizierten Abmessung  $\bar{H}_1$  bzw.  $\bar{X}$  einer unverzweigten Molekel vom Polymerisationsgrad  $Z$  (Vergleich von (25) und (27) mit (6a) und (8a)).

Als weitere Angabe sei noch angefügt, dass auf Grund von (9a) der Abstand  $\bar{R}'_e$  zwischen Punkt 1 der Fig. 1 und einem der weitest-entfernten Fadenendpunkte (Punkt 4, 4' usw. der Fig. 1) gleich ist

$$\bar{R}'_e = 1,2 \sqrt{A_m b} \sqrt{n z} = \frac{1,2}{\sqrt{2}} \left[ \frac{\ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\frac{1}{2} \zeta \ln 2} \right]^{1/2} \sqrt{A_m b} \sqrt{Z} \quad (\text{für } \zeta \geq 3) \quad (28)$$

Die Gleichungen (26) und (27) sind, wie angedeutet, nur gültig für  $\zeta \geq 3$ . Der Fall  $\zeta = 2$  (Fadenmolekel, bestehend aus zwei Ästen, je vom Polymerisationsgrad  $Z/2$ ) ist deswegen nicht in Betracht zu ziehen, weil sich dieser Fall mit dem eines unverzweigten Fadens vom Polymerisationsgrade  $Z$ , also mit dem Fall  $\zeta = 1$  deckt. Eine Anwendung der Formeln auf den Fall  $\zeta = 1$  (unverzweigter Faden) ist andererseits deswegen ausgeschlossen, weil die Beziehung (22) für  $n = 0$  (unverzweigte Molekel) versagt.

Das Volumen  $V_t$  des „maximalen“ Teilknäuels, d. h. das Volumen, in welchem etwa der Linienzug von Punkt 4 zu Punkt 4' in Fig. 1 im Mittel gerade untergebracht werden kann, ist auf Grund der soeben gemachten Angabe über die äusseren Abmessungen des Teilknäuels sofort anzugeben. Offenbar ist  $V_t$  etwa gleich dem Volumen eines Ellipsoids mit der grossen Achse  $H_{1,t}$  und der kleinen Achse  $H_{2,t} = \frac{1}{2} H_{1,t}$ . Auf Grund dieses Ansatzes oder auch unmittelbar dadurch, dass wir in Gleichung (11)  $Z$  durch  $Z_t$  ersetzen, erhalten wir

$$V_t = 0,41 (A_m b)^{3/2} Z_t^{3/2} = 0,41 \left[ \frac{\ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\frac{1}{2} \zeta \ln 2} \right]^{3/2} (A_m b)^{3/2} Z^{3/2} \quad (29)$$

Volumen eines „maximalen“ Teilknäuels der verzweigten Molekel.

c) Gesamtvolumen  $V'$  des verzweigten Fadens bei relativ grossen Werten von  $\zeta$ .

Bei der aus  $\zeta$  Ästen bestehenden verzweigten Molekel vom Gesamt-Polymerisationsgrade  $Z$  werden nun die meisten Äste nur teilweise in dem hervorgehobenen Teilknäuel (welches den Linienzug  $4 \rightarrow 4'$  in Fig. 1 vollständig einschliesst) enthalten sein. Gewisse Teile der verzweigten Molekel (Beispiel Punkt  $4''$  in Fig. 1) können ausserhalb des hervorgehobenen Volumens  $V_t$  liegen. Dies wird um so mehr zutreffen, je grösser die Zahl  $\zeta$  der Äste ist, aus denen der verzweigte Faden aufgebaut ist. Bei grossen (aber, wie wir sehen werden, nicht zu grossen) Werten von  $\zeta$  müssen wir erwarten, dass der Radius des verzweigten Knäuels (von Punkt 1 der Fig. 1 aus gemessen) nach allen Richtungen hin etwa gleich gross, und zwar gleich  $\bar{R}_e'$  (Gleichung (28)) wird; das Knäuelvolumen  $V'$  wird dann gleich dem einer Kugel mit dem Radius  $\bar{R}_e'$ , also gleich

$$V' = \frac{4\pi}{3} (\bar{R}_e')^3 = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{1,2}{\sqrt{2}} \right)^3 \left[ \frac{\ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\frac{1}{2} \zeta \ln 2} \right]^{3/2} (A_m b)^{3/2} Z^{3/2} = 2,6 \left[ \frac{\ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\frac{1}{2} \zeta \ln 2} \right]^{3/2} (A_m b)^{3/2} Z^{3/2}$$

(30)

Volumen des Gesamtknäuels für  $1 \ll \zeta \leq z^{1/2} \left( \frac{10 A_m}{d_h} \right)^{3/2}$ .

Begrenzung der Gültigkeit von Gleichung (30).

Zu der als Zusatz zu Gleichung (30) angedeuteten Bedingung, dass  $\zeta$  kleiner sein soll als  $z^{1/2} \left( 10 \cdot \frac{A_m}{d_h} \right)^{3/2}$ , wobei  $d_h$  die hydrodynamische Dicke des Fadens ist, gelangen wir auf Grund der folgenden Überlegung und Abschätzung:

Wenn wir in (30)  $\zeta$  aus (19) einsetzen, so erhalten wir als Volumen des verzweigten Knäuels

$$V' = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{1,2}{\sqrt{2}} \right)^3 (A_m b)^{3/2} z^{3/2} \left( \frac{2}{\ln 2} \right)^{3/2} \left( \ln \frac{Z}{2z} \right)^{3/2} \quad [\text{aus (30) für } \zeta \gg 1] \quad (30a)$$

Dabei ist  $z$  die Anzahl monomerer Reste, welche einen einzelnen, zwei benachbarte Verzweigungsstellen des Modells Fig. 1 verbindenden Ast aufbauen, also eine in einer polymerhomologen Reihe verzweigter Fadenmolekel konstante Grösse. In der polymerhomologen, durch die Astgrösse  $z$  gekennzeichneten Reihe nimmt also  $V'$  nur proportional  $\left( \ln \frac{Z}{2z} \right)^{3/2}$  zu; demgegenüber ist der von der Fadensubstanz tatsächlich in Anspruch genommene Raum  $V_0$  offenbar gleich

$$V_0 = \pi \cdot \frac{d_h^2}{4} Z b \quad (30b)$$

Diese Grösse nimmt also proportional mit  $Z$  selber zu, d. h. im Bereiche hoher  $Z$ -Werte rascher als  $V'$  in (30a). Dies heisst: Wenn wir das Eigenvolumen des Fadens beim Aufbau des verzweigten Knäuels vernachlässigen, wie wir dies bei der Herleitung von (30a) getan haben, so wird schliesslich in der Grenze grosser Polymerisationsgrade das Volumen  $V'$  des Knäuels kleiner als das von der Knäuelsubstanz in Wirklichkeit beanspruchte Volumen; dies ist

aber sachlich unmöglich. (30a) wird also beigleichbleibendem  $z$  und sehr grossem  $Z$  unrichtig. Wir können etwa damit rechnen, dass das Knäuelvolumen  $V'$ , welches unter Vernachlässigung der Raumbeanspruchung durch die Fadenteile berechnet wird. (also nach Gl. 30), höchstens so lange praktisch genommen richtig bleibt, als  $V'$  wenigstens etwa 10mal grösser als  $V_0$  ist, d. h. so lange

$$\frac{\frac{4}{3} \pi \left( \frac{1,2}{\sqrt{2}} \right)^3 (A_m b)^{3/2} z^{3/2} \left( \frac{2}{\ln 2} \right)^{3/2} \left( \ln \frac{Z}{2z} \right)^{3/2}}{\pi \frac{d_h^2}{4} Z b} > 10$$

ist oder

$$\frac{Z}{\left( \ln \frac{Z}{2z} \right)^{3/2}} \leq \frac{16}{3} \left( \frac{1,2}{\sqrt{2}} \right)^3 \left( \frac{2}{\ln 2} \right)^{3/2} \frac{1}{10} \frac{b^{1/2} A_m^{3/2}}{d_h^2} z^{3/2} \quad (30c)$$

bzw.

$$\frac{\zeta}{\left( \ln \frac{\zeta}{2} \right)^{3/2}} \leq \frac{16}{3} \left( \frac{1,2}{\sqrt{2}} \right)^3 \left( \frac{2}{\ln 2} \right)^{3/2} \frac{1}{10} \frac{b^{1/2} A_m^{3/2}}{d_h^2} z^{1/2} \quad (30d)$$

Für einigermaßen grosse Werte von  $Z/z$  hängt  $(\ln Z/2z)^{3/2}$  nur wenig von  $Z$  ab. In vielen Fällen kann dann mit einer für eine Abschätzung genügenden Näherung  $\ln Z/2z = 6,9$  (entsprechend  $Z/2z = 1000$ ) und damit  $(\ln Z/2z)^{3/2} = 18$  gesetzt werden. Die Bedingung (30c) geht damit über in

$$Z \leq 29 z^{3/2} \frac{b^{1/2} A_m^{3/2}}{d_h^2} \quad (30e)$$

bzw. (30d) in

$$\zeta \leq 29 \frac{b^{1/2} A_m^{3/2}}{d_h^2} z^{1/2} \quad (30f)$$

Weiter wird in den meisten Fällen die hydrodynamische Länge  $b$  des monomeren Restes etwas grösser oder ungefähr gleich gross wie die hydrodynamische Dicke  $d_h$  sein. Die Abschätzungen (30e) und (30f) gehen dann über in die im Anschluss an Gleichung (30) angegebene Begrenzung

$$Z \leq 29 z^{3/2} \left( \frac{A_m}{d_h} \right)^{3/2} \simeq z^{3/2} \left( \frac{10 A_m}{d_h} \right)^{3/2} \quad (30g)$$

bzw.

$$\zeta \leq \left( \frac{10 A_m}{d_h} \right)^{3/2} z^{1/2} \quad (30h)$$

Für Nitro- und Acetylcellulose ist beispielsweise  $A_m/d_h = 10$ ; wäre hier die Zahl  $z$  der monomeren Reste, welche einen zwei benachbarte Verzweigungsstellen verbindenden Ast aufbauen, ebenfalls gleich 10 (was eine starke Verzweigung sein würde), so wäre die Formel (30) gemäss (30g) bis zu Polymerisationsgraden  $Z = 30000$ , also bis zu Molekulargewichten  $M = 6 \times 10^6$  bzw. bis zu Werten  $\zeta = 3000$  gültig.

Es ist also damit zu rechnen, dass es verzweigte Substanzen mit hohen Molekulargewichten geben wird, bei welchen die angegebene Begrenzung der Anwendbarkeit von Gl. (30) praktisch wichtig wird. Übersteigt  $Z$ , bzw.  $\zeta$  die in (30c) bis (30h) angegebene Grenze, so wird  $V'$  grösser als der durch (30) angegebene Wert sein.

Bei grossen Werten von  $Z$  dürfte übrigens schon ohne Berücksichtigung der Raumerfüllung an Stelle des Faktors 2,6 in Gleichung (30) ein etwas grösserer Zahlenfaktor zu setzen sein, und zwar deswegen, weil für das Volumen des verzweigten Knäuels die grössten, nicht die mittleren vom Punkte 1 der Fig. 1 nach dem Punkte 4, 4' usw. führenden Vektoren  $R'_e$  massgebend sind.

Unter Umständen ist also der Zahlenfaktor 2,6 in (30) und den daraus folgenden Beziehungen für grosse  $Z$ -Werte etwas zu klein. Eine genauere Berücksichtigung hiervon, ebenso wie eine Berücksichtigung des Raumerfüllungseffektes würde indessen die qualitativen unten zu ziehenden Folgerungen nicht verändern. Die Folgerungen zeigen sich nämlich schon in dem durch (30a) bis (30c) abgegrenzten Gebiete, in welchem die vorhandenen Unsicherheiten den Kurvenverlauf noch nicht beeinflussen.

d) Interpolationsformel für das Knäuelvolumen  $V'$  bei mittleren (und grossen) Werten von  $\zeta$ .

Im Falle  $\zeta = 3$  besteht die Molekel aus 3 Ästen (Beispiel Ast  $0 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 2$  und  $1 \rightarrow 2'$  der Fig. 1). Das vom Ast  $0 \rightarrow 1$  und  $1 \rightarrow 2$  zusammen gebildete Teilknäuel besitzt das in Gleichung (29) angegebene Volumen  $V_t$ , wenn dort  $\zeta = 3$  gesetzt wird. Das Gesamtvolumen  $V'$  des Knäuels wird grösser als  $V_t$ , jedoch kleiner als  $V'$  aus Gleichung (30) sein. Würde der Ast  $1 \rightarrow 2'$  der Fig. 1 mit seinen  $Z/3$  monomeren Resten senkrecht zum Vektor  $\bar{H}_{1,t}$  des von den Ästen  $0 \rightarrow 1$  und  $1 \rightarrow 2$  gebildeten Teilknäuels stehen und würde dieser dritte Ast ( $1 \rightarrow 2'$ ) gemäss Gleichung (9a) die Längsabmessung (vom Punkte 1 der Fig. 1 aus gerechnet)

$$\bar{R}_e = 1,2 \sqrt{A_m b} \sqrt{\frac{Z}{3}}$$

besitzen, so wäre das aus den 3 Ästen gebildete Knäuel ungefähr ein dreiachsiges Ellipsoid mit den 3 Halbachsen  $H_{1,t}/2$ ;  $H_{1,t}/2$  und  $H_{1,t}/4$ . Das Volumen dieses Ellipsoids wäre etwa doppelt so gross wie das von zwei Ästen gebildete Teilvolumen (29) und nahezu gleich dem Volumen des vom unverzweigten Faden vom Polymerisationsgrad  $Z$  gebildeten Knäuels. [Das letztere Volumen ist gleich dem Teilvolumen (29) multipliziert mit  $(3/2)^{3/2} = 1,84$ .]

Nun steht die maximale Abmessung des Astes  $1 \rightarrow 2'$  der Fig. 1 nicht immer senkrecht zum Vektor  $H_{1,t}$  des von den Ästen  $0 \rightarrow 1$  und  $1 \rightarrow 2$  gebildeten Teilknäuels; im extremen Falle könnte der Ast  $1 \rightarrow 2'$  in jenem Teilknäuel eingeschlossen sein. Im Mittel wird also das von den 3 Ästen gebildete Gesamtknäuel ein Volumen  $V'$  besitzen, das etwa gleich dem 1,4- bis 1,5-fachen des für  $\zeta = 3$  aus (29) berechneten Volumens  $V_t$  ist.

Bei mittleren Werten von  $\zeta$  muss jetzt für das Gesamtvolumen  $V'$  des Knäuels eine Formel gelten, die für  $\zeta = 3$  etwa das 1,4-fache von dem gibt, was aus (29) für  $\zeta = 3$  entsteht, die aber im Falle grosser Werte von  $\zeta$  in (30) übergeht. Diese Forderung wird beispielsweise befriedigt durch den Ansatz:

$$V' = (A_m b)^{3/2} Z^{1/2} \left[ \frac{\ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\frac{1}{2} \zeta \ln 2} \right]^{3/2} \left[ 0,41 \frac{43}{40 + \zeta} + 2,6 \frac{\zeta}{40 + \zeta} \right] \quad (31)$$

Volumen des Gesamtknäuels für  $3 \leq \zeta \leq Z^{1/2} \left( \frac{10 A_m}{d_n} \right)^{3/2}$

Man überzeugt sich, dass dieser Ausdruck tatsächlich für  $\zeta = 3$  das 1,44-fache des Teilvolumens (29) liefert und dass er für  $\zeta \gg 1$  in (30) übergeht. Für  $\zeta = 3$  gibt nämlich der in (31) rechts vorkommende Klammerausdruck:

$$0,41 \cdot \frac{43}{43} + 2,6 \frac{3}{43} = 0,59 = 1,44 \cdot 0,41 \quad (32)$$

Für das nach Gleichung (16) benötigte Verhältnis  $V'/V$  (Volumen des vom verzweigten Faden gebildeten Knäuels, geteilt durch das vom unverzweigten Faden gleichen Polymerisationsgrades gebildete Knäuel) finden wir jetzt, aus (11) und (31):

$$\frac{V'}{V} = \left[ \frac{\ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\frac{1}{2} \zeta \ln 2} \right]^{3/2} \left[ \frac{43}{40 + \zeta} + 6,3 \frac{\zeta}{40 + \zeta} \right] \quad (33)$$

für  $3 \leq \zeta \leq z^{1/2} \left( \frac{10 A_m}{d_h} \right)^{3/2}$

Gemäss (16) wird weiter:

$$A' = A_m \frac{2 \ln \frac{1}{2} (\zeta + 1)}{\zeta \ln 2} \left[ \frac{43}{40 + \zeta} + 6,3 \frac{\zeta}{40 + \zeta} \right]^{3/2} \quad (34)$$

für  $3 \leq \zeta \leq z^{1/2} \left( \frac{10 A_m}{d_h} \right)^{3/2}$

#### 4. Übergang zur Diffusionskonstante, Sedimentationskonstante und zur spezifischen Viskosität der verzweigten Fadenmolekel.

Nun war die Kraft, welche wir aufwenden müssen, um der unverzweigten Fadenmolekel vom Polymerisationsgrade  $Z$  in der Flüssigkeit der Viskosität  $\eta_0$  eine Geschwindigkeit  $u$  zu erteilen, nach (12) und (12a) gleich

$$\mathfrak{R}_{\text{unverzweigt}} = \frac{Z b \eta_0 u}{0,02 + 0,16 \log \frac{10 A_m}{d_h} + 0,1 \sqrt{\frac{b Z}{A_m}}} \quad (35)$$

Nach der im Anschluss an Gleichungen (14) bis (16) gegebenen Überlegung erhalten wir daher die Kraft, welche notwendig ist, um die verzweigte Fadenmolekel, welche ebenfalls den Polymerisationsgrad  $Z$  besitzt, zu bewegen, dadurch, dass wir in (35) die Grösse  $A_m$  durch  $A'$  aus (34) ersetzen.

Es wird also

$$\mathfrak{R}_{\text{verzweigt}} = \frac{Z b \eta_0 u}{0,02 + 0,16 \log \frac{A'}{d_h} + 0,1 \sqrt{\frac{b Z}{A'}}} \quad (35a)$$

Die Beweglichkeit  $\mu_{\text{verzweigt}}$ , d. h. die Translationsgeschwindigkeit, welche die verzweigte Fadenmolekel in dem Suspensionsmittel der Viskosität  $\eta_0$  unter der Wirkung einer Kraft  $\mathfrak{R}$  gleich 1 Dyn erhält,

erhalten wir, indem wir (35a) nach der Translationsgeschwindigkeit u auflösen und dabei  $\mathfrak{R}$  gleich Eins setzen. Die Diffusionskonstante  $D_{\text{verzweigt}}$  des verzweigten Fadens erhalten wir sodann auf Grund der allgemeinen Beziehung

$$D = \mu k T$$

worin  $k$  die *Boltzmann'sche* Konstante und  $T$  die absolute Temperatur bedeutet. Es wird also

$$D_{\text{verzweigt}} = \mu_{\text{verzweigt}} k T = \frac{k T}{\eta_0 b Z} \left[ 0,02 + 0,16 \log \frac{A'}{d_h} + 0,1 \sqrt{\frac{b Z}{A'}} \right] \quad (36)$$

Wir erhalten also  $D_{\text{verzweigt}}$  aus der für unverzweigte Fäden gültigen Gleichung (1) dadurch, dass wir  $A_m$  in Gleichung (1) durch  $A'$  (gemäss Gleichung (34)) ersetzen.

In ähnlicher Weise erhalten wir für die Sedimentationskonstante der verzweigten Fadenmolekel:

$$s_{0, \text{verzweigt}} = \frac{M_g}{N_L b} \frac{1 - v_{\text{part}} \varrho_0}{\eta_0} \left[ 0,02 + 0,16 \log \frac{A'}{d_h} + 0,1 \sqrt{\frac{b Z}{A'}} \right] \quad (37)$$

Auch die Rotationsdiffusionskonstante und die Viskositätszahl für Lösungen verzweigter Fadenmolekel erhalten wir in roher Näherung aus (3) und (4) dadurch, dass wir überall  $A_m$  durch  $A'$  Gleichung (34) ersetzen, also:

$$D_{\text{rot, verzweigt}} = \frac{9}{\eta_0 b^2 A'} \frac{k T}{Z^2} \left[ -0,05 + 0,12 \log \frac{A'}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{b Z}{A'}} \right] \quad (38)$$

und die Viskositätszahl

$$\left( \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \right)_{\text{verzweigt}} = \frac{A' b^2}{48} \frac{N_L}{10^3} \frac{Z}{-0,05 + 0,12 \log \frac{A'}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{b Z}{A'}}} \quad (39)$$

(Für  $3 z \leq Z \leq z^{3/2} \left( \frac{10 A_m}{d_h} \right)^{1/2}$ )

Alle diese Beziehungen sind der Ausdruck dafür, dass eine verzweigte Fadenmolekel ein kleineres Knäuelvolumen als eine unverzweigte Molekel gleichen Polymerisationsgrades besitzt und dass sich die verzweigte Molekel hydrodynamisch weitgehend so benimmt, wie sich eine unverzweigte Molekel benehmen würde, wenn letztere infolge verkleinerten  $A$ -Wertes ( $A' < A_m$ ) stärker zusammengeknäuelte wäre.

## 5. Diskussion.

a)  $A'/A_m$  bzw.  $V'/V$ .

Der Wert von  $A'/A_m$  als Funktion der Anzahl  $\zeta$  der im verzweigten Faden vorzufindenden Äste ist gemäss Gleichung (34) in Fig. 2, Kurve 1 dargestellt.

Der Quotient  $V'/V$ , d. h. das Volumen des verzweigten geteilt durch das Volumen des unverzweigten Knäuels (gleichen Gesamt-polymerisationsgrades) ist nach Gleichung (16) gleich  $(A'/A_m)^{3/2}$ . Der

Verlauf ist, ebenfalls als Funktion der Zahl  $\zeta$ , als Kurve 2 der Fig. 2 wiedergegeben.

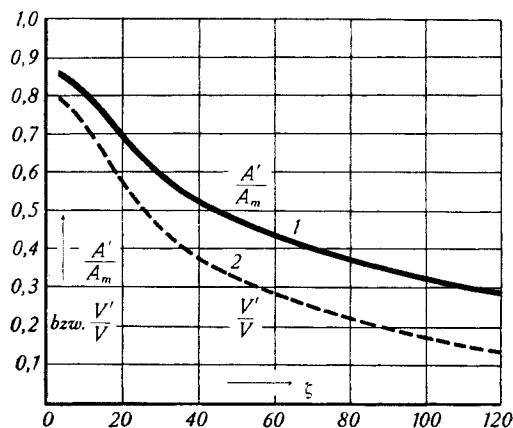


Fig. 2.

Kurve 1:  $A'/A_m$  als Funktion der Anzahl  $\zeta$  der im verzweigten Faden vorzufindenden Äste.  $A_m$  ist die Länge des statistischen Vorzugselements und  $A'$  der durch Gleichung (16) definierte Parameter. Wir erhalten die Diffusionskonstante, die Sedimentationskonstante und die Viskositätszahl der verzweigten Fadenmolekel, indem wir  $A'$  an Stelle von  $A_m$  in die für die unverzweigte Molekel gültigen Gleichungen (1) bis (4) einsetzen.

Kurve 2:  $V'/V$  (Knäuelvolumen der aus  $\zeta$  Ästen aufgebauten verzweigten Fadenmolekel, geteilt durch das Knäuelvolumen einer unverzweigten Molekel gleichen Gesamtpolymerisationsgrades). Abhängigkeit von der Anzahl  $\zeta$  der in der verzweigten Molekel vorhandenen Äste.

Der Kurve 2 entnehmen wir beispielsweise die Angabe, dass das Knäuelvolumen  $V'$  einer aus  $\zeta = 61$  Ästen bestehenden Fadenmolekel um einen Faktor 0,28 kleiner ist als das Volumen  $V$  einer unverzweigten Fadenmolekel gleichen Polymerisationsgrades. Die Angabe, dass der verzweigte Faden aus  $\zeta = 61$  einzelnen Ästen bestehe, ist nach Gleichung (21b) gleichbedeutend damit, dass die Zahl  $\nu$  der an der verzweigten Fadenmolekel festzustellenden freien Endgruppen in diesem Beispiel gleich 32 ist.

#### b) $D_{\text{verzweigt}}/D_{\text{unverzweigt}}$

Durch Quotientenbildung aus (36) und (1) bzw. aus (37) und (2) erkennen wir, dass

$$\frac{D_{\text{verzweigt}}}{D_{\text{unverzweigt}}} = \frac{s_{0,\text{verzweigt}}}{s_{0,\text{unverzweigt}}} = \frac{0,02 + 0,16 \log \frac{A'}{d_h} + 0,1 \sqrt{\frac{bZ}{A'}}}{0,02 + 0,16 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,1 \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}} \quad (40)$$

sein muss.

Hiernach werden die Diffusionskonstanten und die Sedimentationskonstanten beim Übergang von der unverzweigten zur verzweigten Molekel je um denselben Faktor verändert. Die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten einerseits, der Sedimentationskonstanten andererseits, kann daher durch eine und dieselbe Figur veranschaulicht werden.

## Der Verlauf von

$$\frac{D_{\text{verzweigt}}}{D_{\text{unverzweigt}}} = \frac{s_{0,\text{verzweigt}}}{s_{0,\text{unverzweigt}}}$$

ist für den Fall  $b = 5 \times 10^{-8}$  cm,  $d_h = 8 \times 10^{-8}$  cm,  $A_m = 80 \times 10^{-8}$  cm und  $Z = 10^2$  bzw.  $10^3$  bzw.  $10^4$  in Abhängigkeit von  $\zeta$  (Zahl der im verzweigten Faden vorzufindenden Äste) in Fig. 3 dargestellt.

Man erkennt, dass die Diffusionskonstante mit steigendem Verzweigungsgrade  $\zeta$  stets zunimmt (weil das Knäuelvolumen  $V'$  bei gleichbleibendem  $Z$  mit steigendem  $\zeta$  abnimmt; vgl. Fig. 2, Kurve 2). Der Überschuss von  $D_{\text{verzweigt}}$  über  $D_{\text{unverzweigt}}$  beträgt beispielsweise bei einer Ästeszahl  $\zeta = 10$  etwa 3–10%.

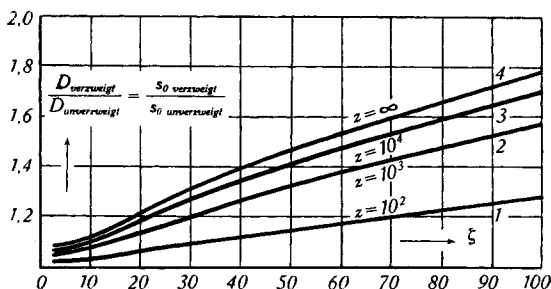


Fig. 3.

$$\frac{D_{\text{verzweigt}}}{D_{\text{unverzweigt}}} = \frac{s_{0,\text{verzweigt}}}{s_{0,\text{unverzweigt}}}$$

in Abhängigkeit von der Anzahl  $\zeta$  der im verzweigten Faden vorzufindenden Äste für den Fall  $b = 5 \times 10^{-8}$  cm,  $d_h = 8 \times 10^{-8}$  cm,  $A_m = 80 \times 10^{-8}$  cm und für verschiedene Werte des Polymerisationsgrades  $Z$ .  $D_{\text{verzweigt}}$  bzw.  $s_{0,\text{verzweigt}}$  sind Diffusionskonstante bzw. Sedimentationskonstante der verzweigten,  $D_{\text{unverzweigt}}$  bzw.  $s_{0,\text{unverzweigt}}$  die der entsprechenden unverzweigten Molekel. In der Figur lies  $Z$  statt  $z$ !

Der Überschuss von  $D_{\text{verzweigt}}$  über  $D_{\text{unverzweigt}}$  ist grösser, wenn derselbe Verzweigungsgrad  $\zeta$  bei einer Molekel mit grossem Polymerisationsgrad  $Z$  hergestellt wird, als bei einer Molekel mit kleinem Polymerisationsgrad (vgl. etwa Kurve 3 mit Kurve 1 von Fig. 3). Für  $\zeta$  gleich 10 und  $Z = 10^4$  ist beispielsweise  $D_{\text{verzweigt}}/D_{\text{unverzweigt}}$  gleich 1,10; für  $\zeta = 10$  und  $Z = 10^2$  dagegen nur gleich 1,03.

Das hängt damit zusammen, dass die Molekel mit kleinem Polymerisationsgrad verhältnismässig gut durchspült sind und dass bei völliger Durchspülung  $D_{\text{verzweigt}}$  und  $D_{\text{unverzweigt}}$  genau gleich gross wären. Bei hohem Polymerisationsgrad sind die Molekel, ob verzweigt oder unverzweigt, wenig durchspült; in diesem Falle macht sich die Verringerung der Knäuelabmessung beim Übergang von der undurchspülten unverzweigten zur undurchspülten verzweigten Molekel in der erheblichen Erhöhung der Diffusionskonstante bemerkbar.

Bei den meist in Frage kommenden Polymerisationsgraden und Verzweigungsgraden beträgt im übrigen die durch die Verzweigung herbeigeführte Steigerung der Diffusionskonstante gegenüber der

Diffusionskonstanten der unverzweigten Molekel (vom selben Polymerisationsgrade) höchstens etwa 30—50%.

Relativ grösser sind die Effekte bei der Viskosität.

$$c) \eta_{sp, \text{verzweigt}} / \eta_{sp, \text{unverzweigt}} \cdot$$

Durch Bildung der Quotienten aus den Gleichungen (39) und (4) bzw. aus (38) und (3) erhalten wir [analog zu (40)]:

$$\frac{\eta_{sp, \text{verzweigt}}}{\eta_{sp, \text{unverzweigt}}} = \frac{D_{rot, \text{unverzweigt}}}{D_{rot, \text{verzweigt}}} = \frac{A'}{A_m} \frac{-0,05 + 0,12 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}}{-0,05 + 0,12 \log \frac{A'}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A'}}} \quad (41)$$

Wir entnehmen dieser Beziehung, dass die spezifische Viskosität beim Übergang von der unverzweigten zur verzweigten Molekel (vom selben Polymerisationsgrade Z) um denselben Faktor heruntergesetzt wird, um den die Rotationsdiffusionskonstante hinaufgesetzt wird.

Einen Überblick über die praktischen Verhältnisse gibt Fig. 4. Hier ist (nach Gleichung (41)) die Grösse  $\eta_{sp, \text{verzweigt}} / \eta_{sp, \text{unverzweigt}}$  für verschiedene Werte des Polymerisationsgrades Z in Abhängigkeit von der Anzahl  $\zeta$  der im Faden vorzufindenden Äste wiedergegeben. Ähnlich wie in Fig. 3 ist hierbei  $b = 5 \times 10^{-8}$  cm,  $d_h = 8 \times 10^{-8}$  cm,  $A_m = 80 \times 10^{-8}$  cm gesetzt worden.

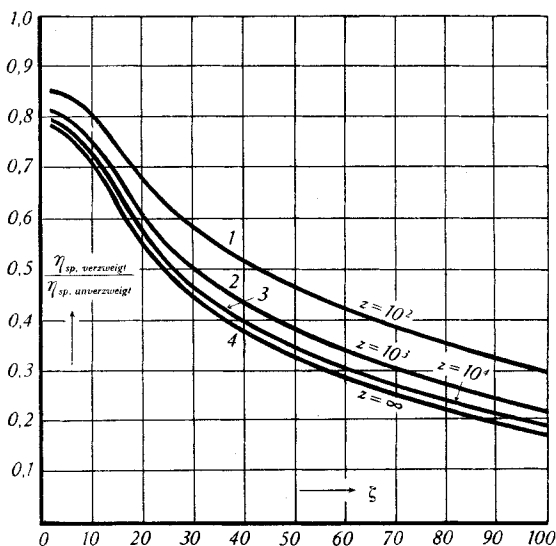


Fig. 4.

Der Quotient  $\frac{\eta_{sp, \text{verzweigt}}}{\eta_{sp, \text{unverzweigt}}}$  in Abhängigkeit von der Anzahl  $\zeta$  der in der verzweigten

Molekel vorhandenen Äste.  $\eta_{sp, \text{verzweigt}}$  ist die spezifische Viskosität einer Lösung verzweigter,  $\eta_{sp, \text{unverzweigt}}$  diejenige einer Lösung entsprechender unverzweigter Molekeln. Kurven gemäss Gleichungen (41) und (34) für den Fall  $b = 5 \times 10^{-8}$  cm,  $d_h = 8 \times 10^{-8}$  cm,  $A_m = 80 \times 10^{-8}$  cm, für die Polymerisationsgrade  $Z = 10^2$  (Kurve 1);  $Z = 10^3$  (Kurve 2);  $Z = 10^4$  (Kurve 3);  $Z = \infty$  (Kurve 4). In der Figur lies Z statt z!

Man erkennt, wie die spezifische Viskosität bei gegebenem Polymerisationsgrade  $Z$  mit wachsender Zweigzahl  $\zeta$  empfindlich abnimmt und dass die bei gleicher Zweigzahl  $\zeta$  auftretende Erniedrigung von  $\eta_{sp}$  um so grösser wird, je höher der Polymerisationsgrad  $Z$  ist, an welchem der Verzweigungsgrad  $\zeta$  erzeugt wird.

d) Aussagen für verzweigte polymerhomologe Verbindungen, bei welchen  $z$  (Zahl der Monomeren im einzelnen Ast) konstant bleibt.

Für viele verzweigte polymerhomologe Molekel wird die Astlänge  $z$  (die Anzahl von monomeren Resten, welche das zwischen zwei Verzweigungsstellen liegende Fadenstück aufbauen) eine Konstante sein. Es folgt sofort, dass bei dieser Art von Hochpolymeren die Anzahl  $\zeta$  von Ästen, welche in der Gesamtmolekel vorzufinden sind, d. h. der Quotient  $Z/z$ , proportional mit  $Z$  anwächst. Das heisst: die Astlänge  $z$  ist bei dieser Art von Polymerhomologen ein für die ganze Reihe konstanter Parameter, ähnlich wie  $A_m$  (die Länge des statistischen Vorzugselementes),  $b$  (die hydrodynamische Länge des monomeren Restes), und  $d_h$  (die hydrodynamische Dicke des Fadens). Setzen wir in solchem Falle  $\zeta = Z/z$  in (34) ein, so wird  $A'$  eine Funktion von  $Z$  allein, mit  $A_m$ ,  $d_h$  und  $z$  als konstanten Parametern. Setzen wir weiter den so bestimmten Wert von  $A'$  in (36), (37) und (39) ein, so erhalten wir offenbar die Diffusionskonstante, die Sedimentationskonstante und die Viskositätszahl in der verzweigten polymerhomologen Reihe als Funktionen des Polymerisationsgrades  $Z$  und der für die polymerhomologe Reihe konstanten Parameter  $A_m$ ,  $b$ ,  $d_h$  und  $z$ . Es ist interessant festzustellen, wie sich eine Verzweigung mit konstanter Astlänge  $z$  auf die Abhängigkeit von  $D$ ,  $s_0$  und  $\eta_{sp}/c$  vom Gesamtpolymerisationsgrade  $Z$  auswirkt.

Für die unverzweigte Fadenmolekel gilt nach Gleichung (1) und (2)

$$D \times Z \frac{\eta_0 b}{k T} = s_0 \frac{N_L b}{M_g} \frac{\eta_0}{1 - v_{part} \varrho_0} = 0,02 + 0,16 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,1 \sqrt{\frac{b}{A_m}} \sqrt{Z} \quad (42)$$

Die Sedimentationskonstante  $s_0$  sowie das Produkt  $D \times Z$  steigt hier (beim unverzweigten Faden) linear mit  $\sqrt{Z}$  an. Für den Fall  $A_m = 80 \times 10^{-8}$  cm,  $b = 5 \times 10^{-8}$  cm,  $d_h = 8 \times 10^{-8}$  cm ist dieser Zusammenhang in Fig. 5, Kurve 1, festgehalten.

Für eine polymerhomologe Reihe mit konstanter Astlänge  $z$  gilt nach (36) und (37) entsprechend:

$$D Z \frac{\eta_0 b}{k T} = s_0 \frac{N_L b}{M_g} \frac{\eta_0}{1 - v_{part} \varrho_0} = 0,02 + 0,16 \log \frac{A'}{d_h} + 0,1 \sqrt{\frac{b}{A'}} \sqrt{Z} \quad (42a)$$

eine Beziehung, in welcher nach dem Gesagten  $A'$  eine Funktion von  $Z$ ,  $z$  und  $d_h$  ist. Die rechte Seite von (42a) ist also nicht mehr eine lineare Funktion von  $\sqrt{Z}$ , sondern eine kompliziertere Funktion von  $Z$ ,

mit  $A_m$ ,  $d_h$ ,  $b$  und  $z$  als Parametern. Geben wir der Astlänge  $z$  der Reihe nach die Werte 20, 10 und 5 (monomere Reste pro Ast), während  $A_m$ ,  $b$  und  $d_h$  wie vorhin gleich  $80 \times 10^{-8}$  cm,  $5 \times 10^{-8}$  cm und  $8 \times 10^{-8}$  cm gesetzt werden, so wird die rechte Seite von (42a) [also die Diffusionskonstante  $s_0$  bzw. das Produkt  $DZ$ ] in Abhängigkeit von  $\sqrt{Z}$  durch die Kurven 2, 3 und 4 der Fig. 5 dargestellt.

Während  $s_0$  und  $DZ$  bei der unverzweigten Fadenmolekel einen linearen Anstieg mit  $\sqrt{Z}$  aufweisen (Kurve 1), erkennt man (Kurven 2, 3 und 4), dass die Grössen  $DZ$  bzw.  $s_0$  für Polymerhomologe mit konstanter Zweiggrösse  $z$  rascher als linear mit  $\sqrt{Z}$  ansteigen, und zwar um so rascher, je kleiner die Zweiggrösse  $z$  ist.

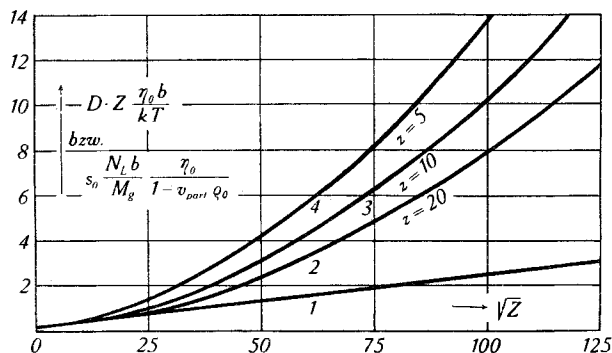


Fig. 5.

Ordinate: Sedimentationskonstante  $s_0$  bzw. Produkt  $DZ$  aus Diffusionskonstante und Polymerisationsgrad. Abszisse: Wurzel aus dem Polymerisationsgrad  $Z$ . Berechnete

Kurven für  $b = 5 \times 10^{-8}$  cm,  $d_h = 8 \times 10^{-8}$  cm,  $A_m = 80 \times 10^{-8}$  cm.

Kurve 1 (Gerade): unverzweigte Fadenmolekel ( $z = Z$ ); Kurve 2:  $z$  (Zahl der zwischen zwei Verzweigungsstellen liegenden monomeren Reste) gleich 20; Kurve 3:  $z = 10$ ; Kurve 4:  $z = 5$ ;  $DZ$  bzw. die Sedimentationskonstante  $s_0$  nimmt für verzweigte Fadenmolekel stärker als proportional  $\sqrt{Z}$  zu.

Für denselben Wert der Parameter, also für  $A_m = 80 \times 10^{-8}$  cm,  $b = 5 \times 10^{-8}$  cm,  $d_h = 8 \times 10^{-8}$  cm ist in Fig. 6 der Verlauf der Viskositätszahl  $\eta_{sp}/c$  in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrade  $Z$  wiedergegeben. Kurve 1 gibt den Verlauf für die unverzweigte Molekel (gemäss Gleichung 4); es ist ein Anstieg, welcher zuerst proportional mit  $Z$  erfolgt und der bei sehr grossen Werten von  $Z$  in einen Anstieg proportional  $\sqrt{Z}$  übergeht. Die Kurven 2, 3 und 4 geben die Abhängigkeit für verzweigte Fadenmolekel, bei welchen die Astlänge konstant gleich  $z$  ist und bei welchen infolgedessen die Zahl  $\zeta$  der in der Molekel vorhandenen Äste proportional mit dem Polymerisationsgrade  $Z$  anwächst. Kurve 2 gilt für eine Astlänge  $z = 20$ , Kurve 3 für  $z = 10$  und Kurve 4 für  $z = 5$ . Wir sehen, was auch aus den Formeln zu entnehmen ist, dass für Polymerhomologe mit konstanter Zweiggrösse  $z$  die Viskositätszahl  $\eta_{sp}/c$  zunächst mit

wachsendem Polymerisationsgrade  $Z$  ansteigt, dann ein Maximum erreicht und später wieder abnimmt. Für eine polymerhomologe Reihe verzweigter Fadenmolekel, bei welchen die Zweiglänge  $z$  beim Fortschreiten in der Reihe konstant bleibt, haben wir also zu erwarten, dass die Viskositätszahl nur im Bereiche bescheidener Polymerisationsgrade mit steigendem  $Z$  zunimmt und dass sie im Bereiche hoher Polymerisationsgrade mit wachsendem  $Z$  sogar abnehmen kann, ganz im Gegensatz zur Viskositätszahl unverzweigter Fadenmolekel, welche in allen Fällen, bei grossem und kleinem  $Z$ , mit wachsendem Polymerisationsgrade zunimmt (Fig. 6, Kurve 1).

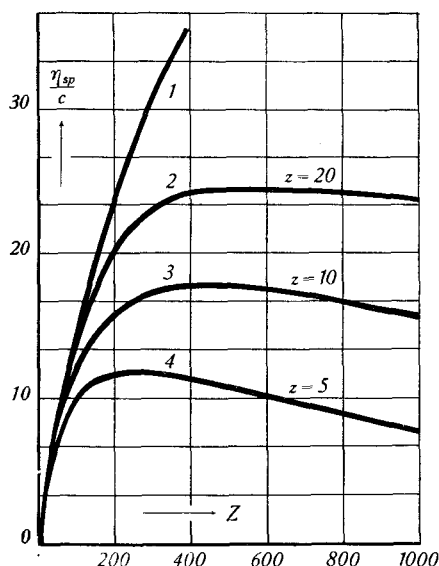


Fig. 6.

Die Viskositätszahl  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad  $Z$ ; für  $b = 5 \times 10^{-8}$  cm,  $d_h = 8 \times 10^{-8}$  cm,  $A_m = 80 \times 10^{-8}$  cm und für die Werte  $z = 20$  (Kurve 2),  $z = 10$  (Kurve 3) und  $z = 5$  (Kurve 4). Es ist  $z$  die Zahl der zwischen 2 Verzweigungsstellen liegenden monomeren Reste. Im Gegensatz zum Falle unverzweigter Fadenmolekel (Kurve 1) tritt im Falle verzweigter Fäden bei genügend grossen Werten des Polymerisationsgrades  $Z$  eine Abnahme der Grösse  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  mit  $Z$  auf.

## 6. Vergleich mit der Erfahrung.

Für einen, wenigstens rohen, Vergleich mit der Erfahrung stehen Messungen von *K. H. Meyer* und Mitarbeitern einerseits, *Staudinger* und Mitarbeitern anderseits zur Verfügung. Es handelt sich um die Viskosität von Lösungen 1. der Derivate von Amylose (unverzweigte Stärke); 2. der Derivate von Amylopektin (verzweigt), bzw. von de-gradierter Stärke (teilweise verzweigt); 3. der Derivate von Glykogen

(verzweigt). Schon von *K. H. Meyer* und Mitarbeitern sowie von *Staudinger* und Mitarbeitern wurde darauf hingewiesen, dass die spezifische Viskosität der verzweigten Substanzen ganz allgemein kleiner ist und kleiner sein muss als die der unverzweigten Isomeren von gleichem Molgewicht.

a) Viskosität von methylierter Amylose (unverzweigt) und methylierter degradierte Stärke (verzweigt)

Nach *K. H. Meyer* und Mitarbeitern<sup>1)</sup> gilt für methylierte Amylose in Chloroform

$$Z = 300 \quad \eta_{sp}/p = 0,80 \quad \eta_{sp}/c = 15,2$$

und nach *Staudinger* und *Husemann*<sup>2)</sup> für methylierte degradierte Stärke in Chloroform

$$Z = 590 \quad \eta_{sp}/p = 0,28 \quad \eta_{sp}/c = 5,3$$

$$Z = 200 \quad \eta_{sp}/p = 0,10 \quad \eta_{sp}/c = 1,9$$

und durch Interpolation für methylierte degradierte Stärke in Chloroform

$$Z = 300 \quad \eta_{sp}/p = 0,15 \quad \eta_{sp}/c = 2,7$$

Dabei ist  $p$  die Konzentration der Lösung in g pro 100 cm<sup>3</sup> Lösung,  $c$  die Konzentration in Grundmol pro Liter. Bei gleichem Polymerisationsgrad ( $Z = 300$ ) wäre also in Chloroform als Lösungsmittel die spezifische Viskosität der methylierten Amylose (unverzweigt) etwa 5,5-mal grösser als die der teilweise verzweigten methylierten degradierten Stärke.

Auf Grund der für die unverzweigte methylierte Amylose zugänglichen Angaben geben wir zunächst die Zahlenwerte  $M_g$ ,  $A_m$ ,  $b$  und  $d_h$  für die unverzweigte Molekel. Das Molgewicht der Grundmolekel ist  $M_g = 190$ ; die hydrodynamische Länge des monomeren Restes ist (aus Röntgendaten)  $b = 5,15 \times 10^{-8}$  cm; die hydrodynamische Dicke des Fadens  $d_h = 7 \times 10^{-8}$  cm. [Der letztere Wert berechnet sich aus dem partiellen spezifischen Lösungsvolumen  $v_{part} = 0,7$  und den bereits angegebenen Grössen  $M_g$  und  $b$ .] Setzen wir diese Zahlen sowie den mitgeteilten Wert  $\eta_{sp}/c$  für methylierte Amylose vom Polymerisationsgrad  $Z = 300$  in Gleichung (4) ein, so wird  $A_m$  (Länge des statistischen Vorzugselementes) gleich  $41 \times 10^{-8}$  cm. Ungefähr derselbe Zahlenwert folgt durch Einsetzen in eine von *W. Kuhn* und *H. Kuhn* früher angegebene Beziehung<sup>3)</sup>.

Um mit Hilfe dieser Parameter Aussagen über die verzweigte Molekel (methylierte degradierte Stärke) machen zu können, benötigen wir eine Angabe über deren Verzweigungsgrad, bzw. über die Anzahl  $z$

<sup>1)</sup> *K. H. Meyer*, *W. Wertheim* und *P. Bernfeld*, *Helv.* **23**, 865 (1940).

<sup>2)</sup> *H. Staudinger* und *E. Husemann*, *A.* **527**, 195 (1937).

<sup>3)</sup> *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, *Helv.* **26**, 1394 (1943), insbesondere die dortige Gleichung (51a), S. 1447.

der zwischen zwei Verzweigungsstellen liegenden Glucosereste. Wir erhalten diese Zahl auf Grund einer Angabe von *Haworth* und Mitarbeitern<sup>1)</sup>, wonach bei degradiertem Stärke ungefähr jeder zehnte Glucoserest eine Endgruppe ist. Es ist also die in (21a und b) definierte Grösse  $\nu$  gleich

$$\nu = \frac{Z}{10}$$

Wegen (21b) und (19) gilt nun allgemein

$$z = \frac{Z}{2\nu - 3} \cong \frac{Z}{2\nu} \quad (43)$$

Setzen wir hierin  $\nu = Z/10$ , so folgt daraus  $z = 5$  als Zahl der zwischen zwei Verzweigungsstellen liegenden Glucosereste in der (verzweigten) degradierten Stärke. Für eine Molekel vom Polymerisationsgrade  $Z = 300$  wird jetzt auf Grund der Definition (19)  $\zeta = Z/z = 300/5 = 60$ . Setzen wir diesen Wert von  $\zeta$  in (34) ein, so erhalten wir für verzweigte degradierte Stärke vom Polymerisationsgrade  $Z = 300$  den Wert  $A' = 18 \times 10^{-8}$  cm und weiter durch Einsetzen dieser Zahlen in Gleichung (39) die Viskositätszahl

$$\eta_{sp}/c = 5$$

(Berechnet für methylierte degradierte Stärke vom Polymerisationsgrade  $Z = 300$ ).

Wir stellen eine ungefähre, wenn auch keine genaue Übereinstimmung mit den aus den Messungen von *Staudinger* und *Husemann* interpolierten Wert  $\eta_{sp}/c = 2,7$  fest. Eine bessere Übereinstimmung darf kaum erwartet werden, indem die Angaben über den Verzweigungsgrad und über die Grösse der Molgewichte ungenau sind. Ebenso ist zu beachten, dass, insbesondere bei Naturprodukten, das gemäss Fig. 1 zugrunde gelegte Verzweigungsprinzip nicht überall befolgt zu sein braucht. Man könnte sich beispielsweise denken, dass in bestimmten Fällen relativ lange Äste mit daran angesetzten kurzen Seitenketten vorkommen. Für diese Fälle sind die vorstehenden Formeln nicht mehr, bzw. mit entsprechend roher Näherung gültig.

#### b) Glykogenacetat und Amylopektinacetat.

Für verschiedene Fraktionen von Glykogenacetat, deren Molgewicht auf mehr als  $6 \times 10^6$  geschätzt wird, geben *K. H. Meyer* und Mitarbeiter<sup>2)</sup>  $\eta_{sp}/p$ -Werte ( $p$  = Konzentration in g pro 100 cm<sup>3</sup> Tetrachloräthan) an, welche zwischen 0,087 und 0,164 liegen. Das entspricht Werten der Viskositätszahl  $\eta_{sp}/c$  ( $c$  = Konzentration in Grundmol pro Liter), welche zwischen 2,1 und 3,9 liegen. Dabei ist, nach andern Arbeiten von *K. H. Meyer* und Mitarbeitern<sup>3)</sup>, bei Glykogen ungefähr jeder elfte Glucoserest eine Endgruppe. Es ist also  $\nu = Z/11$

<sup>1)</sup> *W. N. Haworth, E. L. Hirst, M. T. Plant, Soc. 1935, 1214.*

<sup>2)</sup> *K. H. Meyer und R. Jeanloz, Helv. 26, 1784 (1943).*

<sup>3)</sup> *K. H. Meyer und M. Fuld, Helv. 24, 375 (1941).*

und daher [auf Grund von (43)] die Anzahl  $z$  der zwischen je zwei Verzweigungsstellen liegenden Glucosereste etwa gleich 5,5. Für einen Polymerisationsgrad  $Z = 2,5 \times 10^4$  (entsprechend dem angegebenen Molgewicht  $6 \times 10^6$ ) ergibt dies (Gleichung 19) für die Anzahl der in der verzweigten Molekel vorkommenden Äste:  $\zeta = 4500$ . Es wird sich zeigen, dass hier ein Fall vorliegt, in welchem infolge zu starker Verzweigung die Grenze [Gleichung (30g) oder (30h)] für die Anwendbarkeit der Gleichung (39) bereits überschritten ist.

Um (30g) und (30h) anzuwenden, benötigen wir vor allem die Länge  $A_m$  des statistischen Vorzugselements in der dem Glykogenacetat entsprechenden unverzweigten Molekel des Amylose-acetats. Nach Angabe von *K. H. Meyer* und Mitarbeitern<sup>1)</sup> gilt für Amylose-triacetat vom Polymerisationsgrad  $Z = 325$  in Tetrachloräthan  $\eta_{sp}/p = 1,05$  bzw.  $\eta_{sp}/c = 25$ . Setzen wir für das Triacetat  $M_g = 240$ ,  $b = 5,15 \times 10^{-8}$  cm und  $d_h = 8 \times 10^{-8}$  cm, so ergibt sich durch Einsetzen der angegebenen Zahlenwerte in Gleichung (4):  $A_m = 58 \times 10^{-8}$  cm. [Durch Einsetzen in die früher von *W. Kuhn* und *H. Kuhn* angegebene, etwas weniger exakte Formel<sup>2)</sup> käme  $A_m = 36 \times 10^{-8}$  cm.]

Setzen wir diesen  $A_m$ - und den angegebenen  $d_h$ -Wert in (30g) ein, so ergibt sich, dass Gleichung (30) und Gleichung (39) nur bis zu Polymerisationsgraden des Glykogenacetats von ungefähr  $Z = 8000$  gültig sein kann, also keinesfalls bis  $Z = 2,5 \times 10^4$ . Das bei Nichtbeobachtung der Gültigkeitsbegrenzung der Beziehung (30) für  $Z = 2,5 \times 10^4$  resultierende Knäuelvolumen  $V'$  wäre tatsächlich nur etwa zweieinhalbmal so gross wie das von der Fadensubstanz tatsächlich beanspruchte Volumen  $V_0$  (Gleichung 30b).

Im Anschluss an (30h) haben wir bereits festgestellt, dass  $V'$  grösser als der in Gleichung (30) angegebene Wert wird, wenn der Polymerisationsgrad die in (30g) angegebene Grenze überschreitet. Setzen wir entsprechend für Glykogenacetat und  $Z = 2,5 \times 10^4$  für  $V'$  einen Wert, der etwa 4-mal grösser ist als der durch Anwendung von (30) oder (33) folgende Zahlenwert, so wird  $V' = 8,8 \times 10^{-3} V = 7,3 \times 10^{-17}$  cm<sup>3</sup> und  $A'$  [durch Einsetzen in Gleichung (16)] gleich  $2,5 \times 10^{-8}$  cm und  $\eta_{sp}/c$  [durch Einsetzen in (39)]

$$\eta_{sp}/c = 2,5$$

Das ist ein Wert, der mit dem von *K. H. Meyer* und Mitarbeitern angegebenen beobachteten Werte von 2,1 bis 3,9 einigermassen übereinstimmt.

Eine weitere Möglichkeit, gewisse theoretisch gewonnene Aussagen an der Erfahrung zu prüfen, besteht in einem Vergleich der bereits angegebenen Viskosität von Glykogenacetat in Tetrachloräthan

<sup>1)</sup> *K. H. Meyer, P. Bernfeld und W. Hohenemser*, *Helv.* **23**, 885 (1940).

<sup>2)</sup> *W. Kuhn und H. Kuhn*, *Helv.* **26**, 1394 (1943) insbes. die dortige Gleichung (51a) S. 1447.

mit der Viskosität von Amylopektinacetat von wesentlich kleinerem Polymerisationsgrade im selben Lösungsmittel. Nach Angaben von *K. H. Meyer* und Mitarbeitern gilt für Amylopektinacetat vom Polymerisationsgrade  $Z = \text{ca. } 10^3$   $\eta_{sp}/p = 1,5$  bzw.  $\eta_{sp}/c = 36$ . Dabei ist Amylopektin, ebenso wie Glykogen, verzweigt, wobei allerdings die Zweiglänge  $z$  bei Amylopektin etwa doppelt so gross wie bei Glykogen sein dürfte. Wir sehen aber, dass Amylopektinacetat vom Polymerisationsgrade  $10^3$  eine etwa 10-mal so grosse Viskositätszahl besitzt wie das ebenfalls verzweigte Glykogenacetat von dem wesentlich höheren Polymerisationsgrade  $2,5 \times 10^4$ . Wenn auch ein Teil dieses Unterschiedes von der Ungleichheit im Verzweigungsgrad herrühren wird, dürfte der Vergleich doch die Voraussage (Fig. 6) bestätigen, dass die Viskositätszahl  $\eta_{sp}/c$  bei verzweigten Molekeln hohen Polymerisationsgrades kleiner als bei analogen Molekeln niedrigeren Polymerisationsgrades sein kann.

Alles in allem zeigen die behandelten Beispiele, dass die ungefähre Grösse der infolge Verzweigung eintretenden Verminderung der Viskositätszahl durch unsere Betrachtungen richtig wiedergegeben werden.

### Zusammenfassung.

Ausgangspunkt für die Begründung quantitativer Beziehungen für die Diffusion, Sedimentation und Viskosität der Lösungen verzweigter Fadenmolekeln sind die vor einiger Zeit angegebenen Beziehungen für das Verhalten unverzweigter Fadenmolekeln unter Berücksichtigung der nur teilweisen Durchspülung derselben bei der Translation oder Rotation in Lösung.

Diese Beziehungen (für unverzweigte Molekel) lassen sich so umformen, dass die Diffusionskonstante, die Sedimentationskonstante und die Viskositätszahl völlig bestimmt sind, wenn die hydrodynamische Länge  $L$  des Fadens sowie dessen Dicke  $d_h$  gegeben ist und ausserdem das Volumen  $V$ , in welchem der statistisch geknäuelte Faden gerade Platz findet.

Es wird gezeigt, dass die Verhältnisse bei verzweigten und gleichzeitig geknäuelten Molekeln den Verhältnissen bei den unverzweigten geknäuelten Molekeln ähnlich sind, mit dem Hauptunterschied, dass das Volumen  $V'$ , in welchem die verzweigte Molekel gerade Platz findet, kleiner ist als das Volumen  $V$  der unverzweigten Molekel.

Quantitative Beziehungen für die Diffusionskonstante, Sedimentationskonstante und Viskositätszahl für die verzweigten Molekel können jetzt näherungsweise dadurch erhalten werden, dass das Volumen  $V$  in den für die unverzweigten Molekel geltenden Beziehungen durch  $V'$  (Knäuelvolumen der verzweigten Molekel) ersetzt wird.

Diese quantitativen Beziehungen werden angegeben und durch Kurven anschaulich gemacht. Gleichzeitig werden die Grenzen, innerhalb deren die Näherungsgleichungen gültig sind, präzisiert.

Es zeigt sich u. a., dass die Viskositätszahl ( $\eta_{sp}/c$ ) in einer polymerhomologen Reihe verzweigter Fadenmolekel mit steigendem Polymerisationsgrade zunächst ansteigt, dann ein Maximum durchläuft, um nachher abzusinken [im Gegensatz zum Verhalten unverzweigter Fäden, bei welchen die Viskositätszahl in einer polymerhomologen Reihe mit dem Polymerisationsgrade monoton ansteigt].

Ein Vergleich mit der Erfahrung lässt sich am Beispiel der Viskosität von methylierter Amylose mit der von methylierter degradierte Stärke sowie am Beispiel der Viskosität von Glykogenacetat und Amylopektinacetat durchführen. Es ergibt sich, soweit die Genauigkeit reicht, Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell beobachteten Werten.

Basel, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

---

## 160. Über Steroide.

(67. Mitteilung<sup>1)</sup>).

### Ein einfacher Abbau der Gallensäuren-Seitenkette IX<sup>2)</sup>.

#### Überführung der $\Delta^5$ -3 $\beta$ -Oxy-cholensäure in 11-Desoxy-corticosteron-ester und -äther

von Ch. Meystre und A. Wettstein.

(20. VI. 47.)

Kürzlich konnten wir in einer vorläufigen Mitteilung<sup>3)</sup> eine neue Methode zum Seitenkettenabbau von Gallensäuren beschreiben. Dabei wurden  $\Delta^{20,23}$ -24,24-Diphenyl-choladiene (vom Typus III bzw. IV), die schon Zwischenprodukte beim Abbau zur Methylketonstufe<sup>4)</sup> darstellten, mit N-Brom-succinimid in 21-Stellung bromiert. Durch anschliessende Seitenketten-Oxydation, zweckmässig nach Umwandlung des Bromatoms in eine Acyloxy- oder Alkoxygruppe, gelangte man dann direkt zu Ketolen vom Typus der Nebennierenrinden-Hormone bzw. ihren Estern oder Äthern.

---

<sup>1)</sup> 66. Mitteilung siehe Exper. 3, Nr. 7 (1947); im Druck.

<sup>2)</sup> VIII. siehe Ch. Meystre und A. Wettstein, Helv. 30, 1037 (1947).

<sup>3)</sup> Ch. Meystre und A. Wettstein, Exper. 3, 185 (1947).

<sup>4)</sup> Vgl. Ch. Meystre, H. Frey, A. Wettstein und K. Miescher, Helv. 27, 1815 (1944) und spätere Arbeiten.