

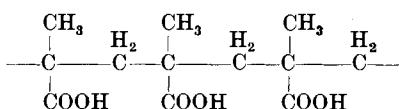
## 263. Verhalten polyvalenter Fadenmolekelionen in Lösung

von W. Kuhn, O. Künzle und A. Katehalsky.

(14. X. 48.)

Es hat sich gezeigt, dass die Eigenschaften von Lösungen hochpolymerer aus Fadenmolekülen bestehender Verbindungen stark vom Polymerisationsgrade  $Z$  und von der Gestalt der Fadenmolekel abhängen. Zu den Eigenschaften, welche von der Gestalt besonders stark abhängen, gehören die Viskosität der Lösungen, der Betrag und die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung, sowie die Größen, welche sich durch Kombination dieser Erscheinungen herleiten lassen. Als weitere solche Größen können noch die Lichtzerstreuung sowie die Sedimentationsgeschwindigkeit und die Diffusionskonstante genannt werden.

Da insbesondere Viskosität und Strömungsdoppelbrechung in empfindlicher Weise von der Molekelgestalt abhängen, so muss man erwarten, dass starke Änderungen hinsichtlich dieser Eigenschaften dann auftreten werden, wenn die Gestalt durch geeignete Massnahmen verändert wird. Bei Fadenmolekülen, welche der Kette entlang eine Vielzahl von ionisierbaren Gruppen enthalten, so z. B. bei Polymethacrylsäure



besteht eine Möglichkeit, Änderungen der Molekelgestalt ohne gleichzeitige Änderung des Polymerisationsgrades hervorzubringen, darin, dass in der wässrigen Lösung einem Teil der vorhandenen ionisierbaren Gruppen eine elektrische Ladung erteilt wird, im Falle der Polymethacrylsäure durch Zusatz von passenden Mengen Alkali. Da sich elektrische Ladungen gleichen Vorzeichens abstoßen, ist mit dem Übergang der nicht ionisierten Molekel in ein polyvalentes Ion eine teilweise, vielleicht sogar eine vollständige Entknäuelung des Fadens verbunden<sup>1)</sup>.

Nun hat sich gezeigt, dass sowohl das optische als auch das mechanische Verhalten von Fadenmolekülen in Lösung [und im elastisch festen Zustand] gut überblickt und formuliert werden kann, wenn wir als Parameter für den Knäuelungsgrad eines vorgegebenen

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung hierüber: W. Kuhn, O. Künzle und A. Katchalsky, *Dénouement de molécules en chaînes polyvalentes par des charges électriques en solution*. Vortrag anlässlich Colloque sur la chimie et la physique des très grosses molécules. Liège, 7. April 1948. Über ähnlich gerichtete Betrachtungen von J. J. Hermans und J. Th. G. Overbeek (Vortrag anlässlich desselben Kolloquiums) *Bull. Soc. Chim. Belg.* **57**, 154 (1948).

Molekelfadens ausser der Länge  $L$  des gestreckt gedachten Fadens den in gerader Linie gemessenen Abstand  $h$  zwischen Fadenanfangs- und Endpunkt benützen<sup>1)</sup>. Es ist infolgedessen naheliegend, die Vergrösserung des Abstandes  $h$  auch als Maßstab für die Entknäuelung des Fadens zu verwenden, welche beim Übergang des nicht geladenen Fadens zum polyvalenten Ion eintritt.

### 1. Verteilungsfunktion für $h$ beim elektrisch nicht geladenen Molekelfaden.

Es ist klar, dass wir als Ausgangspunkt für eine solche Betrachtung die Häufigkeitsverteilung des Betrages von  $h$  in der elektrisch nicht geladenen Fadenmolekel nehmen müssen. Sei  $Z$  der Polymerisationsgrad (Zahl der linear miteinander verbundenen monomeren Reste),  $b$  die der Fadenachse entlang gemessene Länge eines monomeren Restes, so ist die Länge  $L$  des gestreckt gedachten Fadens gleich

$$L = Z \cdot b \quad (1)$$

Für die statistischen Betrachtungen über die Gestalt des elektrisch nicht geladenen Fadens denken wir uns den Gesamtfaden in  $N_m$  statistische Fadenelemente und zwar in Vorzugselemente der Länge  $A_m$  eingeteilt. Jedes dieser Vorzugselemente besteht aus

$$s_m = \frac{Z}{N_m} \quad (2)$$

monomeren Resten, indem ja allgemein  $s \cdot N = Z$  sein muss.

Die Zahl  $s$  der zu einem statistischen Fadenelement zusammenzufügenden monomeren Reste könnte an sich in gewissen Grenzen willkürlich gewählt werden; dabei ist dann die dem Fadenelement zuzuordnende Länge  $A$  von  $s$  abhängig.

Das statistische Vorzugselement<sup>2)</sup> ist so definiert, dass die zum Vorzugs Wert  $s_m$  gehörige Länge  $A_m$  gleich ist

$$A_m = s_m b \quad (3)$$

bzw. dass

$$N_m A_m = N_m s_m b = Z b \quad (3a)$$

und somit (nach 1)

$$N_m A_m = L \quad (4)$$

wird.

Für die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei einer aus  $N_m$  statistischen Fadenelementen der Länge  $A_m$  bestehenden Molekel der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt einen zwischen  $h$  und  $h + dh$  liegenden Wert besitzt, ist dann in erster Näherung

$$W(h) dh = \left( \frac{3}{2 N_m A_m^2} \right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2}} h^2 dh \quad (5)$$

<sup>1)</sup> W. Kuhn, Koll. Z. **68**, 2 (1934); eine Zusammenfassung s. Exper. I, 6 (1945).

<sup>2)</sup> W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. **26**, 1394 (1943), insbes. S. 1429.

und in höherer Näherung

$$W(h) dh = B e^{-N_m \left[ \ln \frac{\beta}{\sin \beta} + \beta \mathfrak{L}(\beta) \right]} h^2 dh \quad (6)$$

wobei

$$\beta(h) = \mathfrak{L}^* \left( \frac{h}{N_m A_m} \right) \quad (6a)$$

die inverse *Langevin*'sche Funktion des Argumentes  $h/N_m A_m$  bedeutet.

Umgekehrt gilt

$$\frac{h}{N_m A_m} = \mathfrak{L}(\beta) \quad (6b)$$

wo  $\mathfrak{L}(\beta)$  die *Langevin*'sche Funktion des Argumentes  $\beta$  bedeutet.

Es gelten die Reihenentwicklungen:

$$\beta(h) = \mathfrak{L}^* \left( \frac{h}{N_m A_m} \right) = 3 \frac{h}{N_m A_m} + \frac{9}{5} \left( \frac{h}{N_m A_m} \right)^3 + \frac{297}{175} \left( \frac{h}{N_m A_m} \right)^5 + \frac{1539}{875} \left( \frac{h}{N_m A_m} \right)^7 + \dots \quad (6c)$$

und

$$\frac{h}{N_m A_m} = \mathfrak{L}(\beta) = \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45} + \frac{2}{945} \beta^5 - \frac{\beta^7}{4725} + \dots \quad (6d)$$

Es sei weiter bemerkt, dass für den in Gleichung (6) im Exponenten vorkommenden Ausdruck die Identität gilt:

$$N_m \left[ \ln \frac{\beta}{\sin \beta} + \beta \mathfrak{L}(\beta) \right] = \frac{1}{A_m} \int_0^h \beta(h) dh$$

und dass hiefür auf Grund von (6c) die Reihenentwicklung gilt:

$$\frac{1}{A_m} \int_0^h \beta(h) dh = \frac{3}{2} \frac{h^2}{N_m A_m^2} + N_m \left\{ \frac{9}{20} \left( \frac{h}{N_m A_m} \right)^4 + \frac{99}{350} \left( \frac{h}{N_m A_m} \right)^6 + \frac{1539}{7000} \left( \frac{h}{N_m A_m} \right)^8 + \dots \right\} \quad (6e)$$

so dass anstatt (6) auch geschrieben werden kann:

$$W(h) dh = B e^{-\gamma(h)} h^2 dh \quad (6f)$$

wobei

$$\gamma(h) = \frac{1}{A_m} \int_0^h \beta(h) dh = N_m \left[ \ln \frac{\beta}{\sin \beta} + \beta \mathfrak{L}(\beta) \right] \quad (6g)$$

die in Gl. (6e) angegebene Funktion ist.

Die Konstante  $B$  in (6) bzw. (6f) ist dadurch definiert, dass

$$B \int_0^\infty e^{-\gamma(h)} h^2 dh = 1 \quad (6h)$$

sein muss.

Für die Verteilungsfunktion (6) ist kennzeichnend, dass bei der zu ihrer Begründung durchzuführenden Wahrscheinlichkeitsbetrachtung keine Deformation von Atomabständen oder Valenzwinkeln in der Fadenmolekel angenommen wird und dass somit die Gesamtenergie des Fadens für alle in Betracht gezogenen Werte von  $h$  identisch ist. Die Energiegleichheit verschwindet, sobald wir vom ungeladenen zum elektrisch geladenen Faden übergehen. Es wird die nächste Aufgabe sein, die Energie des geladenen Fadens als Funktion von  $h$  näherungsweise anzugeben.

## 2. Übergang zum elektrisch geladenen Faden; erste Näherung.

Jeder in der Moleköl vorhandene monomere Rest trage  $j$  ionisierbare Gruppen. [Im Falle von Polymethacrylsäure ist  $j = 1$ ]; die Zahl der auf dem Gesamtfaden vorhandenen ionisierbaren Gruppen ist dann gleich  $Z \cdot j$ . Ist hiervon der Bruchteil  $\alpha$  tatsächlich in Ionenform vorhanden (Ionisierungsgrad  $\alpha$ ), so ist die Anzahl der über den Faden verteilten elektrischen Elementarladungen gleich

$$\nu = \alpha Z \cdot j \quad (7)$$

Ebenso ist die durchschnittliche Anzahl der auf einem statistischen Fadenelement vorhandenen elektrischen Elementarladungen gleich

$$n_m = \alpha s_m j \quad (8)$$

Um eine erste Abschätzung des Einflusses dieser elektrischen Ladungen auf die Gestalt des Fadens, insbesondere auf den Parameter  $h$ , zu erhalten, denken wir uns je die Hälfte der auf dem Faden vorhandenen Ladungen, also, wenn  $\epsilon$  die elektrische Elementarladung bedeutet, je die Ladung

$$\frac{\epsilon \nu}{2} = \frac{1}{2} \epsilon \alpha Z j \quad (9)$$

in den beiden Fadenendpunkten lokalisiert. Wir nehmen außerdem an, dass die Moleküle in einer Flüssigkeit der Dielektrizitätskonstante  $D$  suspendiert sind und dass die Verdünnung so gross ist, dass sich die die Ladung des polyvalenten Ions elektrisch neutralisierenden Gegenladungen (Na-Ionen im Falle von mit NaOH teilweise neutralisierter Polymethacrylsäure) in grosser Entfernung vom Fadenmolekölion befinden. In diesem Falle wird die von der elektrischen Aufladung des Fadens herrührende potentielle Energie gleich

$$E = \frac{\epsilon^2 \nu^2}{4} \frac{1}{D h} \quad (10)$$

und die auf die Fadenenden im Sinne einer Ausweitung des Abstandes  $h$  wirkende elektrische Kraft wird

$$R_e = - \frac{\partial E}{\partial h} = - \frac{\epsilon^2 \nu^2}{4 D h^2} \quad (11)$$

Ist die in Abwesenheit elektrischer Ladungen zu erwartende Verteilungsfunktion, also die bei Vernachlässigung der elektrischen Energie anzusetzende Apriori-Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Abstandes  $h$ , durch (5) bzw. durch (6) gegeben, so wird die entsprechende Wahrscheinlichkeit bei Berücksichtigung der Abstossungsenergie (10):

$$W(h) dh = \text{const} \cdot e^{-\frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2}} e^{-\frac{\epsilon^2 \nu^2}{4 D h k T}} h^2 dh \quad (12)$$

und in höherer Näherung

$$W(h) dh = \text{const.} e^{-\frac{1}{A_m} \int_0^h \beta(h) dh} = e^{-\frac{\epsilon^2 \nu^2}{4 D h k T} h^2} dh \quad (13)$$

Auf Grund von (12) bzw. (13) lässt sich der unter Berücksichtigung der elektrischen Abstossung sich ergebende Mittelwert von  $h^2$  berechnen nach der Formel:

$$\bar{h}^2 = \frac{\int W(h) h^2 dh}{\int W(h) dh} \quad (14)$$

Den wahrscheinlichsten  $h$ -Wert, den wir mit  $h_{1e}$  bezeichnen können, erhalten wir, indem wir den Differentialquotienten von  $W(h)$  nach  $h$  bzw. von  $\ln W(h)$  aus Gl. (12) oder (13) gleich Null setzen und die entstehende Gleichung nach  $h$  auflösen.

Auf Grund von (12) ergibt sich in dieser Weise

$$\frac{d}{dh} \left[ -\frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2} - \frac{\epsilon^2 \nu^2}{4 D h k T} + 2 \ln h \right] = -\frac{3 h_{1e}}{N_m A_m^2} + \frac{\epsilon^2 \nu^2}{4 D h_{1e}^2 k T} + \frac{2}{h_{1e}} = 0$$

$$h_{1e}^2 = \frac{\epsilon^2 \nu^2}{4 D h_{1e} k T} \frac{N_m A_m^2}{3} + \frac{2}{3} N_m A_m^2 \quad (15)$$

und analog hierzu auf Grund von (13)

$$-\frac{\beta}{A_m} + \frac{\epsilon^2 \nu^2}{4 D h_{1e}^2 k T} + \frac{2}{h_{1e}} = 0$$

$$\beta(h_{1e}) h_{1e} \cdot \frac{N_m A_m}{3} = \frac{\epsilon^2 \nu^2}{4 D h_{1e} k T} \frac{N_m A_m^2}{3} + \frac{2}{3} N_m A_m^2 \quad (16)$$

wobei  $\beta(h_{1e})$  die in Gleichung (6a) und (6c) angegebene Funktion von  $h_{1e}$  bzw. von  $h_{1e}/N_m A_m$  bedeutet.

Bei grossen Werten von  $\nu$  ist der Summand  $2 N_m A_m^2/3$  gegen den mit  $\nu^2$  proportionalen Summanden in den Gleichungen (15) und (16) zu vernachlässigen. In dieser Näherung folgt aus (15):

$$h_{1e}^3 = \frac{\epsilon^2 \nu^2}{12 D k T} N_m A_m^2 \quad [\text{für grosse Werte von } \nu] \quad (17)$$

oder

$$\frac{h_{1e}^3}{(N_m A_m^2)^{3/2}} = \frac{h_{1e}^3}{h_{10}^3} = \frac{\epsilon^2 \nu^2}{12 D k T} \frac{1}{\sqrt{N_m A_m^2}} \quad [\text{für grosse Werte von } \nu] \quad (17a)$$

bzw.

$$\frac{h_{1e}}{h_{10}} = \left( \frac{\epsilon^2 \nu^2}{12 D k T} \right)^{1/3} \left( \frac{1}{N_m A_m^2} \right)^{1/6} \quad [\text{für grosse Werte von } \nu] \quad (17b)$$

wobei

$$h_{10} = \sqrt[3]{N_m A_m^2} \quad (18)$$

die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat der Fadenenden im ungeladenen Faden ist und somit  $h_{1e}/h_{10}$  der Faktor, um den der

Abstand zwischen Fadenanfangs- und Endpunkt durch die Wirkung der elektrischen Ladungen vergrössert wird. In Analogie zu (17) erhalten wir, wenn der zweite Summand rechts in (16) vernachlässigt wird:

$$\frac{\epsilon^2 \nu^2}{4 D} \frac{1}{h_{1e}^2} = \frac{1}{A_m} \beta(h_{1e}) kT \simeq \frac{3 h_{1e}}{N_m A_m^2} kT \quad [\text{für grosse Werte von } \nu] \quad (19)$$

In dieser Beziehung ist die linke Seite nach (11) die Kraft, mit welcher sich die Fadenenden infolge der elektrischen Aufladung des Fadens abstoßen; die rechte Seite dagegen ist die Kraft, die wir auf die Enden des nicht geladenen Fadens, dessen Endpunkte sich auf einer Geraden in Richtung des Vektors  $h$  verschieben können, ausüben müssen, damit sich der Abstand  $h$  nicht infolge *Brown'scher* Bewegung ändere<sup>1)</sup>. Die Gleichung (19) besagt also, dass der Faden bei starker elektrischer Aufladung so weit entknäuet wird, dass die an den Fadenenden angreifende statistische Rückstellkraft der an den Enden angreifend gedachten elektrischen Abstossung gerade das Gleichgewicht hält.

Gleichung (19) würde für Fadenmolekülen, bei denen sich der Fadenendpunkt auf einer fest gegebenen Geraden bewegen kann, allgemein (also auch bei kleinen  $\nu$ -Werten) gelten. Das Zusatzglied  $2 N_m A_m^2/3$  in (15) und (16) führt vom Faktor  $h^2$  in Gleichung (12) und (13) her und berücksichtigt die dem Intervall  $dh$  entsprechende Vergrösserung des Phasenvolumens um einen Faktor  $4 \pi h^2$  bei Nichtfestlegung der räumlichen Orientierung der Vektoren  $h$ .

In Gleichung (19) ist der in der Mitte stehende Ausdruck für die statistische Rückstellkraft dann genau richtig, wenn die die Entknäuelung des Fadens bewirkende Kraft tatsächlich an den Fadenendpunkten angreift. Eine solche Annahme haben wir bei Begründung des Ansatzes für die Energie (10) tatsächlich gemacht. In Wirklichkeit ist allerdings die elektrische Ladung, welche zur Entknäuelung der Molekel führt, nicht in den Endpunkten lokalisiert, sondern einigermassen gleichmässig über die Gesamtlänge des Fadens verteilt. Solange  $h$  nicht gross gegenüber  $\sqrt{N_m A_m^2}$ , d. h., nicht gross gegen die im ungeladenen Faden im Mittel auftretenden  $h$ -Werte ist, stellt man indessen fest, dass die Verteilung des dem ersten Fadenende benachbarten Fadenviertels ungefähr kugelsymmetrisch um das erste Fadenende ausgebildet ist, mit einem Radius, welcher kleiner als  $h/2$  ist, und dass entsprechendes für das zweite Fadenende und dessen Umgebung gilt. Da voneinander getrennte kugelsymmetrische Ladungsverteilungen einander so beeinflussen, als ob die Ladungen im Mittelpunkt der betreffenden Kugeln lokalisiert wären, so erkennt man, dass der Ansatz (10) für einen beträchtlichen Teil der auf dem

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, *Helv.* **26**, 1392 (1943), insbes. dortige Gl. (7), S. 1402.

Faden vorhandenen Ladungen völlig und für den Rest grob qualitativ richtig ist.

Dieselbe Überlegung zeigt, dass die mittleren Teile des Gesamtfadens besonders stark entknäult werden, indem die von der Abstossung herrührenden Kräfte in der Nähe der Fadenmitte am grössten sind. Die das Fadenende umgebenden Anteile sind weniger stark entknäult, indem die dem Faden entlang wirkende Spannung je am Fadenende verschwindet.

Wenn auch durch diese Betrachtung das der Berechnung von (10) zugrunde gelegte Bild: Angriff der elektrostatischen Abstossungskraft an den Fadenenden und Kompensation der Abstossung durch die statistische Rückstellkraft, in grossen Zügen gerechtfertigt ist, indem die statistische Rückstellkraft namentlich in den mittleren Fadenteilen wirksam ist und indem die Streckung der mittleren Fadenteile zu einem grossen Teil durch die um die Fadenenden herum verteilten elektrischen Ladungen hervorgebracht wird, so beruht der Ansatz (10) doch weitgehend auf einer Schätzung. Es ist weiter einzusehen, dass der Ansatz im Falle kleiner und grosser Werte von  $h$  merklich unrichtig wird: bei kleinen Werten von  $h$  durchdringt das von der ersten Fadenhälfte herrührende, um den Fadenanfangspunkt als Zentrum aufgebaute Teilknäuel weitgehend das von der zweiten Fadenhälfte herrührende, um den Fadenendpunkt als Zentrum aufgebaute Teilknäuel. Bei grossen Werten von  $h$  anderseits fallen die Schwerpunkte der von der ersten und zweiten Fadenhälfte gebildeten Teilknäuel auch nicht mehr annähernd mit dem Fadenanfangs- bzw. Endpunkt zusammen; es sind vielmehr diese Schwerpunkte von den Fadenendpunkten nach der Fadenmitte zu verlagert. Schliesslich ist zu berücksichtigen, dass nicht nur weit voneinander entfernte, sondern auch in der Kette kurz aufeinander folgende Glieder wegen der Proportionalität der Energiebeiträge mit dem reziproken Abstand merklich zur gesamten elektrostatischen Energie beitragen werden.

### 3. Elektrostatische Energie als Funktion von $h$ ; verbesserte Näherung.

Wir beseitigen, wenigstens grossenteils, die eben festgestellten Mängel der ersten Abschätzung, indem wir die auf dem Faden befindlichen elektrischen Ladungen nicht mehr in den Fadenendpunkten lokalisiert, sondern über die sämtlichen Fadenelemente verteilt annehmen, etwa so, dass wir die auf jedem Fadenelement vorhandene Ladung an den Endpunkten des Fadenelementes lokalisiert denken. Den Abstand  $h$  zwischen den Fadenendpunkten benutzen wir weiterhin als Parameter für die Entknäuelung des Fadens und berechnen dementsprechend den an die Stelle von (10) tretenden Ausdruck für die infolge elektrischer Aufladung vorhandene elektro-

statische Energie  $U$  als Funktion von  $h$ , d. h. die mittlere elektrostatische Energie für diejenigen Fadenmoleküle, deren Endpunkte in einem Abstand  $h$  voneinander festgehalten werden, als Funktion von  $h$ .

Um diese Funktion zu finden, beachten wir, dass die Anzahl von elektrischen Elementarladungen, welche sich durchschnittlich auf jedem einzelnen der  $(N+1)$  im Faden vorhandenen Fadenelementendpunkte befindet, auf Grund von (7) gleich ist

$$n'_m = \frac{v}{N_m + 1} = \frac{\alpha Z_j}{N_m + 1} \quad (20)$$

Wir werden nun zeigen, dass wir den mittleren reziproken Abstand vom  $i$ -ten zum  $i+k$ -ten statistischen Fadenelement angeben können und damit, da sich auf jedem Fadenelementendpunkt  $n'_m$  Elementarladungen befinden, auch die potentielle Energie, die zwei in der Kette um  $k$  Einheiten auseinander liegende Fadenelemente im Mittel zur elektrischen Gesamtenergie beitragen. Die Gesamtenergie ist hieraus als Funktion von  $N_m$ ,  $A_m$  und  $h$  durch Summierung zu erhalten.

a) Abstand zweier um  $k$  Einheiten auseinander liegender statistischer Fadenelemente in einer Molekel, deren Endpunkte voneinander den Abstand  $h$  besitzen.

Wir fragen zuerst nach der Verteilungsfunktion  $W(r_{i,i+k}) dr_{i,i+k}$  für den Abstand  $r_{i,i+k}$  zwischen dem  $i$ -ten und dem  $i+k$ -ten Fadenelement in einer Molekel, deren Endpunkte voneinander den Abstand  $h$  besitzen. Wir werden später zeigen, dass diese Verteilungsfunktion nur von  $k$ , aber nicht von  $i$  abhängt, dass also beispielsweise die Verteilungsfunktion für den Abstand zwischen dem 5-ten und dem 30-ten dieselbe ist wie die zwischen dem 15-ten und dem 40-ten statistischen Fadenelement. Das Problem ist infolgedessen auch schon gelöst, wenn wir die Verteilungsfunktion für den Abstand  $r_{0k}$  zwischen dem Fadenanfangspunkt und dem  $k$ -ten statistischen Fadenelement angeben können.

Liegt nun der Fadenanfangspunkt im Nullpunkt des Koordinatensystems und der Fadenendpunkt auf der  $z$ -Achse bei  $z = h$ , so ist offenbar die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Endpunktkoordinaten des  $k$ -ten Fadenelements zwischen  $x$  und  $x + dx$ ,  $y$  und  $y + dy$ ,  $z$  und  $z + dz$  liegen, proportional dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten, dass a) der Endpunkt des aus  $k$  statistischen Fadenelementen bestehenden, vom Nullpunkt ausgehenden Linienzuges „von selbst“ in das genannte Volumenelement fällt und dass b) der Endpunkt des aus  $(N-k)$  Fadenelementen bestehenden, vom Fadenendpunkt ausgehenden Linienzuges ebenfalls „von selbst“ in dasselbe Volumenelement fällt.

Nun ist der Abstand des betrachteten Volumenelementes vom Koordinatennullpunkt gleich  $r_{0k} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ , der Abstand vom Fadenendpunkt dagegen gleich  $r_{ek} = \sqrt{x^2 + y^2 + (h - z)^2}$ . Infolgedessen ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die erste Bedingung erfüllt ist, gleich

$$W_1 = \left( \frac{3}{2 \pi k A_m} \right)^{3/2} e^{-\frac{3 r_{0k}^2 k}{2 k A_m^2}} dx dy dz = \left( \frac{3}{2 \pi k A_m} \right)^{3/2} e^{-\frac{3 (x^2 + y^2 + z^2)}{2 k A_m^2}} \quad (21)$$

und die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die zweite Bedingung erfüllt ist, gleich

$$W_2 = \left( \frac{3}{2 \pi/(N_m - k) A_m} \right)^{3/2} e^{-\frac{3 [x^2 + y^2 + (h - z)^2]}{2 (N_m - k) A_m^2}} dx dy dz \quad (21a)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass beide Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind, wird daher

$$W_k = \int_{\substack{x, x+dx \\ y, y+dy \\ z, z+dz}} dx dy dz = C_1 e^{-\frac{3 [x^2 + y^2 + z^2]}{2 k A_m^2}} e^{-\frac{3 [x^2 + y^2 + z^2 - 2 h z + h^2]}{2 (N_m - k) A_m^2}} dx dy dz \quad (22)$$

wobei die Proportionalitätskonstante  $C_1$  aus der Bedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} W_k dx dy dz = 1 \quad (22a)$$

zu bestimmen ist.

Wir hätten, um genauer zu sein, in (21) an Stelle des Exponenten  $3 r_{0k}^2 / 2 k A_m^2$  im Sinne von Gleichung (6) bis (6d) eine analog zu (6g) zu definierende Funktion  $\gamma(r_{0k})$  setzen können; analoge Verbesserungen wären bei Gleichung (21a) möglich. Da indessen die Funktion  $\gamma(h)$  (Gleichung 6e, g) in erster Näherung gleich  $3 h^2 / 2 N_m A_m^2$  ist und nur für grosse Werte von  $h$  merklich hiervon abweicht, ist auch (21) für nicht zu grosse Werte von  $r_{0k}$  eine gute Näherung; da ferner der Beitrag zur potentiellen Energie, der von den am 0-ten und  $k$ -ten statistischen Fadenelementen befindlichen elektrischen Ladungen herröhrt, umgekehrt proportional zu  $r_{0k}$  ist, so spielen Unrichtigkeiten der Verteilungsfunktion im Bereich grosser Werte von  $r_{0k}$  für unsere Abschätzung der mittleren elektrostatischen Energie praktisch keine Rolle. Es ist aus diesem Grunde die Näherung (21), (21a) für den beabsichtigten Zweck ausreichend.

Auf Grund von (22) und (22a) erhalten wir zur Bestimmung von  $C_1$  der Reihe nach

$$\begin{aligned} 1 &= C_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{3}{2 A_m^2} \frac{1}{k (N_m - k)} [(N_m - k) (x^2 + y^2 + z^2) + k (x^2 + y^2 + z^2 + h^2 - 2 h z)]} dx dy dz \\ &= C_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{3}{2 A_m^2} \frac{N_m}{k (N_m - k)} (x^2 + y^2)} dx dy \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{3}{2 A_m^2} \frac{N_m}{k (N_m - k)} \left( z - \frac{h k}{N_m} \right)^2} \\ &\quad \cdot e^{-\frac{3}{2 A_m^2} \frac{1}{k (N_m - k)} \left( k h^2 - \frac{h^2 k^2}{N_m} \right)} dz \\ &= C_1 \left[ \frac{\pi 2 A_m^2 k (N_m - k)}{3 N_m} \right]^{3/2} e^{-\frac{3 k h^2}{2 A_m^2 k (N_m - k)} \left( 1 - \frac{k}{N_m} \right)} \end{aligned} \quad (22b)$$

Indem wir den hieraus für  $C_1$  zu erhaltenden Wert in (22) einsetzen, wird

$$W_k = \left[ \frac{3 N_m}{2 \pi A_m^2 k (N_m - k)} \right]^{3/2} e^{-\frac{3}{2 A_m^2 k (N_m - k)} (x^2 N_m + y^2 N_m + z^2 N_m - 2 h k z + \frac{h^2 k^2}{N_m})} \cdot d x d y d z \quad (23)$$

Ist  $\vartheta$  der Winkel, den der Vektor  $r_{0k}$  mit der z-Achse einschliesst,  $\varphi$  der Winkel, den dessen Projektion auf die x—y-Ebene mit der x-Achse bildet, so gilt

$$\left. \begin{aligned} x^2 + y^2 + z^2 &= r_{0k}^2 \\ z &= r_{0k} \cos \vartheta \\ x &= r_{0k} \sin \vartheta \cos \varphi \\ y &= r_{0k} \sin \vartheta \sin \varphi \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

In den neuen Koordinaten ausgedrückt ist

$$W_k = \left[ \frac{3 N_m}{2 \pi A_m^2 k (N_m - k)} \right]^{3/2} e^{-\frac{3}{2 A_m^2 k (N_m - k)} [r_{0k}^2 N_m - 2 h k r_{0k} \cos \vartheta]} \cdot e^{-\frac{3 h^2 k}{2 A_m^2 N_m (N_m - k)}} \cdot r_{0k}^2 \sin \vartheta dr_{0k} d\varphi d\vartheta \quad (25)$$

Indem wir diesen Ausdruck über  $\varphi$  von 0 bis  $2\pi$  und über  $\vartheta$  von 0 bis  $\pi$  integrieren, erhalten wir die Gesamtwahrscheinlichkeit  $W(r_{0k}) dr_{0k}$  dafür, dass das k-te Fadenelement vom Molekül anfang einen zwischen  $r_{0k}$  und  $r_{0k} + dr_{0k}$  liegenden Abstand besitzt. Zwecks Ausführung der Integration hinsichtlich  $\vartheta$  setzen wir

$$\cos \vartheta = \zeta; d\zeta = -\sin \vartheta d\vartheta \quad (24a)$$

Es wird dann

$$W(r_{0k}) dr_{0k} = 2 \pi r_{0k}^2 \left[ \frac{3 N_m}{2 \pi A_m^2 k (N_m - k)} \right]^{3/2} e^{-\frac{3 r_{0k}^2 N_m}{2 A_m^2 k (N_m - k)}} e^{-\frac{3 h^2 k}{2 A_m^2 N_m (N_m - k)}} \int_{-1}^{+1} e^{-\frac{3 h r_{0k}}{A_m^2 (N_m - k)}} \zeta d\zeta dr_{0k} = \left[ \frac{3 N_m}{2 \pi A_m^2 k (N_m - k)} \right]^{3/2} e^{-\frac{3 h^2 k}{2 A_m^2 N_m (N_m - k)}} e^{-\frac{3 r_{0k}^2 N_m}{2 A_m^2 k (N_m - k)}} \frac{A_m^2 (N_m - k)}{3 h} 2 \pi r_{0k} \left[ e^{-\frac{3 h r_{0k}}{A_m^2 (N_m - k)}} - e^{-\frac{3 h r_{0k}}{A_m^2 (N_m - k)}} \right] dr_{0k}$$

oder auch

$$W(r_{0k}) dr_{0k} = \left[ \frac{3}{2 \pi A_m^2 (N_m - k)} \right]^{1/2} \left( \frac{N_m}{k} \right)^{3/2} \frac{r_{0k}}{h} \cdot \left[ e^{-\frac{3 N_m}{2 A_m^2 k (N_m - k)} \left( r_{0k} - \frac{h k}{N_m} \right)^2} - e^{-\frac{3 N_m}{2 A_m^2 k (N_m - k)} \left( r_{0k} + \frac{h k}{N_m} \right)^2} \right] dr_{0k} \quad (26)$$

Auf Grund der Verteilungsfunktion (26) lassen sich die Mittelwerte beliebiger von  $r_{0k}$  abhängiger Größen sogleich angeben. Es findet sich z. B.

$$\bar{r}_{0k}^2 = h^2 \left( \frac{k}{N_m} \right)^2 + A_m^2 \frac{N_m - k}{N_m} k \quad (27)$$

Man erkennt daraus beispielsweise, dass das Abstandsquadrat vom Fadenanfang zum k-ten statistischen Fadenelement für  $k = N_m$  mit dem Quadrat des (vorgegebenen) Abstands  $h$  übereinstimmt, während das Abstandsquadrat für  $k \ll N_m$ , also für Fadenelemente, die vom Fadenanfangspunkt nur um wenige Einheiten entfernt liegen, fast unabhängig von  $h$  ungefähr gleich  $k \cdot A_m^2$ , gleich dem Quadrat der Abmessung einer k-gliedrigen Kette ist.

Wir haben zu Beginn dieses Abschnittes die Feststellung vorweg genommen, dass die Wahrscheinlichkeitsfunktion  $W(r_{0k})$  für den Abstand zwischen dem Fadenanfangspunkt und dem Ende des k-ten statistischen Fadenelementes gleich der Wahrscheinlichkeitsfunktion  $W(r_{i,i+k})$  für den Abstand zwischen dem i-ten und dem  $i+k$ -ten Fadenelement sei. Um die Richtigkeit dieser Behauptung nachzuweisen, erinnern wir daran, dass nach *W. Kuhn* und *F. Grün*<sup>1)</sup> für eine Fadenmolekel, deren Anfangspunkt im Nullpunkt und deren Endpunkt auf der z-Achse bei  $z = h$  festgehalten wird, die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein herausgegriffenes statistisches Fadenelement mit der z-Achse einen Winkel, welcher zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  liegt, bildet, gleich ist

$$W(\vartheta) d\vartheta = \frac{\beta}{2 \sin \beta} e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta \quad (28)$$

wobei  $\beta$  die in Gleichung (6a) und (6c) definierte Funktion von  $h/N_m A_m$  bedeutet.

Nun ist es klar, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Abstandes  $r_{0k}$  zwischen dem Fadenanfang und dem k-ten Fadenelement durch die Länge und Orientierungsverteilung der k in diesem Fadenstück vorhandenen statistischen Fadenelemente bestimmt ist. Aus dem Gesagten folgt ferner, dass die Orientierungsverteilung nicht nur für die ersten k, sondern für alle im Faden vorhandenen statistischen Fadenelemente durch (28) gegeben ist, also beispielsweise auch für die zwischen dem i-ten und  $i+k$ -ten Kettengliede vorhandenen Fadenelemente. Daraus aber folgt sofort, dass  $W(r_{i,i+k})$  für alle k-gliedrigen Fadenteile identisch ist.

### b) Mittelwert des reziproken Abstandes.

Den Mittelwert des reziproken Abstandes zweier um k Einheiten in der Kette voneinander entfernter Fadenelemente finden wir auf Grund von (26):

<sup>1)</sup> Koll. Z. 101, 248 (1942).

$$\left( \frac{1}{r_{0k}} \right) = \left[ \frac{3}{2 \pi A_m^2 (N_m - k)} \right]^{1/2} \left( \frac{N_m}{k} \right)^{3/2} \frac{1}{h} \int_0^{\infty} \left[ e^{-a \left( r_{0k} - \frac{hk}{N_m} \right)^2} - e^{-a \left( r_{0k} + \frac{hk}{N_m} \right)^2} \right] dr_{0k} \quad (29)$$

wobei zur Abkürzung

$$\frac{3 N_m}{2 A_m^2 k (N_m - k)} = a \quad (29a)$$

gesetzt ist.

Zur Berechnung des ersten Summanden des in (29) rechts auftretenden Integrales setzen wir

$$a \left( r_{0k} - \frac{hk}{N_m} \right)^2 = w^2; \quad r_{0k} = \frac{w}{\sqrt{a}} + \frac{hk}{N_m}; \quad dr_{0k} = dw \frac{1}{\sqrt{a}}$$

Es wird dann

$$\int_0^{\infty} e^{-a \left( r_{0k} - \frac{hk}{N_m} \right)^2} dr_{0k} = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\frac{hk}{N_m} / \sqrt{a}}^{\infty} e^{-w^2} dw = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^{\infty} e^{-w^2} dw + \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^{\frac{hk}{N_m} / \sqrt{a}} e^{-w^2} dw \quad (29b)$$

Auf Grund einer ähnlichen Substitution wird

$$\int_0^{\infty} e^{-a \left( r_{0k} + \frac{hk}{N_m} \right)^2} dr_{0k} = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{\frac{hk}{N_m} / \sqrt{a}}^{\infty} e^{-v^2} dv = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^{\infty} e^{-v^2} dv - \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^{\frac{hk}{N_m} / \sqrt{a}} e^{-v^2} dv \quad (29c)$$

Indem wir dies in (29) einsetzen, wird

$$\left( \frac{1}{r_{0k}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{N_m}{k h} \int_0^{\frac{hk}{N_m} / \sqrt{a}} e^{-w^2} dw \quad (29d)$$

Für das in (29d) vorkommende Fehlerintegral setzen wir in üblicher Weise

$$\int_0^{\frac{hk}{N_m} / \sqrt{a}} e^{-w^2} dw = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Phi \left( \frac{hk}{N_m} / \sqrt{a} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Phi \left( \sqrt{\frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2}} \frac{k}{N_m - k} \right) \quad (29e)$$

so dass schliesslich wird

$$\left( \frac{1}{r_{0k}} \right) = \frac{N_m}{k h} \Phi \left( \sqrt{\frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2}} \frac{k}{N_m - k} \right) \quad (29f)$$

Da  $\Phi(\infty) = 1$  ist, erkennt man aus (29f), dass

$$\left( \frac{1}{r_{0k}} \right)$$

für  $k = N_m$ , so wie es sein muss, gleich  $1/h$  wird; für  $k = 1$  (Fall eines einzigen statistischen Fadenelementes) wird, da  $\Phi(x)$  für  $x \ll 1$  ungefähr gleich  $2x/\sqrt{\pi}$  wird:

$$\left( \frac{1}{r_{01}} \right) = \frac{N_m}{h} \Phi \left( \sqrt{\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} \frac{1}{N_m} \right) \cong \frac{N_m}{h} \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{h}{N_m A_m} = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{1}{A_m} = \frac{1,38}{A_m} \quad (29g)$$

anstatt  $1/A_m$ . Die Feststellung, dass  $(1/r_{0k})$  nach (29f, g) sogar für  $k = 1$  annähernd richtig bestimmt wird, ist nicht ganz selbstverständlich, weil wir für diese Berechnung beispielsweise die Gleichung (5) mit verwendet haben, und zwar so, als ob sie bis  $N_m = 1$  gültig wäre. In Wirklichkeit kann ja Gleichung (5) nur für den Fall grosser Werte von  $N_m$  richtig sein. Es wird sich weiter zeigen, dass der Wert von  $(1/r_{01})$  für den Fall von Molekülen mit grossem  $N_m$  nur für einen kleinen Teil der gesamten elektrostatischen Energie des polyvalenten Ions von Bedeutung ist, so dass die bei kleinen Werten von  $k$  auftretenden Unrichtigkeiten der Beträge von  $(1/r_{0k})$  für das Gesamtergebnis ohne Bedeutung sind.

### c) Mittelwert der Gesamtenergie in Abhängigkeit von $h$ .

Ist  $D$  die Dielektrizitätskonstante des Einbettungsmediums,  $\epsilon$  die elektrische Elementarladung,  $n'_m$  (Gleichung 20) die Anzahl der je an der Verbindungsstelle zweier statistischer Fadenelemente befindlichen Elementarladungen, so ist offenbar die mittlere potentielle Energie, herrührend von zwei bestimmten um  $k$  Einheiten voneinander entfernten statistischen Fadenelementen gleich

$$\bar{u}_{i,i+k} = \left( \frac{1}{r_{0k}} \right) \frac{n'_m \epsilon^2}{D} = \frac{N_m}{k} \frac{1}{h} \frac{n^2 \epsilon^2}{(N_m + 1)^2 D} \Phi \left( \sqrt{\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} \frac{k}{N_m - k} \right) \quad (30)$$

Nun gibt es offenbar in einer aus  $N_m$  statistischen Fadenelementen bestehenden Kette genau

$$N_m - k + 1 \quad (30a)$$

Paare von Elementendpunkten, welche durch  $k$  zwischenliegende Fadenelemente voneinander getrennt sind. Der von solchen Paaren herrührende Beitrag zur gesamten elektrostatischen Energie ist daher

$$(N_m - k + 1) \bar{u}_{i,i+k} = (N_m - k + 1) \left( \frac{1}{r_{0k}} \right) \frac{n'_m \epsilon^2}{D} \quad (30b)$$

Die gesamte, infolge der elektrostatischen Aufladung der Fadenteile im Mittel auftretende Energie wird hieraus für einen Faden, dessen Enden im Abstande  $h$  festgehalten sind, indem wir über  $k$  von 1 bis  $N_m$  summieren:

$$\bar{U} = \frac{n'_m \epsilon^2}{D} \sum_{k=1}^{N_m} (N_m - k + 1) \frac{N_m}{k h} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} \frac{k}{N_m - k}} e^{-w^2} dw \quad (31)$$

Wenn die Zahl  $N_m$  der im Faden vorkommenden statistischen Fadenelemente gross ist, können wir in (31) wie auch in (20)  $N_m + 1$  durch  $N_m$  ersetzen. Aus (31) wird dann

$$\bar{U} = \frac{\nu^2 e^2}{N_m^2 D} \frac{N_m}{h} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=1}^{N_m} \frac{N_m - k}{k} \int_0^{\sqrt{\frac{3h^2}{2N_m A_m^2} \frac{k}{N_m - k}}} e^{-w^2} dw \quad (31a)$$

Die einzelnen Glieder dieser Summe nehmen mit wachsendem  $k$  monoton ab, vom Werte  $\infty$  für  $k = 0$  zum Wert Null für  $k = N_m$ . Für grosse Werte von  $k$  dürfen wir die Summe ohne weiteres durch ein Integral über  $dk$  ersetzen. Dass dies auch für kleine Werte von  $k$ , selbst von  $k = 0$  an, zulässig ist, soll im folgenden gezeigt werden.

Ist  $\mu$  eine ganze Zahl, welche viel kleiner als  $N_m$  ist, und berücksichtigt man, dass für kleine Werte von  $x$  gilt

$$\int_0^x e^{-x^2} dx = x \quad (31b)$$

so sieht man, dass die Summe der  $\mu$  ersten Glieder der in (31a) rechts stehenden Summe gleich ist.

$$\sum_{k=1}^{\mu} \frac{N_m - k}{k} \int_0^{\sqrt{\frac{3h^2}{2N_m A_m^2} \frac{k}{N_m - k}}} e^{-w^2} dw = \sum_{k=1}^{\mu} \sqrt{\frac{N_m - k}{k}} \sqrt{\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} \\ \simeq \sqrt{\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} \cdot \sqrt{N_m} \sum_{k=1}^{\mu} \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (31c)$$

Da die Summe (31c) nur ein kleiner Teil der gesamten in (31a) enthaltenen Summe ist und da das erste Glied der Summe (31c), also das Glied mit  $k = 1$  wiederum nur einen kleinen Teil der Summe (31c) darstellt, so ist der Nachweis für die am Ende des Abschnittes b angegebene Bemerkung erbracht, dass die gesamte elektrische Energie des Fadens nur zu einem ganz kleinen Teil von den Summanden herrührt, welche den Faktor  $1/r_{01}$  tragen.

Die Tatsache, dass der Teil der Energie, der von an benachbarten Fadenelementen befindlichen Ladungen herrührt, nur einen kleinen Bruchteil der gesamten elektrischen Energie darstellt, ist auch noch deswegen wichtig, weil die Gesamtenergie zufolge dieser Tatsache praktisch genommen ebenfalls nicht von der besonderen Art und Weise abhängt, wie wir uns die auf einem statistischen Fadenelement befindliche Ladung über das Fadenelement verteilt vorstellen. Für die vorliegende Be trachtung hatten wir die Annahme gemacht, dass die Ladung je

an der Verbindungsstelle der aufeinander folgenden Fadenelemente lokalisiert sei. Wir sehen jetzt, dass solche speziellen Annahmen keinen Einfluss auf das Gesamtergebnis haben.

Für die weitere Auswertung von (31a) betrachten wir neben der Summe (31c) das entsprechende von  $k = 0$  bis  $\mu$  sich erstreckende Integral

$$\int_{k=0}^{\mu} \frac{N_m - k}{k} \int_{w=0}^{\sqrt{\frac{3h^2}{2N_m A_m^2} - \frac{k}{N_m - k}}} e^{-w^2} dw dk$$

welches unter Berücksichtigung von (31b) gleich ist

$$\int_{k=0}^{\mu} \sqrt{\frac{N_m - k}{k}} \sqrt{\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} dk \simeq \int_{k=0}^{\mu} \frac{dk}{\sqrt{k}} \sqrt{\frac{3h^2}{2A_m^2}} = 2\sqrt{\mu} \sqrt{\frac{3h^2}{2A_m^2}} \quad (31d)$$

Nun zeigt es sich, dass die in (31c) vorkommende Summe

$$\sum_{k=1}^{\mu} \frac{1}{\sqrt{k}}$$

mit dem in (31d) auftretenden Faktor  $2\sqrt{\mu}$  nahezu übereinstimmt. Die Differenz

$$2\sqrt{\mu} - \sum_{k=1}^{\mu} \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (31e)$$

ist für  $\mu = 1$  gleich 1,0 und wird im Grenzfall grosser Werte von  $\mu$  (z. B. für  $\mu \geq 10$ ) gleich 1,30. Das Integral (31d) ist also etwas grösser als die Summe (31c), und die Differenz zwischen (31d) und (31c) ist ungefähr gleich dem Betrage des ersten Gliedes von (31c). Nun haben wir soeben gesehen, dass der Betrag des ersten Summanden von (31c) gegenüber der entsprechenden Gesamtsumme in (31a) praktisch vernachlässigbar ist. Infolgedessen können wir an Stelle der Teilsomme (31c) und damit auch an Stelle der Gesamtsumme (31a) das entsprechende über  $k$  zu nehmende Integral setzen, also:

$$\bar{U} = \frac{\nu^2 \epsilon^2}{N_m D h} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{N_m} \frac{N_m - k}{k} \int_0^{\sqrt{\frac{3h^2}{2N_m A_m^2} - \frac{k}{N_m - k}}} e^{-w^2} dw dk \quad (31f)$$

Setzen wir

$$\frac{3h^2}{2N_m A_m^2} = g^2 \quad (31g)$$

und

$$g^2 \cdot \frac{k}{N_m - k} = t^2; \quad k = \frac{t^2 N_m}{g^2 + t^2}; \quad dk = \frac{2t N_m g^2 dt}{(g^2 + t^2)^2} \quad (31h)$$

so wird, da für  $k = 0$  auch  $t = 0$ , für  $k = N_m$  dagegen  $t = \infty$  wird:

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \frac{\nu^2 \epsilon^2}{N_m D h} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} g^4 t^{-2} \frac{2 t N_m}{(g^2 + t^2)^2} \int_0^t e^{-w^2} dw dt \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D h} g^4 \int_0^{\infty} \frac{1}{t(t^2 + g^2)^2} \int_0^t e^{-w^2} dw dt \quad (32)\end{aligned}$$

Es lässt sich dies auf Grund einer geometrischen Betrachtung umformen in

$$\bar{U} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D h} g^4 \int_0^{\infty} \left[ e^{-w^2} \int_w^{\infty} \frac{dt}{t(t^2 + g^2)} \right] \quad (32a)$$

aus welcher man anschliessend durch Ausführung des Integrals hinsichtlich  $t$  erhält:

$$\bar{U} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D h} \int_0^{\infty} e^{-w^2} \left( \ln \frac{g^2 + w^2}{w^2} - \frac{g^2}{g^2 + w^2} \right) dw \quad (32b)$$

Im Grenzfalle kleiner Werte von  $g$  (bzw.  $h$ ) geht dieser Ausdruck über in

$$\bar{U}_{h=0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D h} g \frac{\pi}{2} = \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D \sqrt{N_m A_m^2}} \sqrt{\frac{3 \pi}{2}} \quad (32c)$$

An Stelle von (32b) schreiben wir daher

$$\begin{aligned}\bar{U}(h) &= \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D \sqrt{N_m A_m^2}} \sqrt{\frac{3 \pi}{2}} \int_0^{\infty} e^{-w^2} \left( \ln \frac{g^2 + w^2}{w^2} - \frac{g^2}{g^2 + w^2} \right) dw \cdot \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{N_m A_m^2}{h^2 \cdot 3}} \\ &= \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D \sqrt{N_m A_m^2}} \sqrt{\frac{3 \pi}{2}} \cdot f\left(\sqrt{\frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2}}\right) = U_{h=0} \cdot f(g) \quad (32d)\end{aligned}$$

wo

$$f\left(\sqrt{\frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2}}\right) = f(g) = \frac{2}{\pi g} \int_0^{\infty} e^{-w^2} \left[ \ln \frac{g^2 + w^2}{w^2} - \frac{g^2}{g^2 + w^2} \right] dw = \frac{\bar{U}(h)}{D \sqrt{N_m A_m^2} \sqrt{\frac{2}{3 \pi}}} \quad (33)$$

für  $h = 0$  gleich 1 wird. Wegen (31g) ist  $f(g)$  ausschliesslich eine Funktion des Argumentes  $h/\sqrt{N_m A_m^2}$ , also eine Funktion des Abstandes  $h$ , gemessen an dem am ungeladenen Faden auftretenden  $h_{10}$ -Werte (Gleichung 18).

In Fig. 1, Kurve 1, ist der Verlauf von  $U(h)/U_{h=0}$  als Funktion von  $h/\sqrt{N_m A_m^2}$  auf Grund einer numerischen Auswertung des Integrals in Gleichung (33) wiedergegeben. Die Kurve zeigt, wie die elektrostatische Energie des gekrümmten, aber in bezug auf  $h$  fest-

gelegten Fadens bei gegebener Zahl  $\nu$  der auf dem Faden befindlichen elektrostatischen Ladungen mit wachsendem Wert von  $h$  abnimmt.

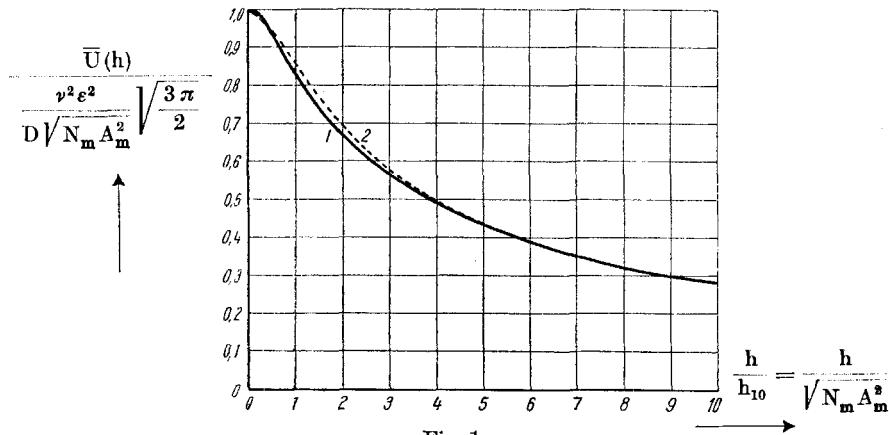


Fig. 1.

Elektrostatische Energie  $U(h)$  eines Fadens, der  $\nu$  elektrische Elementarladungen trägt und dessen Enden in einem Abstande  $h$  voneinander festgehalten werden, in Abhängigkeit vom Betrage von  $h$ . Die elektrostatische Energie ist am grössten für  $h = 0$  und besitzt dort den Grenzwert

$$U_{h=0} = \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D \sqrt{N_m A_m^2}} \sqrt{\frac{3\pi}{2}}.$$

Für  $h > 0$  ist  $U(h)$  proportional  $U_{h=0}$  mit einem Proportionalitätsfaktor, welcher kleiner als 1 ist und welcher nur von

$$\frac{h}{h_{10}} = \frac{h}{\sqrt{N_m A_m^2}},$$

jedoch nicht von weiteren Molekülparametern, insbesondere nicht mehr von der Zahl der Ladungen  $\nu$  abhängt. In Kurve 1 (ausgezogen) ist dieser Faktor

$$\left[ \text{also } U(h) = \frac{D \sqrt{N_m A_m^2}}{\nu^2 \epsilon^2} \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \right]$$

als Ordinate gegen  $h/h_{10}$  als Abszisse gemäss Gleichung (33) aufgetragen. Kurve 2: Daselbe unter Zugrundelegung von Näherung (34).

Durch Betrachtung von Grenzfällen kann man an Stelle der etwas mühsam auszuwertenden Beziehung (33) Näherungen erhalten. Man erhält beispielsweise

$$\bar{U}(h) = \frac{D \sqrt{N_m A_m^2}}{\nu^2 \epsilon^2} \sqrt{\frac{2}{3\pi}} = f(g) = \frac{2}{\pi} \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{2} \ln(1+g^2) + \operatorname{arctg} \frac{1}{g} \right] \quad (\text{Näherung}) \quad (34)$$

Die Abhängigkeit des Quotienten

$$\frac{U(h)}{\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D \sqrt{N_m A_m^2}} \sqrt{\frac{3\pi}{2}}}$$

von  $h/\sqrt{N_m A_m^2}$  ist in Kurve 2 der Fig. 1 unter Zugrundelegung dieser Näherung dargestellt. Der Vergleich mit Kurve 1 zeigt, dass (34) tatsächlich eine gute Näherung der Beziehung (33) darstellt.

Beim Übergang zu grossen Werten von  $g$  [oder grossen Werten von  $h$  gemäss (31g)] erhält man aus (34):

$$f(g) = \frac{2}{\sqrt{\pi g}} \ln g \quad (\text{Näherung}) \quad (35)$$

und damit durch Einsetzen von  $g$  aus (31g) und unter Berücksichtigung von (32c und d):

$$\bar{U}(h) = \frac{\nu^2 \epsilon^2}{2 Dh} \ln \frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2} \quad (\text{für grosse Werte von } h) \quad (36)$$

Der Vergleich mit der rohen Näherung (10) zeigt, dass die elektrostatische Energie des geladenen Fadens im Falle grosser Werte von  $h$  (bzw. grosser Werte von  $h^2/N_m A_m^2$ ) gemäss (36) nicht wie  $1/h$ , sondern wie  $(\ln h)/h$  absinkt und dass auch der Zahlenfaktor von (36) grösser als der entsprechende Faktor in Gleichung (10) ist. Der Unterschied ist auf Grund der qualitativen, im Anschluss an Gleichung (10) angegebenen Betrachtungen verständlich.

In dem Umstände, dass  $U(h)$  nach Fig. 1 und Gleichung (33) bis (36) mit wachsendem  $h$  abnimmt, kommt die durch die Aufladung herbeigeführte Tendenz zur Entknäuelung zum Ausdruck.

$$-\frac{\partial U}{\partial h} = R_e \quad (36a)$$

ist die Kraft, welche wir uns an den Fadenenden angreifend, im Sinne einer Entknäuelung wirkend, denken müssen. Dieses Bild ist im vorliegenden Falle idealisiert, indem wir ja bei der Bestimmung von  $U(h)$  die elektrischen Ladungen über den ganzen Faden verteilt angenommen haben.

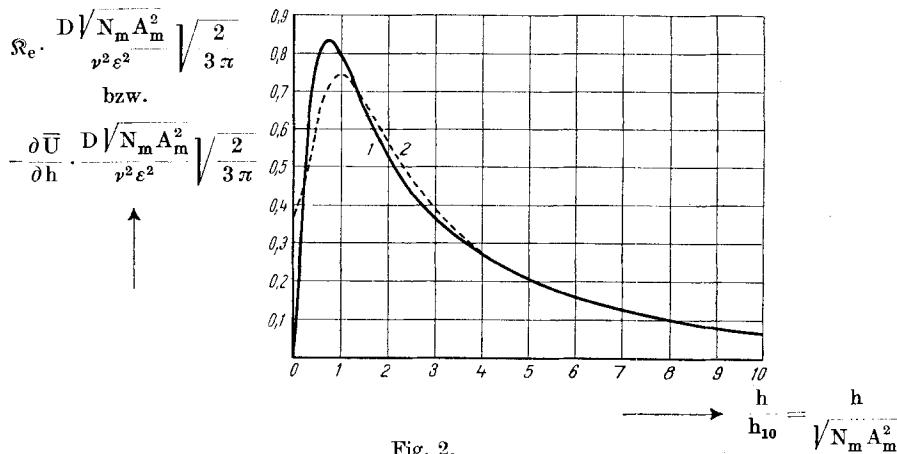
In Fig. 2 ist die „Kraft“ (36) als Funktion von

$$\frac{h}{\sqrt{N_m A_m^2}}$$

dargestellt, und zwar in Kurve 1 (ausgezogen) unter Zugrundelegung der genauen Funktion (33) bzw. Kurve 1 von Fig. 1; in Kurve 2 (gestrichelt) unter Zugrundelegung der Näherung (34) bzw. Kurve 2 von Fig. 1.

Es ist wahrscheinlich, dass (33) bis (36) die tatsächliche Energie elektrisch geladener Fadenmoleküle in sehr verdünnter Lösung recht gut wiedergeben und dass daher diese Beziehungen für die Berechnung der Verteilungsfunktion für  $h$  in solchen Lösungen (nächster Abschnitt) gut brauchbar sind. Der implizite bei der Berechnung von  $U(h)$  mitbenutzte Ansatz (28) entspricht zwar dem Bilde, dass im Faden eine überall gleich grosse, in Richtung des Vektors  $h$  wirkende Spannung vorhanden sei, ein Bild, das für die elektrisch entknäuelte

Molekel nicht genau, aber für grosse Teile des Fadens, insbesondere für die Fadenmitte, annähernd zutrifft. Die besprochene Zugrundeliegung eines für alle Fadenteile gemeinsamen  $\beta$ -Wertes gemäss Gleichung (28) ist gleichbedeutend mit einer Mittelwertbildung über die in Richtung des Vektors  $h$  wirkende Entknäuelungstendenz.



als Ordinate in Abhängigkeit von  $h/\sqrt{N_m A_m^2}$  (Abszisse).  $\mathfrak{R}_e$  ist die verallgemeinerte, von der elektrostatischen Aufladung herrührende, in Richtung des Vektors  $h$  wirkende, den Faden entknäuelnde Kraft.

Ein weiterer Punkt, in welchem das verwendete Bild (Ansatz 28) die wirklichen Verhältnisse ungenau wiedergibt, ist die am geladenen Molekelfaden infolge elektrostatischer Wirkung senkrecht zum Vektor  $h$  erfolgende Ausweitung. Hierzu ist zu bemerken, dass, sobald  $h$  beträchtlich wird, die senkrecht zu  $h$  erfolgende Ausweitung unbedeutend wird. Ferner ist zu sagen, dass erstens der aus (33) bzw. (36) berechnete Differentialquotient  $-\partial U/\partial h$  (Gleichung 36a) die verallgemeinerte tatsächlich in Richtung des Vektors  $h$  wirkende entknäuelnde elektrische Kraft darstellt und dass zweitens die für das statistische Zusammenziehungsbestreben massgebenden Funktionen (5) bzw. (6) die apriori-Wahrscheinlichkeiten einer in Richtung des Vektors  $h$  mehr oder weniger entknäuelten, in bezug auf die Querausdehnungen ebenfalls nicht ausgeweiteten Molekel darstellen. Es wird also sowohl für die Kontraktions-tendenz der Molekel, wie für die elektrische Dilatations-tendenz in den benutzten Ansätzen in konsequenter Weise die in Richtung des Vektors  $h$  wirkende Komponente in Rechnung gestellt.

#### 4. Verteilungsfunktion für $h$ im elektrisch geladenen Molekelfaden.

Die Verteilungsfunktion für  $h$  im elektrisch geladenen Molekelfaden erhalten wir, indem wir den Ausdruck für die Energie (32d) unter Benutzung von (33) oder (36) an Stelle des Ausdrucks (10) in (12) bzw. (13) einsetzen.

Wir erhalten also analog zu (12)

$$W(h) dh = B' e^{-\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} e^{-\frac{\nu^2 \epsilon^2}{DkT \sqrt{N_m A_m^2}}} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} f(g) h^2 dh \quad (37)$$

und analog zu (13);

$$W(h) dh = B e^{-N_m \left[ \ln \frac{\beta}{\sin \beta} + \beta \mathcal{L}(\beta) \right]} e^{-\frac{\nu^2 \epsilon^2}{DkT \sqrt{N_m A_m^2}}} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} f(g) h^2 dh \quad (38)$$

Hierin ist  $f(g)$  aus (33) bzw. aus (34) oder (35) zu entnehmen und  $g$  gemäss (31g) durch  $h$  zu ersetzen, und es sind die Konstanten  $B'$  bzw.  $B$  aus der Normierungsbedingung  $\int_0^\infty W(h) dh = 1$  zu bestimmen. Für den ungeladenen Faden (für  $\nu = 0$ ) gehen (37) und (38) in die Verteilungsfunktion (12) und (13) über.

Der Verlauf der Funktion  $W(h)$  gemäss Gleichung (38) ist für einen konkreten Fall [ $A_m = 10^{-7}$  cm,  $N_m = 100$ ] für verschiedene Werte von  $\nu$  in Fig. 3 wiedergegeben. Man erkennt, wie bei wachsender Zahl der auf dem Faden vorhandenen Ladungen die kleinen  $h$ -Werte seltener werden und wie sich der Punkt, für den  $W(h)$  ein Maximum wird, immer weiter nach grossen  $h$ -Werten verlagert.

Die Überlegenheit der genaueren Gleichung (38) äussert sich darin, dass der Verlagerung des Maximums nach grossen  $h$ -Werten dadurch eine Grenze gesetzt ist, dass  $\beta$  (Gleichung 6c) für  $h = N_m A_m$  gleich  $\infty$  wird und dass damit die Funktion  $W(h)$  gemäss 38 für  $h \geq A_m N_m$  unter allen Umständen verschwindet; es heisst dies, dass der Abstand der Fadenendpunkte nach (38) auch bei noch so starker elektrischer Aufladung nicht grösser als die Länge des völlig ausgestreckten Fadens werden kann.

Bei Benutzung von (37) würde das Maximum von  $W(h)$ , wenn die Zahl der Ladungen  $\nu$  genügend gross gemacht wird, bei  $h$ -Werten liegen, welche durchaus grösser als die Länge des gestreckten Fadens werden können. Es bleibt nämlich die genäherte Verteilungsfunktion (5), welche in den ersten Faktor von (37) eingeht, für  $h > N_m A_m$  (im Gegensatz zu 6) endlich. Es folgt aus dieser Gegenüberstellung, dass die Näherung (37) dann unbrauchbar wird und durch (38) ersetzt werden muss, wenn durch die elektrische Aufladung eine praktisch völlige Entknäuelung des Fadens herbeigeführt wird. Solange und nur solange als das Maxi-

rum von  $W(h)$  bei  $h$ -Werten liegt, welche kleiner als ungefähr  $1/3 N_m A_m$  sind, kann die Funktion (38) durch die einfache Näherung (37) ersetzt werden.

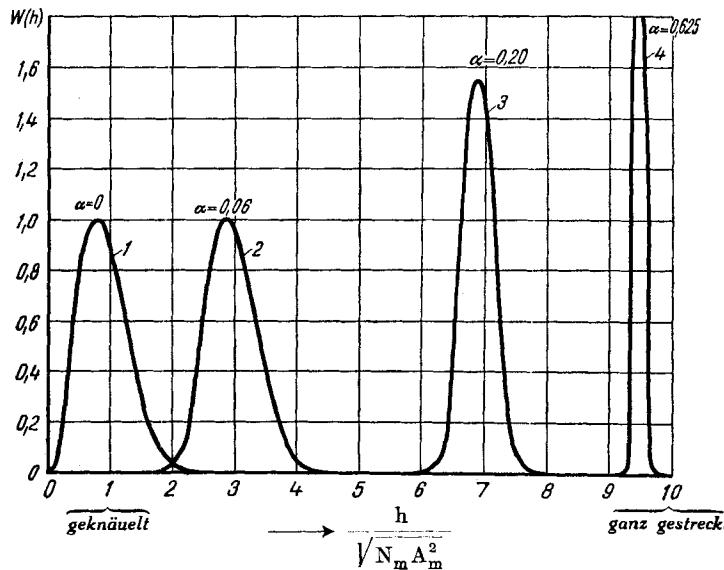


Fig. 3.

Verteilungsfunktion (berechnet) für Polymethacrylsäure vom Polymerisationsgrad  $Z = 400$ ,  $N_m = 100$ ,  $A_m = 10^{-7}$  cm in Wasser.  $W(h)$  als Ordinate gegen  $h/\sqrt{N_m A_m^2}$  als Abszisse für verschiedene Ionisationsgrade  $\alpha$  des Molekelfadens. Wiedergabe gemäss Gleichung (38). Für den völlig gestreckten Faden wäre  $h = L = N_m A_m$ , bzw. in unserm Beispiel  $h/\sqrt{N_m A_m^2} = \sqrt{N_m} = 10$ .

Kurve 1: ungeladene Moleköl;  $\alpha = 0$ ;  $\nu = 0$ ;  $\frac{U_{h=0}}{kT} = \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D \sqrt{N_m A_m^2}} \frac{1}{kT} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} = 0$ .

Kurve 2: geladene Moleköl;  $\alpha = 0,063$ ;  $\nu = 25$ ;  $\frac{U_{h=0}}{kT} = 100$ .

Kurve 3: geladene Moleköl;  $\alpha = 0,20$ ;  $\nu = 80$ ;  $\frac{U_{h=0}}{kT} = 1000$ .

Kurve 4: geladene Moleköl;  $\alpha = 0,625$ ;  $\nu = 250$ ;  $\frac{U_{h=0}}{kT} = 10000$ .

Man erkennt, dass die Lage des Maximums der Funktion  $W(h)$  stark vom Ionisationsgrade abhängt; das Maximum ist in unserm Beispiel erreicht:

bei $\alpha = 0$	wenn $h = 8\%$	der Länge des gestreckten Fadens ist
bei $\alpha = 0,0625$ ,	wenn $h = 28,5\%$	" " "
bei $\alpha = 0,20$ ,	wenn $h = 69\%$	" " "
bei $\alpha = 0,625$ ,	wenn $h = 95\%$	" " "

Wenn  $W(h)$  nach (37) und (38) bekannt ist, können wir auch, was für die praktischen Eigenschaften der Lösungen wichtig ist, den Mittelwert von  $h$  oder den Mittelwert  $\bar{h}^2$  des Quadrates des Abstandes

zwischen Fadenanfangs- und Endpunkt erhalten; wir brauchen nur die Funktion  $W(h)$  aus (37) und (38) in (14) einzusetzen. Wir wollen dieses Mittelwertsquadrat mit  $\bar{h}_e^2$  bezeichnen. Wir vergleichen es mit dem Mittelwertsquadrat  $h_{10}^2$  im nicht elektrisch geladenen Faden (Gleichung 18).  $\sqrt{h_e^2/h_{10}^2}$  ist (analog zu 17b, jetzt aber unter Zugrundelegung der genaueren Abschätzung der elektrostatischen Energie) der Faktor, um den der Abstand zwischen Fadenanfangs- und Endpunkt durch die Wirkung der elektrischen Ladungen vergrössert wird. Das Quadrat dieses Entknäuelungsfaktors, also  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  ist in Fig. 4 und 5 als Ordinate gegen  $U_{h=0}/kT$ , also gegen

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D \sqrt{N_m A_m^2}} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{1}{kT}$$

als Abszisse aufgetragen.

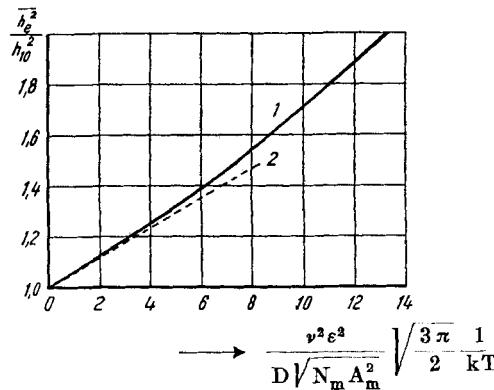


Fig. 4.

$\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  (Quadrat des Entknäuelungsfaktors) in Abhängigkeit von

$$\frac{U_{h=0}}{kT} = \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D kT \sqrt{N_m A_m^2}} \sqrt{\frac{3\pi}{2}}$$

Kurve 1: genauer Wert; numerisch berechnet durch Einsetzen von (37) in (14). Gültig für

$$\sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D kT \sqrt{N_m A_m^2}} \leq \frac{N_m}{4}.$$

Bei schwacher Entknäuelung (im Bereich

$$\sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D kT \sqrt{N_m A_m^2}} \leq 4 \quad \left. \right)$$

nimmt  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  annähernd linear mit

$$\sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D kT \sqrt{N_m A_m^2}}$$

zu. In diesem Bereich gilt Kurve 2 [Näherung (39)].

Für kleine Werte von  $\nu$ , oder für gegebenes  $\nu$  und sehr grosse Werte von  $N_m$ , d. h. für schwache Entknäuelung, sind die aus (37) und (38) zu erhaltenden Werte von  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  identisch, was auf Grund

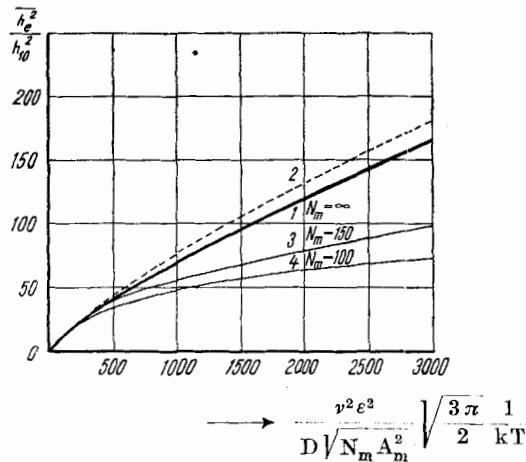


Fig. 5.

Dasselbe wie Fig. 4 für grösseren Wertebereich der Parameter

$$\frac{\bar{h}_e^2}{h_{10}^2} \text{ und } \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D kT \sqrt{N_m A_m^2}}.$$

Kurve 1: genauer Wert, numerisch berechnet durch Einsetzen von (37) in (14); gültig für

$$\sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D kT \sqrt{N_m A_m^2}} \leq \frac{N_m}{4}.$$

Kurve 2: berechnet auf Grund der Näherung (39b).

Kurve 3: genauer Wert für  $N_m = 150$ ; numerisch berechnet durch Einsetzen von (38) in (14). Für grosse Werte von

$$\sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D kT \sqrt{N_m A_m^2}}$$

strebt  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  dem Grenzwert  $N_m A_m^2/N_m A_m^2 = N_m$ , in dieser Kurve also dem Grenzwert 150, zu.

Kurve 4: genauer Wert für  $N_m = 100$ ; für sehr grosse Werte von

$$\sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D kT \sqrt{N_m A_m^2}}$$

strebt  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$ , ähnlich wie bei Kurve 3, dem Grenzwert  $N_m$ , in vorliegender Kurve dem Grenzwert 100, zu.

der im Anschluss an (37) und (38) gegebenen Diskussion verständlich ist. Für starke Entknäuelung muss unter allen Umständen der Ausdruck (38) der Berechnung von  $\bar{h}_e^2$  zugrunde gelegt werden.

Es zeigt sich, dass das Quadrat des Entknäuelungsfaktors  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  für schwache Entknäuelung [Gültigkeitsbereich von Gleichung 37] ausschliesslich eine Funktion des Argumentes

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T \sqrt{N_m A_m^2}}$$

ist. (Fig. 4 Kurve 1 und Fig. 5 Kurve 1.) Es heisst dies, dass in diesem Bereich die relative Entknäuelung für Fäden, bei welchen  $N_m$  (Zahl der statistischen Fadenelemente) und  $\nu$  (Zahl der auf dem Faden befindlichen Ladungen) beliebig verschieden ist, dann dieselbe ist, wenn  $\nu^2/N_m$  übereinstimmt. Aus Fig. 4 Kurve 1 erkennt man ferner, dass  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  im Gültigkeitsbereich von Näherung (37) [schwache Entknäuelung] nahezu linear mit

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T \sqrt{N_m A_m^2}}$$

ansteigt. Für

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T \sqrt{N_m A_m^2}} \sqrt{\frac{3 \pi}{2}} \leq 4$$

gilt recht genau:

$$\frac{\bar{h}_e^2}{h_{10}^2} = 1 + 0,057 \cdot \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T} \sqrt{\frac{3 \pi}{2 N_m A_m^2}} \quad \left[ \text{für } \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T} \sqrt{\frac{3 \pi}{2 N_m A_m^2}} \leq 4 \right] \quad (39)$$

(Fig. 4, Kurve 2.)

Wenn

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T} \sqrt{\frac{3 \pi}{2 N_m A_m^2}}$$

über diesen Wert hinaus anwächst, nimmt  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  zuerst etwas rascher, später aber wieder langsamer als gemäss (39) zu. Im Bereich

$$10 < \frac{\nu^2 \epsilon^2 \sqrt{3 \pi}}{D k T \sqrt{2 N_m A_m^2}} < 70$$

gilt z. B.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\bar{h}_e^2}{h_{10}^2} &= 1 + 0,087 \frac{U_{h=0}}{k T} = 1 + 0,19 \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T \sqrt{N_m A_m^2}} \\ \text{bzw.} \quad \frac{\bar{h}_e^2}{h_{10}^2} &= 1 + 0,19 \frac{\alpha^2 Z^{3/2} j^2 \epsilon^2 \sqrt{s_m}}{D k T A_m} \end{aligned} \right\} \text{für } 10 < \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T} \sqrt{\frac{3 \pi}{2 N_m A_m^2}} < 70 \quad (39a)$$

Ausserdem gilt für den Bereich

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T} \sqrt{\frac{3 \pi}{2 N_m A_m^2}} \geq 50$$

[immer unter Voraussetzung der Gültigkeit der Näherung (37); genügend schwache Entknäuelung, bzw. genügend grosser Wert von  $N_m$ ] die Näherung:

$$\frac{\overline{h_e^2}}{h_{10}^2} - \frac{1}{\overline{h_e^2}} = \frac{1}{6,52} \frac{U_{h=0}}{kT} \quad \left[ \text{für } \frac{\nu^2 \epsilon^2}{D kT} \sqrt{\frac{3 \pi}{2 N_m A_m^2}} \geq 50 \text{ und } \frac{\overline{h_e^2}}{h_{10}^2} \leq \frac{N_m}{4} \right] \quad (39b)$$

Die Näherung (39b) ist als Kurve 2 (gestrichelt) in Fig. 5 eingetragen.

Es ist einzusehen, dass, insbesondere bei grossen Werten von  $\overline{h_e^2}$  [grossen Werten von

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D kT \sqrt{N_m A_m^2}} \quad ]$$

der Mittelwert  $\overline{h_e^2}$  nahezu mit den  $h$ -Werten, für welche die Funktion  $W(h)$  [Gleichung 37 bzw. 38] ein Maximum besitzt, übereinstimmt. [Siehe die Kurven Fig. 3.] Dem entspricht es, dass auch bei der Berechnung von  $\overline{h_e^2}/h_{10}^2$ , ähnlich wie bei der Berechnung von  $W(h)$  in Fig. 3, im Falle starker Entknäuelung die Funktion (38) an Stelle von (37) bei der Auswertung gemäss (14) eingesetzt werden muss. Nur bei Verwendung von (38) ist es gewährleistet, dass  $\sqrt{\overline{h_e^2}}$  auch bei starker elektrischer Aufladung nicht grösser als die Länge  $N_m A_m$  des gestreckten Fadens werden kann. Die auf Grund von (37) und (38) berechneten Mittelwerte  $\overline{h_e^2}$  stimmen praktisch genommen nur solange überein, als

$$\frac{\overline{h_e^2}}{N_m A_m^2} = \frac{\overline{h_e^2}}{L^2} \leq \frac{1}{4} \quad \text{oder} \quad \sqrt{\overline{h_e^2}} \leq \frac{L}{2} \quad [\text{obere Grenze der Verwendbarkeit von (37)}] \quad (40)$$

ist, also solange der mittlere Abstand in der elektrisch geladenen Molekkel mindestens 2 mal kleiner als die Länge  $L$  des gestreckten Fadens ist.

Wegen (4) und (18) kann die Bedingung (40) für die Zulässigkeit der Ersetzung von (38) durch (37) auch geschrieben werden:

$$\frac{\overline{h_e^2}}{h_{10}^2} \leq \frac{N_m}{4} \quad [\text{obere Grenze für die Verwendbarkeit von (37)}] \quad (40a)$$

und der Reihe nach, unter Verwendung der Gleichung (39a) für diese Abschätzung und Berücksichtigung von (32c), (7) und (3a)

$$\frac{U_{h=0}}{kT} \leq \frac{N_m}{4} \cdot \frac{1}{0,087} = \frac{N_m}{0,35} = 3 N_m \quad \text{bzw.} \quad (40b)$$

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D kT} \sqrt{\frac{3 \pi}{2 N_m A_m^2}} \leq 3 N_m; \quad \nu^2 \leq \sqrt{\frac{6}{\pi} \frac{D kT N_m^{3/2} A_m}{\epsilon^2}} \quad \text{bzw.} \quad (40c)$$

$$\alpha^2 Z^2 j^2 \leq \sqrt{\frac{6}{\pi} \frac{D kT Z^{3/2} s_m^{-3/2} A_m}{\epsilon^2}}; \quad \alpha^2 \leq \sqrt{\frac{6}{\pi} \frac{D kT b}{\epsilon^2 Z^{1/2} j^2 / s_n}} \quad \text{bzw.} \quad (40d)$$

obere Grenze für die  
Verwendbarkeit von  
(37)]

Wir entnehmen aus (40c), dass die Zahl  $\nu$  der Ladungen, welche sich auf dem Faden befinden können, ohne dass  $h_e > L/2$  wird, mit wachsendem  $N_m$  bzw.  $Z$  zunimmt; (40d) dagegen besagt, dass der Ionisationsgrad  $\alpha$ , bei welchem die Grenze  $h_e = L/2$  erreicht wird, umso tiefer liegt, je grösser der Polymerisationsgrad  $Z$  ist. Beim Vergleich von Polymerhomologen mit niedrigem und hohem Polymerisationsgrade werden also die Homologen mit hohem Polymerisationsgrad bei relativ kleinen Werten von  $\alpha$ , aber bei insgesamt grösserer Gesamtladung  $\nu$ , völlig gestreckt.

Wenn die in den Gleichungen (40) bis (40d) gekennzeichnete Grenze überschritten wird, muss für die Berechnung von  $\bar{h}_e^2$  anstatt (37) die bessere Näherung (38) verwendet werden. In diesem Falle wird  $\bar{h}_e^2$ , auch wenn

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T \sqrt{N_m A_m^2}}$$

beliebig grosse Werte annimmt, höchstens gleich  $N_m^2 A_m^2 = L^2 = N_m h_{10}^2$ . Daraus folgt, dass oberhalb der durch (40) gegebenen Grenze  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  nicht mehr ausschliesslich eine Funktion von

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T \sqrt{N_m A_m^2}}$$

ist, sondern dass dort  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  ausserdem von  $N_m$  abhängt, indem es für

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T \sqrt{N_m A_m^2}} = \infty$$

geradezu gleich  $N_m$  wird.

Für die Werte  $N_m = 150$  und  $N_m = 100$  ist der Verlauf von  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  in Abhängigkeit von

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T \sqrt{N_m A_m^2}}$$

in Kurven 3 und 4 der Fig. 5 dargestellt, so wie er sich unter Zugrundelegung von Gleichung (38) ergibt. Man erkennt, wie alle Kurven sich bei kleinen Werten von  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  decken und wie Kurve 4 ( $N_m = 100$ ) ungefähr bei

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T \sqrt{N_m A_m^2}} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} = 300$$

Kurve 3 ( $N_m = 150$ ) ungefähr bei

$$\frac{\nu^2 \epsilon^2}{D k T \sqrt{N_m A_m^2}} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} = 450$$

gemäss Gleichung (40c) von der gemeinsamen für  $N_m = \infty$  gültigen Grenzkurve abzweigt, um im Falle der Kurve 4 den Grenzwert  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2 = 100$ , im Falle der Kurve 3 dem Grenzwert 150 zuzustreben.

5. Abhängigkeit der Viskosität und anderer Eigenschaften vom Grade der elektrischen Aufladung der polyvalenten Fadenmolekelionen.

a) Viskositätszahl von Lösungen nichtgeladener Fadenmolekeln.

Nach *W. Kuhn* und *H. Kuhn*<sup>1)</sup> ist für eine Lösung der nichtgeladenen Fadenmolekeln die Viskositätszahl  $\eta_{sp}/c$  [ $c$  = Konzentration in Gramm-Mol pro Liter] gleich

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A_m b^2}{48} \frac{N_L}{10^3} \lambda Z \quad (41)$$

wobei

$$\lambda = \frac{1}{-0,05 + 0,12 \log_{10} \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}} \quad (41a)$$

ein Zahlenfaktor ist, welcher der teilweisen Immobilisation von Lösungsmittel im Innern des statistischen Knäuels Rechnung trägt<sup>1)</sup>. Der Faktor  $\lambda$  ist von *H. Kuhn* durch Modellversuche unter Verwendung eines hydrodynamischen Ähnlichkeitsprinzips bestimmt worden;  $N_L$  in (41) ist die *Loschmidt'sche Zahl* pro Mol,  $d_h$  in (41a) die hydrodynamische Dicke des Molekelfadens (ungefähr gleich, im allgemeinen aber etwas grösser als die aus *Röntgen*-Daten zu ermittelnde Fadendicke).  $A_m$  ist die Länge des statistischen Vorzugselementes, gekennzeichnet durch die beiden Eigenschaften, dass [nach Gleichung 4 und 18]

$$N_m A_m = L$$

und

$$N_m A_m^2 = h_{10}^2$$

ist; es folgt hieraus, dass

$$A_m = \frac{h_{10}^2}{L} = \frac{h_{10}^2}{bZ} \quad (42)$$

ist; die Länge des statistischen Vorzugselementes ist somit gleich dem mittleren Abstandsquadrat der Fadenenden geteilt durch die Länge des gestreckt gedachten Fadens. Nach (41) und (41a) kann für eine Lösung statistisch geknäuelter Fadenmoleküle die Viskositätszahl angegeben werden, sobald der Polymerisationsgrad  $Z$  und der  $A_m$ -Wert oder der Polymerisationsgrad  $Z$  und  $\bar{h}^2$  gegeben sind. Es gilt offenbar:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A_m b^2}{48} \frac{N_L}{10^3} \frac{Z}{-0,05 + 0,12 \log_{10} \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}} \quad (43)$$

<sup>1)</sup> *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, *Helv.* **30**, 1233 (1947); *Helv.* **26**, 1394 (1943), insbes. S. 1398; *Helv.* **28**, 1533 (1945), insbes. S. 1573 und 1577; *Helv.* **29**, 71 (1946). *H. Kuhn*, Habilitationsschrift, Basel (1946).

oder

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{bh_{10}^2}{48} \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{-0,05 + 0,12 \log^{10} \frac{h_{10}^2}{d_h bZ} + 0,037 \frac{bZ}{h_{10}}} \quad (43a)$$

b) Übergang zur Viskositätszahl der elektrisch geladenen Fadenmolekel.

Um die Viskositätszahl der elektrisch geladenen Fadenmolekel zu finden, stellen wir fest, dass beim Übergang vom ungeladenen zum geladenen Faden der Polymerisationsgrad  $Z$  erhalten bleibt, dass ausserdem eine gewisse Knäuelung des Fadens, insbesondere im Falle schwacher Aufladung, erhalten bleibt, dass jedoch das mittlere Abstandsquadrat von  $h_{10}^2$  in  $\bar{h}_e^2$  übergeht. Der geladene Faden kann also als eine statistisch gestaltete Knäuelmolekel vom Polymerisationsgrade  $Z$  betrachtet werden, bei welcher das mittlere Abstandsquadrat der Fadenenden gleich  $\bar{h}_e^2$  ist. Wir erhalten daher die Viskositätszahl der elektrisch geladenen Molekel, indem wir  $h_{10}^2$  in (43a) durch  $\bar{h}_e^2$  ersetzen, wobei  $\bar{h}_e^2$  seinerseits durch Mittelwertsbildung aus (37) oder (38) zu bestimmen bzw. aus Fig. 4 und 5 zu entnehmen ist. Wir haben somit für die geladene Fadenmolekel

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{b\bar{h}_e^2}{48} \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{-0,05 + 0,12 \log^{10} \frac{\bar{h}_e^2}{d_h bZ} + 0,037 \frac{bZ}{\sqrt{\bar{h}_e^2}}} \quad (44)$$

Anstatt  $\bar{h}_e^2$  in (43a) einzusetzen, können wir auch die elektrisch geladene Fadenmolekel betrachten als aufgebaut aus  $N_e$  statistischen Vorzugselementen der Länge  $A_e$ , wobei in Analogie zu (42)

$$A_e = \frac{\bar{h}_e^2}{L} = \frac{\bar{h}_e^2}{bZ} \quad (45)$$

zu setzen ist, während

$$N_e = \frac{L}{A_e} = \frac{\bar{h}_e^2}{A_e^2} = \frac{L^2}{\bar{h}_e^2} \quad (45a)$$

ist.

Der Vergleich von (42) mit (44) zeigt, dass

$$\frac{A_e}{A_m} = \frac{\bar{h}_e^2}{h_{10}^2} \quad (46)$$

ist. Wir sehen, dass die Länge des statistischen Vorzugselementes  $A_e$  in der elektrisch geladenen Molekel, geteilt durch die Länge  $A_m$  des Vorzugselementes der ungeladenen Molekel, einfach gleich  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$ , also gleich dem Quadrat des Entknäuelungsfaktors ist; es ist dies die Grösse, welche in den

Gleichungen (39), (39a und b) formelmässig und in den Figuren 4 und 5 graphisch dargestellt wurde. Da wir somit die elektrisch geladene Molekel auch kennzeichnen können als Faden vom Polymerisationsgrade  $Z$ , bei welchem das statistische Vorzugselement die Länge  $A_e$  besitzt, können wir dessen Viskositätszahl auch erhalten, indem wir in Gleichung (43)  $A_e$  durch  $A_m$  ersetzen. Wir erhalten so:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A_e b^2}{48} \frac{N_L}{10^3} \frac{Z}{-0,05 + 0,12 \log_{10} \frac{A_e}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_e}}} \quad (47)$$

### c) Sedimentationskonstante der geladenen Fadenmolekel.

In ähnlicher Weise, wie wir die Viskositätszahl des geladenen Fadenmolekions dadurch erhalten, dass wir in den für den ungeladenen Faden gültigen Formeln  $h_{10}^2$  durch  $\bar{h}_e^2$  bzw.  $A_m$  durch  $A_e$  ersetzen, erhalten wir beispielsweise die Sedimentationskonstante<sup>1)</sup> für das polyvalente Fadenmolekion:

$$s = \frac{M_g}{N_L b} \frac{1 - v_{part} \cdot \rho_0}{\eta_0} \left[ 0,02 + 0,16 \log_{10} \frac{A_e}{d_h} + 0,1 \sqrt{\frac{bZ}{A_e}} \right] \quad (48)$$

oder

$$s = \frac{M_g}{N_L b} \frac{1 - v_{part} \cdot \rho_0}{\eta_0} \left[ 0,02 + 0,16 \log_{10} \frac{\bar{h}_e^2}{d_h b Z} + 0,1 \sqrt{\frac{bZ}{\bar{h}_e^2}} \right] \quad (48a)$$

Es bedeutet in dieser Formel  $M_g$  das Molgewicht der Grundmolekel,  $v_{part}$  das partielle spezifische Lösungsvolumen des hochpolymeren Stoffes,  $\rho_0$  die Dichte und  $\eta_0$  die Viskosität des Suspensionsmittels.

### d) Rotations-Diffusions-Konstante.

In ähnlicher Weise wird die Rotationsdiffusionskonstante der geladenen Fadenmolekel in sehr verdünnter Lösung:

$$D_{rot} = \frac{9}{\eta_0 b^2 A_e} \frac{kT}{Z^2} \left[ -0,05 + 0,12 \log_{10} \frac{A_e}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_e}} \right] \quad (49)$$

### e) Strömungs-Doppelbrechungszahl.

Indem wir (41a) in die für die Strömungs-doppelbrechungszahl gültigen Formeln einsetzen, erhalten wir für die Strömungs-doppelbrechungszahl teilweise durchspülter Fadenmolekeln:

$$\left( \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} \right)_{\lim_{q \eta_0 \rightarrow 0}} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{4 \pi}{3} \frac{2}{5} \frac{A_e b^2}{48} \frac{N_L}{10^3 k T} \frac{Z(\alpha_1 - \alpha_2)_e}{-0,05 + 0,12 \log_{10} \frac{A_e}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_e}}} \quad (50)$$

Hierbei ist  $n_1 - n_2$  die beobachtete Strömungs-doppelbrechung (Differenz der beiden Hauptbrechungsindizes),  $n_0$  der Brechungsindex des

<sup>1)</sup> W. Kuhn und H. Kuhn, I. c.; H. Kuhn, I. c.

Einbettungsmediums,  $q$  das Strömungsgefälle,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die Polisierbarkeit des statistischen Fadenelementes parallel und senkrecht zur Achse desselben. Durch den Index  $e$  bei  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$  deuten wir an, dass es sich um die optische Anisotropie des elektrisch geladenen Fadenelementes der Länge  $A_e$  handelt.

### f) Orientierungszahl.

Für die Orientierungszahl wird ebenso:

a) für den Fall kleiner innerer Viskosität der Fadenmolekülen:

$$\left( \frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\lim_{\eta_0 q \rightarrow 0}} = \frac{1}{2} \frac{A_e b^2}{48 kT} \frac{Z^2}{-0,05 + 0,12 \log_{10} \frac{A_e}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_e}}} \quad (51a)$$

(kleine innere Viskosität)

und b) für den Fall grosser innerer Viskosität:

$$\left( \frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\lim_{\eta_0 q \rightarrow \infty}} = \frac{3}{2} \frac{A_e b^2}{48 kT} \frac{Z^2}{-0,05 + 0,12 \log_{10} \frac{A_e}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_e}}} \quad (51b)$$

(grosse innere Viskosität)

In diesen Formeln bedeutet  $\omega$  den Winkel, den die Orientierung der Strömungs doppelbrechung in der Strömungsebene mit der Winkelhalbierenden zwischen Strömungsrichtung und Strömungsgefälle bildet; oder:  $\omega$  ist die Abweichung der Orientierung der Strömungs doppelbrechung von der  $45^\circ$  Richtung.

### g) Depolarisation des Streulichtes.

Durch Ersetzen von  $A_m$  durch  $A_e$  in den entsprechenden von *H. Kuhn* angegebenen Formeln<sup>1)</sup> erhalten wir für die Depolarisation des Streulichtes:

$$\frac{D}{A} = \left( \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} \right)^2 \frac{A_e}{30 bZ} \frac{\left( \frac{4\pi^2}{3} \frac{A_e b}{\lambda_{\text{vac}}^2} n_0^2 Z \right)^2}{e^{-\frac{4\pi^2}{3} \frac{A_e b}{\lambda_{\text{vac}}^2} n_0^2 Z} - 1 + \frac{4\pi^2}{3} \frac{A_e b}{\lambda_{\text{vac}}^2} n_0^2 Z} \quad (52)$$

### 6. Vergleich mit der Erfahrung.

Für den Vergleich mit der Erfahrung geben wir im nachstehenden eine auszugsweise Wiedergabe von an Polymethacrylsäure erhaltenen Versuchsergebnissen. In einer späteren Arbeit soll eine ausführliche Besprechung nachgeholt werden.

#### a) Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Ionisationsgrad $\alpha$ .

In Fig. 6 Kurve 1 (gestrichelt) ist der beobachtete Wert von  $\eta_{\text{sp}}/c$  für Polymethacrylsäure vom Polymerisationsgrad  $Z = 650$  in Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad  $\alpha$  in wässriger Lösung bei einer Konzentration von 1/800 Grundmol pro Liter (oder 0,011%) wiedergegeben. Bei  $pH = 3$  bis 4 (d. h. für Polymethacrylsäure in  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  n. HCl)

<sup>1)</sup> Helv. 29, 432 (1946).

ist  $\eta_{sp}/c$  gleich 1,55. Das entspricht einem  $A_m$ -Wert von ungefähr  $10^{-7}$  cm; die Länge des monomeren Restes der Methacrylsäure ist  $b = 2,55 \cdot 10^{-8}$  cm, die hydrodynamische Länge  $L$  (Länge des gestreckten Fadens) für  $Z = 650$  infolgedessen gleich 1650 Å. Bei Zugrundelegung eines  $A_m$ -Wertes von  $10 \cdot 10^{-8}$  cm oder  $s_m = 4$  folgt dann gemäss Gleichung (4):  $N_m = 150$  und somit für den mittleren Abstand der Fadenenden des geknäuelten nicht ionisierten Moleküls gemäss Gleichung (18):  $h_{10} \approx 130$  Å.

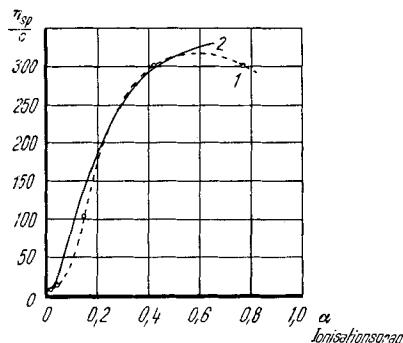


Fig. 6.

Polymethacrylsäure in Wasser. Polymerisationsgrad  $Z = 650$ ;  $A_m = 10,2 \cdot 10^{-8}$  cm,  $s_m = 4$ . Zusammenhang zwischen  $\eta_{sp}/c$  (Ordinate) und Ionisationsgrad  $\alpha$  (Abszisse). Kurve 1 (gestrichelt): beobachtet bei  $c = 1/800$  Grundmol pro Liter. Kurve 2 (ausgezogen): berechnet für den Grenzfall unendlicher Verdünnung.

Lösungen von bestimmtem Dissoziationsgrade  $\alpha$  wurden erhalten durch Zusatz der berechneten Menge von Alkali (NaOH, KOH, LiOH oder CsOH) zu der 1/800 Grundmol pro Liter enthaltenden Polymethacrylsäurelösung [für die Überführung in neutrales Polymethacrylat ( $\alpha = 1$ ) war ein Zusatz von 1/800 Mol NaOH pro Liter, d. h. von  $1,2 \text{ cm}^3$  n. NaOH zu einem Liter der Polymethacrylsäurelösung notwendig]. Man erkennt aus Fig. 6, dass  $\eta_{sp}/c$  beim Alkalizusatz zunächst langsam, dann aber sehr rasch ansteigt und dass diese Grösse bereits für  $\alpha = 0,4$  (Zusatz von  $0,5 \text{ cm}^3$  n. NaOH zu einem Liter der Lösung) einen Wert von etwa 300 erreicht. Es wird somit durch den Alkalizusatz eine Steigerung der spezifischen Viskosität um einen Faktor 130 [von 1,55 auf 300] hervorgebracht. Der Kurvenverlauf ist unabhängig von der Natur des verwendeten Alkali (Na, Li usw.). Dies zeigt, dass der Viskositätsanstieg innerhalb der Fehlergrenzen ausschliesslich von einer Formänderung des Fadens herrührt und mit dem Viskositätsbeitrag der Alkaliionen praktisch nichts zu tun hat; der Beitrag der Alkaliionen zur Viskosität kann durch eine Betrachtung, auf die wir hier nicht eingehen, abgeschätzt werden; die Abschätzung bestätigt, dass dieser Beitrag gegenüber dem des Fadenmolekels vernachlässigbar ist.

In Fig. 6 Kurve 2 (ausgezogen) ist der gemäss Gleichung (47) berechnete Verlauf von  $\eta_{sp}/c$  aufgetragen, wobei nach (46)  $A_e = A_m \cdot \bar{b}_c^2/h_{10}^2$  gesetzt und  $\bar{b}_c^2/h_{10}^2$  als Funktion von  $\alpha$  aus Fig. 5 entnommen ist, während  $A_m$ , wie vorhin gezeigt, gleich  $10 \cdot 10^{-8}$  cm gesetzt werden kann. Man stellt eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der beobachteten und der theoretisch berechneten Kurve dar.

Es zeigt sich im übrigen, dass der so berechnete Wert von  $\eta_{sp}/c$  bei relativ kleinen Werten von  $\alpha$ , z. B. für  $\alpha = 0,1$  oder  $0,2$  merklich höher als der beobachtete Wert liegt, eine Differenz, die sich auch bei anderen als dem hier besprochenen Polymerisationsgraden immer wieder zeigt. Es ist möglich, dass diese Abweichung mit den bei der Theorie gemachten Vereinfachungen zusammenhängt.

Insbesondere bei grösseren Konzentrationen ist die in der vorigen Betrachtung gemachte Voraussetzung, dass sich die das polyvalente Ion neutralisierenden Alkali-ionen in grosser Entfernung vom polyvalenten Ion befinden, nicht mehr erfüllt.

Deutlich zeigt sich dies in Fig. 7. Dort ist  $\eta_{sp}/c$  in Abhängigkeit von  $\alpha$  für dieselbe Polymethacrylsäure wie in Fig. 6 aufgetragen, und zwar der Reihe nach

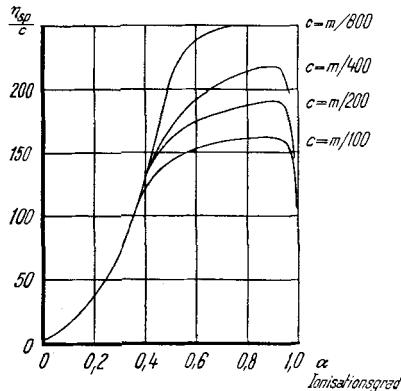


Fig. 7.

Polymethacrylsäure in Wasser. Polymerisationsgrad  $Z = 600$ . Zusammenhang zwischen  $\eta_{sp}/c$  (Ordinate) und Ionisationsgrad  $\alpha$  (Abszisse) bei den Konzentrationen  $c = 1/800$ ;  $1/400$ ;  $1/200$  und  $1/100$  Grundmol pro Liter. Die Werte von  $\eta_{sp}/c$  sind bei hoher Konzentration niedriger als bei kleiner Konzentration, und zwar um so deutlicher, je höher der Ionisationsgrad ist. Der Unterschied beruht darauf, dass sich die das polyvalente Ion neutralisierenden Gegenionen im Falle grosser Konzentration und hohen Ionisationsgrades nicht mehr in grosser Entfernung vom Fadenmolekilion befinden.

Es zeigt sich, dass der Anstieg von  $\eta_{sp}/c$  mit dem Ionisationsgrad  $\alpha$  im Bereich kleiner Werte von  $\alpha$  für alle betrachteten Konzentrationen nahezu übereinstimmt (gemeinsame Grenzkurve), dass aber bei steigendem Wert von  $\alpha$  Abweichungen eintreten. Die Abweichungen bestehen darin, dass die bei höherer Konzentration beobachteten Kurven bei gegebenem  $\alpha$  zu kleinen Werten von  $\eta_{sp}/c$  liefern. Die Abweichungen von der Grenzkurve sind um so stärker, je grösser die Konzentration gewählt ist.

Man erkennt nun, dass bei grosser Konzentration an Grundmol pro Liter grosse Absolutbeträge an Alkali notwendig sind, um je denselben Neutralisierungsgrad  $\alpha$  zu erreichen. Bei grosser Konzentration an Grundmol pro Liter entspricht also ein gegebener  $\alpha$ -Wert einer grösseren tatsächlichen Konzentration an Alkali-Ionen und einer weniger guten Erfüllung der Voraussetzung grosser Entfernung der Alkali-Ionen vom Fadenmolekilion. Wenn sich bei grösserer Konzentration an Alkali-Ionen ein Teil der letzteren in der Nähe oder sogar innerhalb des Knäuels befindet, wird die von den auf dem Knäuel befindlichen negativen Ladungen bewirkte elektrostatische Abstossung teilweise durch die positiven Ladungen der Alkali-Ionen abgeschirmt; die Entknäuelung ist dann weniger vollständig;  $h_0^2/h_{10}^2$  wird kleiner als gemäss Gleichung (37) und dementsprechend wird die Viskosität heruntergesetzt. Es ist dies genau das, was gemäss Fig. 7 bei grösseren Konzentrationen der Polymethacrylsäure festgestellt wird.

Auch die Abweichung zwischen Kurve 1 und 2 der Fig. 6 bei höheren Werten von  $\alpha$  dürfte ein Konzentrationseffekt sein, hervorgerufen durch die zur Erzeugung grosser  $\alpha$ -Werte notwendigen Na-Ionen.

Die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise wird durch die weitere Feststellung gestützt, dass die Viskositätszahl bei gegebenem  $\alpha$  durch Zusatz von Neutralsalz sehr stark herabgesetzt wird. Versuche hierüber, sowie die quantitative theoretische Behandlung dieses Falles sollen in einer nachfolgenden Arbeit mitgeteilt werden. Dabei sei erwähnt, dass Ansätze für diesen Fall (endliche Salzkonzentration) unabhängig von uns von *J. J. Hermans* und *J. Th. G. Overbeek*<sup>1)</sup> bearbeitet worden sind.

Es besteht nach allem kein Zweifel, dass die Deutung des in Fig. 6 dargestellten starken Anstiegs der Viskosität mit zunehmendem Ionisierungsgrad der Polymethacrylsäure als elektrostatischer Entknäuelungseffekt richtig ist.

Man entnimmt der Kurve 2 der Fig. 6, dass  $\eta_{sp}/c$  für  $\alpha = 0,4$  den dem völlig gestreckten Faden entsprechenden Endwert schon fast erreicht. Daraus folgt, dass das Polymethacrylat-Ion, bei welchem 40 % der vorhandenen Carboxylgruppen ionisiert sind, in genügend verdünnter Lösung praktisch genommen völlig gestreckt ist und dass wir somit in Fig. 6 den Übergang von einer statistisch geknäuelten ungeladenen Molekel von Polymethacrylsäure zu einem unter der Wirkung der elektrostatischen Ladungen gänzlich entknäuelten, praktisch gestreckten Faden vor uns haben. Tatsächlich berechnet sich für  $\alpha = 0,42$  auf Grund von Gleichung (38)  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2 = 151$ ;  $\sqrt{\bar{h}_e^2} = 1600 \cdot 10^{-8}$  cm, während sich für den völlig gestreckten Faden  $L = 1650 \cdot 10^{-8}$  cm ergeben hatte.

### b) Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Polymerisationsgrade bei festgelegtem Ionisationsgrade.

In einer polymer homologen Reihe von Fadenmolekülen nimmt  $\eta_{sp}/c$  annähernd proportional mit  $Z$  zu, wenn die Teilchen die statistische Knäuelgestalt besitzen und wenn die Knäuel bei der Bewegung in der Flüssigkeit als nahezu gleichmässig bespült betrachtet werden können.

Bei einer Suspension völlig gestreckter, polymer homologer Fäden dagegen nimmt  $\eta_{sp}/c$  proportional  $Z^2$  zu. Es gilt dort<sup>2)</sup>

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\pi}{32} \frac{N_L}{10^3} b^3 Z^2 \quad (53)$$

Wenn mit einem Alkalizusatz zu einer Lösung von Polymethacrylsäure eine völlige Entknäuelung des Molekülfadens ver-

<sup>1)</sup> *J. J. Hermans* und *J. Th. G. Overbeek*, Theory of the electroviscous effect in Polymer Solutions. Vortrag anlässlich Colloque sur la Chimie et la Physique des très grosses Molécules. Liège, 7 avril 1948. Inzwischen erschienen im Bull. Soc. Belg. **57**, 154 (1948).

<sup>2)</sup> *W. Kuhn*, Z. physikal. Chem. [A] **161**, 1 (1932); *Koll. Z.* **62**, 269 (1933); *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, *Helv.* **26**, 1394 (1943). insbesondere Gleichung (48), Seite 1445; *Helv.* **28**, 97 (1945) insbesondere Gleichung (53), Seite 196.

bunden ist, so muss hiernach ein Übergang von einer Proportionalität der Viskositätszahl mit  $Z$  zu einer Proportionalität mit  $Z^2$  stattfinden. Es ist dies eine Folgerung, welche durch die Versuche bestätigt wird (Tab. 1).

Eine Betrachtung der vorstehenden quantitativen Aussagen zeigt, dass der Übergang einer annähernden Proportionalität mit  $Z$  zu einer solchen mit  $Z^2$  in Wirklichkeit schon bei relativ kleinen Werten von  $\alpha$  (bei  $\alpha = 0,2-0,3$ ) eintritt, also bei  $\alpha$ -Werten, bei denen das Fadenknäuel stark ausgeweitet, aber noch keineswegs geradlinig gestreckt ist. Benutzen wir nämlich für das Zwischengebiet die Näherung (39a) und vernachlässigen im dortigen Ausdruck für  $\bar{h}_e^2/h_{10}^2$  den Summanden 1 gegenüber dem mit  $Z^{3/2}$  proportionalen Summanden, so wird, indem wir noch (46) berücksichtigen:

$$A_e = A_m \cdot \frac{\bar{h}_e^2}{h_{10}^2} = \frac{\alpha^2 Z^{3/2} j^2 \epsilon^2}{D k T} 0,19 \sqrt{s_m} \quad (\text{Näherung}) \quad (54)$$

und wir erhalten, durch Einsetzen dieses Wertes für  $A_e$  in (47):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{b^2 N_L}{48 10^3} \frac{0,19 \alpha^2 Z^{5/2} j^2 \epsilon^2 \sqrt{s_m}}{D k T \left[ -0,05 + 0,12 \log \frac{0,19 \alpha^2 Z^{3/2} j^2 \epsilon^2 \sqrt{s_m}}{D k T d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{D k T b}{0,19 \alpha^2 Z^{1/2} j^2 \epsilon^2 \sqrt{s_m}}} \right]} \quad (55)$$

Hier ist der Zähler sogar proportional  $Z^{5/2}$ , während der Nenner in etwas komplizierter, aber nicht empfindlicher Weise von  $Z$  abhängt; da (54) und (55) schon bei bescheidenen Werten von  $\alpha$  gültig sind, ersieht man tatsächlich, dass ein Übergang von  $\eta_{sp}/c$  proportional  $Z$  zu einer Proportionalität mit  $Z^2$  bald erfolgt; auf den Unterschied der Proportionalität mit  $Z^{5/2}$  gegen  $Z^2 = Z^{4/2}$  möchten wir auf Grund des Näherungscharakters der im Zwischengebiet benützten Ansätze und auf Grund der im Nenner von (55) enthaltenen zusätzlichen Abhängigkeit von  $Z$  kein zu grosses Gewicht legen.

Ein Vergleich dieser Aussage mit der Erfahrung ist aus Tab. 1 zu entnehmen. In den drei ersten Zeilen sind die Werte  $\eta_{sp}/c$  für drei, mit I, II und III bezeichnete, im Polymerisationsgrade verschiedene Präparate von Polymethacrylsäure je für die Ionisationsgrade  $\alpha = 0,016; 0,04; 0,15, 0,43$  und  $0,76$  angegeben. Für dieselben Ionisationsgrade ist anschliessend das Verhältnis

$$\left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_I : \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{II} : \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{III}$$

angegeben. Für ganz schwachen Ionisationsgrad, z. B. für  $\alpha = 0,016$  sollte  $\eta_{sp}/c$  ungefähr proportional  $Z$  sein, so dass

$$\left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_I : \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{II} : \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{III} \quad \text{ungefähr gleich } Z_I : Z_{II} : Z_{III} = 7,5 : 4 : 1 \quad (55a)$$

(für kleine Werte von  $\alpha$ )

gesetzt werden kann. (Letzte Zeile der Tab. 1.)

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Viskositätszahl  $\eta_{sp}/c$  vom Polymerisationsgrade für verschiedene festgelegte Werte des Dissoziationsgrades  $\alpha$ .

Präparat von Polymethacrylsäure No.	$\alpha = 0,016$	0,040	0,15	0,43	0,76
I	$\frac{\eta_{sp}}{c} = 15,82$	28,65	265	825	838
II	8,5	11,75	104	302	302
III	2,1	2,36	5,87	16,8	16,4
Verhältnis					
$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_I : \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{II} : \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{III}$	7,5 : 4 : 1	11,6 : 4,7 : 1	45 : 18 : 1	49 : 18 : 1	51 : 18 : 1
	$Z_I : Z_{II} : Z_{III} \simeq 7,5 : 4 : 1$		$Z_I^2 : Z_{II}^2 : Z_{III}^2 \simeq 56 : 16 : 1$		

Wenn  $\eta_{sp}/c$  für grössere Werte des Dissoziationsgrades genau, oder nahezu proportional mit  $Z^2$  wird (Gleichung 53 und 54), so muss (für grössere Werte von  $\alpha$ )

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_I : \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{II} : \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{III} = Z_I^2 : Z_{II}^2 : Z_{III}^2 = 56 : 16 : 1 \text{ (für grosse Werte von } \alpha \text{)} \quad (55b)$$

werden. Aus der zweitletzten Zeile der Tab. 1 ersieht man, dass wir tatsächlich bereits bei  $\alpha = 0,15$  (15 % der Carboxylgruppen ionisiert) dem Fall (55b) wesentlich näher als dem Fall (55a) sind. Nach dem Gesagten bedeutet das nicht, dass wir schon mit  $\alpha = 0,15$  praktisch gestreckte Fäden vor uns haben, sondern dass (gemäss 55) schon bei mässiger Entknäuelung eine ungefähre Proportionalität von  $\eta_{sp}/c$  mit  $Z^2$  auftritt.

Völlige Entknäuelung und genaue Proportionalität mit  $Z^2$  tritt für Polymethacrylsäure vom Polymerisationsgrade  $Z = 600$  ungefähr bei  $\alpha = 0,4$  ein, bei Polymethacrylsäure mit höherem Polymerisationsgrade schon bei niedrigerem, bei Säuren mit niedrigerem Polymerisationsgrade bei etwas höherem  $\alpha$ -Werte (Gleichung 40d).

Beiläufig sei noch bemerkt, dass  $\eta_{sp}/c$  für völlig gestrecktes Polymethacrylat vom Polymerisationsgrade  $Z = 600$  gemäss der „Stäbchen-Formel“ (53), mit  $b = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  gleich 400 wird, während der Grenzwert, den wir auf Grund von (47) erhalten, ungefähr gleich 350 ist (Fig. 6, Kurve 2). Die Übereinstimmung zeigt, dass die der teilweisen Durchspülung Rechnung tragende Gleichung (47) im Grenzfalle völliger Entknäuelung nahezu mit der Stäbchenformel übereinstimmt. Die Tatsache, dass die allgemeine Formel (47) bzw. (43) auch für die Grenzfälle grosser und kleiner  $Z$ -Werte für starke und schwache Knäuelung richtige Aussagen liefert, wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit<sup>1)</sup> ausführlich besprochen.

<sup>1)</sup> H. Kuhn und W. Kuhn, J. Polymer Sci. 4 (1949) im Druck.

c) Zusammenhang zwischen Ionisationsgrad  $\alpha$  und  $p_H$ .

Eine Erscheinung, welche mit der elektrostatischen Wirkung der auf dem Fadenmolekilon befindlichen Ladungen eng zusammenhängt, ist die Abhängigkeit des  $p_H$  vom Ionisationsgrad  $\alpha^1$ ). Wie zuerst von *N. Bjerrum* für den Fall zweibasischer Säuren gezeigt wurde, wird der Zahlenwert der Dissoziationskonstante einer ins Auge gefassten ionisierbaren Gruppe durch die Gegenwart in der Moleköl vorhandener, anderweitiger Ladungen beeinflusst. Die Arbeit, welche geleistet werden muss, um eine Ladung  $\epsilon$  von der ionisierbaren Gruppe abzutrennen, wird durch das Vorhandensein der auf der Moleköl befindlichen anderweitigen Ladungen um den Betrag  $\epsilon \cdot \psi$  vermehrt, wenn  $\psi$  das von den anderweitigen Ladungen am Orte der betrachteten Gruppe hervorgebrachte Potential bedeutet. Im Falle eines polyvalenten Fadenmolekeliens hängt dieses Potential sowohl von der Zahl der Ladungen  $\nu$  als auch von der Gestalt des Fadens ab, wobei die Gestalt ihrerseits wieder von der Zahl der Ladungen abhängig ist.

Wir betrachten, um die Fragestellung zu präzisieren, die Abspaltung eines  $H$ -Ions aus der bereits  $\nu$ -fach geladenen Fadenmoleköl, welche wir mit  $A^{(\nu)}$  bezeichnen wollen, also den Vorgang



Wir werden dieser Reaktion eine Gleichgewichtskonstante zuordnen, welche wir mit  $K_\nu$  bezeichnen und haben, wenn die in eckige Klammern gesetzten Symbole Konzentrationen bedeuten:

$$K_\nu = \frac{[A^{(\nu+1)}] \cdot [H^+]}{[A^{(\nu)}]} \quad (56,1)$$

Offenbar ist das Dissoziationsgleichgewicht bei gegebenem  $p_H$  vollständig bestimmt, wenn wir die Dissoziationskonstante  $K_\nu$  für alle Werte von  $\nu = 1$  bis  $\nu = Z \cdot j$  angeben können.

Die  $\nu$ -fach geladene Fadenmoleköl enthält  $Zj - \nu$  Carboxylgruppen, von welchen das nächste  $H$ -Ion abgespalten werden kann. Wir betrachten zuerst das Gleichgewicht, welches dadurch entsteht, dass von einer bestimmten dieser Gruppen, etwa von der  $k$ -ten, ein Proton abgespalten bzw. wieder angelagert wird.

Das Proton werde in ein Volumenelement  $dV_H$  gebracht, welches von der Fadenmoleköl weit entfernt ist, und in welchem sich

$$n_H = dV_H \cdot [H^+] \quad (56,2)$$

Protonen befinden.

Die Energie, welche notwendig ist, um dies zu bewerkstelligen, ist gleich der Summe einer Energie

$$u_0 \quad (56,3)$$

<sup>1)</sup> Vgl. insbesondere *A. Katchalsky* und *P. Spivik*, *J. Polymer Sci.* **2**, 432 (1947).

welche notwendig ist, um die zunächst vorhandene kovalente Bindung des Protons in der Carboxylgruppe in eine ionogene Bindung zu verwandeln, und einem zweiten Energiebetrag, welcher dem Abtransport des Protons, sowie der Änderung der elektrostatischen Energie des Fadenmolekels unter Berücksichtigung der mit der Änderung des Ionisierungszustandes eintretenden Formänderung Rechnung trägt.

Um diese Energieänderung und die mit ihr einher gehende Änderung der Zustandswahrscheinlichkeit der Fadenmolekel zu finden, betrachten wir die Verteilung von  $G_2$  in  $1 \text{ cm}^3$  der Lösung befindlichen Molekel auf die beiden in bezug auf die Lokalisierung wiederum genau bestimmten Aufladungszustände  $\nu_1$  und  $\nu_2$ . Im Zustande  $\nu_1$  werden sich  $G_1$ , im Zustande  $\nu_2$  dagegen  $G_2$  Molekeln befinden, wobei

$$G_1 + G_2 = G \quad (56,4)$$

sein wird.

Nun ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Fadenmolekel sich im Ladungszustande  $\nu_1$  befindet und dabei einen Abstand der Endpunkte hat, welcher zwischen  $h$  und  $h + dh$  liegt, nach Gleichung (38) gleich

$$W(\nu_1, h) = B e^{-\gamma(h)} \frac{e^{-\frac{U(\nu_1, h)}{kT}}}{h^2} \quad (56,5)$$

und die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Ladungszustand  $\nu_2$ , sowie ein zwischen  $h$  und  $h + dh$  liegender Abstand verwirklicht ist, gleich

$$W(\nu_2, h) = B e^{-\gamma(h)} \frac{e^{-\frac{U(\nu_2, h)}{kT}}}{h^2} \quad (56,6)$$

Dabei ist (Gleichung 6g)

$$\gamma(h) = N_m \left[ \ln \frac{\beta}{\sin \beta} + \beta \mathfrak{L}(\beta) \right] \quad (56,7)$$

von  $\nu_1$  bzw.  $\nu_2$  unabhängig, während sich die Konstante  $B$  aus (56,4) bestimmt, bzw. daraus, dass

$$\int_0^{\infty} W(\nu_1, h) dh + \int_0^{\infty} W(\nu_2, h) dh = 1 \quad (56,8)$$

sein muss.

Wesentlich ist nur, dass  $B$  in (56,5) und (56,6) die selbe Konstante bedeutet.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der individuelle Ladungszustand  $\nu_1$  bzw.  $\nu_2$  überhaupt verwirklicht ist, wird abgeleitet auf Grund von (56,5) und (56,6):

$$\left. \begin{aligned} W(\nu_1) &= \int_0^{\infty} W(\nu_1, h) dh \\ W(\nu_2) &= \int_0^{\infty} W(\nu_2, h) dh \end{aligned} \right\} \quad (56,9)$$

und

Ist jetzt

$$\nu_2 = \nu_1 + d\nu_1$$

so wird

$$U(\nu_2, h) = U(\nu_1, h) + \frac{\partial U(\nu_1, h)}{\partial \nu_1} d\nu_1 \quad (56,10)$$

und

$$e^{-\frac{U(\nu_2, h)}{kT}} = e^{-\frac{U(\nu_1, h)}{kT}} \left(1 - \frac{1}{kT} \frac{\partial U(\nu_1, h)}{\partial \nu_1} d\nu_1\right) \quad (56,11)$$

Wir erhalten dann wegen (56,5), (56,6) und (56,9):

$$\begin{aligned} \frac{W(\nu_2)}{W(\nu_1)} &= \frac{\int_0^{\infty} e^{-\gamma(h)} e^{-\frac{U(\nu_1, h)}{kT}} \left(1 - \frac{1}{kT} \frac{\partial U(\nu_1, h)}{\partial \nu_1} d\nu_1\right) h^2 dh}{\int_0^{\infty} e^{-\gamma(h)} e^{-\frac{U(\nu_1, h)}{kT}} h^2 dh} \\ &= 1 - \left(\frac{\frac{\partial U(\nu_1, h)}{\partial \nu_1}}{kT}\right) \frac{1}{kT} \cdot d\nu_1 \quad (56,12) \end{aligned}$$

Wir setzen jetzt  $\nu_2 = \nu_1 + 1$ , also  $d\nu_1 = 1$  und berücksichtigen, dass  $G_2/G_1$  bei alleiniger Berücksichtigung von (56,3) gleich wäre

$$G_2/G_1 = R e^{-\frac{u_0}{kT}} d\nu_H \quad (56,13)$$

wobei R eine Proportionalitätskonstante von der Dimension eines reziproken Volumens bedeutet. Wir berücksichtigen weiter, dass infolge verschiedener Anordnung der ionisierten und nichtionisierten Gruppen bei gleichbleibendem Wert von  $\nu_1 + 1$  bzw. von  $\nu_1$  die Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten des Zustandes  $\nu_1 + 1$  gleich

$$\binom{Zj - \nu_1 - 1}{\nu_1 + 1},$$

die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten des Zustandes  $\nu_1$  gleich

$$\binom{Zj - \nu}{\nu}$$

ist.

Schliesslich berücksichtigen wir, dass nach (56,2) für die Anlagerung eines Protons, d. h. für die inverse Reaktion (56)  $n_H = [H]$   $d\nu_H$  Wasserstoffionen nebeneinander in Frage kommen; es wird dann

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{[A^{(\nu+1)}]}{[A^{(\nu)}]} = R d\nu_H e^{-\frac{u_0}{kT}} \left[1 - \left(\frac{\frac{\partial U(\nu_1, h)}{\partial \nu_1}}{kT}\right) \frac{1}{kT}\right] \frac{Zj - \nu_1 - 1}{\nu_1 + 1} \frac{1}{[H] d\nu_H}$$

so dass wir durch Vergleich mit (56,1) erhalten:

$$K_\nu = R e^{-\frac{u_0}{kT}} \left[1 - \left(\frac{\frac{\partial U(\nu_1, h)}{\partial \nu_1}}{kT}\right) \frac{1}{kT}\right] \frac{Zj - \nu_1 - 1}{\nu_1 + 1} \quad (57)$$

Nach (32d) ist

$$\frac{\partial U(\nu_1, h)}{\partial \nu_1} = \frac{\nu \varepsilon^2}{D kT} \frac{\sqrt{6 \pi}}{\sqrt{N_m A_m^2}} f\left(\sqrt{\frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2}}\right) \quad (57,1)$$

Mit einiger Näherung, insbesondere für grosse Werte von  $h$  (mittlere oder starke Aufladung des Fadens), wird der Mittelwert

$$\overline{\left( \frac{\partial U(\nu_1, h)}{\partial \nu_1} \right)}$$

nahezu gleich sein dem Wert, den (57,1) annimmt, wenn dort  $h^2$  durch  $h_e^2$  ersetzt wird. Für eine genauere Berechnung sei bemerkt, dass die für die Mittelwertbildung benötigte Funktion

$$f \left( \sqrt{\frac{3 h^2}{2 N_m A_m^2}} \right)$$

durch Fig. 1 dargestellt ist und dass  $f$  für alle Werte von  $h$  positiv ist. Daraus und aus (57,1) folgt sofort, dass  $\partial U/\partial \nu_1$  immer positiv, dass also auch der Mittelwert  $(\partial \bar{U}/\partial \nu_1)$  positiv ist, und dass daher die in (57) vorkommende eckige Klammer einen Abfall von  $K$ , bei steigenden Werten von  $\nu$  zur Folge hat. Die Dissoziationskonstante der  $\nu$ -ten Ionisationsstufe nimmt also mit wachsendem  $\nu$  ab. Die Einzelheiten der weiteren Diskussion sollen einer späteren Arbeit vorbehalten sein. Es sei nur bemerkt, dass (57) nicht nur für die sehr verdünnten, sondern auch für konzentriertere, sowie für salzhaltige Lösungen gültig bleibt, sofern dort  $U(\nu_1, h)$  durch die für die salzhaltigen Lösungen geltenden Ausdrücke ersetzt wird.

d) **Betrag der Strömungsdoppelbrechung; Abhängigkeit der Anisotropie der Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelementes vom Ionisierungsgrad  $\alpha$ .**

Nach Gleichung (50) können wir die Differenz der Polarisierbarkeiten  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$  des elektrisch geladenen Fadenelementes der Länge  $A_e$  aus der Strömungsdoppelbrechungszahl  $\nu = (n_1 - n_2)q \eta_0 c$  bestimmen, wenn  $Z$ ,  $A_e$ ,  $d_h$  und der Brechungsindex des Einbettungsmediums  $n_0$  bekannt sind. Noch einfacher gestaltet sich die Bestimmung von  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$ , wenn wir (50) durch (47) dividieren. Wir erhalten dann zur Bestimmung von  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$  die Beziehung:

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_e = \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} \frac{c}{\eta_{sp}} \frac{15 k T}{8 \pi} \frac{6 n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \quad (58)$$

oder in Zahlen, wenn wir für die wässrige Lösung bei  $18^0$  C ( $T = 291^0$  abs.)  $\eta_0 = 10^{-2}$  Poisen,  $n_0 = 1,33$  setzen:

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_e = \frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c} \frac{c}{\eta_{sp}} \cdot 13,6 \cdot 10^{-15} \quad (58,1)$$

Wenn mit zunehmendem Ionisationsgrade  $\alpha$  eine Entknäuelung der Molekel verbunden ist (Übergang von  $A_m$  zu  $A_e$  gemäss Gleichungen (46), (39) und (40) bzw. gemäss Fig. 5), so würde man naturgemäß ein Anwachsen von  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$  mit dem Ionisationsgrade erwarten.

Überraschenderweise stellen wir im Versuch kein Anwachsen, sondern eine Abnahme von  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$  bei zunehmendem Werte von  $\alpha$  fest.

Es kann dies aus Tabelle 2 entnommen werden. Sie bezieht sich auf orientierende Messungen, welche an dem bereits in Tabelle 1 erwähnten Präparat I von Polymethacrylsäure angestellt wurden<sup>1)</sup>.

Tabelle 2.

Betrag der Strömungsdoppelbrechung  $n_1 - n_2$  und Betrag der Anisotropie  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$  in Abhängigkeit vom Ionisationsgrad  $\alpha$ .

Ionisationsgrad $\alpha$	$\frac{n_1 - n_2}{q \eta_0 c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$(\alpha_1 - \alpha_2)_e \cdot 10^{25}$
0	$3,83 \cdot 10^{-8}$	15,8	330
0,04	$7,80 \cdot 10^{-8}$	28,65	370
0,15	$27,2 \cdot 10^{-8}$	265	140
0,43	$40 \cdot 10^{-8}$	825	66
0,76	$34,5 \cdot 10^{-8}$	838	56

Etwas ähnliches zeigt sich bei der experimentellen Untersuchung der Depolarisation des Streulichts.

### e) Depolarisation des Streulichts.

Orientierende Messungen sind, ebenfalls an Präparat I, an einem in unserem Laboratorium hierfür gebauten Apparat durchgeführt worden. Für den Fall  $h \ll \lambda$ , der bei diesem Präparat einigermassen erfüllt ist, vereinfacht sich (52) zu:

$$\Delta = \left[ \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{(\alpha_1 + 2 \alpha_2) \frac{1}{3}} \right]^2 \frac{A_e}{15 b Z} \quad (59)$$

Aus dieser vereinfachten Formel erkennt man besonders deutlich, dass der Depolarisationsgrad mit wachsendem Ionisationsgrad  $\alpha$  zunehmen müsste:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2 \alpha_2} \cdot 3$$

müsste „normalerweise“ ungefähr konstant bleiben, während ja  $A_e$  ungefähr um einen Faktor 50 zunimmt, wenn  $\alpha$  von 0 auf 0,76 ansteigt. Indessen findet man beim Übergang von  $\alpha$  von 0 zu 0,76 eine recht schwache Zunahme von  $\Delta$ , nämlich ungefähr von  $\Delta = 0,015$  auf  $\Delta = 0,03$ . Ein Vergleich mit den Messungen des Betrages der

<sup>1)</sup> Die Messungen des Betrages und der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung sind in Bern an dem dort befindlichen Apparat durchgeführt worden. Wir danken Herrn Prof. R. Signer für die uns gebotene Möglichkeit, die Messungen dort durchzuführen.

Strömungsdoppelbrechung ist aus dem Grunde nicht ohne weiteres möglich, dass  $\Delta$  nach (59) nicht nur von  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$ , sondern auch von

$$\left( \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} \right)_e$$

abhängt.

Sicher und ganz ausserhalb der Fehlergrenze steht, sowohl auf Grund des Betrages der Strömungsdoppelbrechung als auch auf Grund der Depolarisation des Streulichts, dass die optische Anisotropie des Fadens bei der infolge elektrischer Aufladung eintretenden Streckung weit hinter dem Werte zurückbleibt, den man erwarten würde, wenn die Aufladung nur eine Streckung der Molekkel, sonst aber keine Änderungen der optischen Eigenschaften derselben zur Folge hätte. Wir müssen aus allen Erscheinungen schliessen, dass die optische Anisotropie stark abnimmt, wenn wir von der ungeladenen Molekkel unter Erhaltung der Molekelform zum Ion übergehen oder übergehen könnten. Eine Änderung ist grundsätzlich verständlich, hätte aber auf Grund bisheriger Kenntnisse nicht vorausgesagt werden können.

#### f) Orientierung der Strömungsdoppelbrechung.

Die Tatsache, dass ein besonderes Verhalten nur im Betrage der optischen Anisotropie des Fadenelementes beim Übergang in den ionisierten Zustand auftritt, wird dadurch bestätigt, dass das Verhalten der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung bei den selben Lösungen „normal“ ist. Es wird tatsächlich bei zunehmendem Ionisationsgrad eine Steigerung der Orientierungszahl

$$\left( \frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\lim_{\eta_0 q} = 0}$$

beobachtet (Tabelle 3). Man erkennt, dass (wiederum bei Präparat I) Orientierungszahl und  $\eta_{sp}/c$  mit steigendem Wert von  $\alpha$  parallel zueinander stark zunehmen.

Beobachtungen über die Abhängigkeit des Orientierungswinkels  $\omega$  vom Strömungsgefälle  $q$  zeigen dabei, dass das Verhalten von Lösungen mit kleinem und grossem  $\alpha$  etwas verschieden ist. Bei kleinem  $\alpha$  nimmt  $\omega$  bis zu hohem Werte von  $\omega$  fast proportional mit  $q$  zu, während bei grösserem  $\alpha$  bei hohem Werte von  $\omega$  ein ziemlich plötzliches Abbiegen vom anfänglich ebenfalls geradlinigen Kurvenverlauf eintritt. Auf Grund der von *W. Kuhn* und *H. Kuhn*<sup>1)</sup> angegebenen Betrachtungen über innere Viskosität und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung müssen wir diesen Unterschied dahin deuten, dass bei kleinem  $\alpha$  eine geringe innere Viskosität,

<sup>1)</sup> Helv. **29**, 71 (1946).

Tabelle 3.

Orientierung der Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit vom Ionisationsgrad  $\alpha$ .

Ioni-sations-grad $\alpha$	$\left( \frac{\omega}{\eta_0 q} \right)_{\eta_0 q=0}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Kurvenverlauf $\omega$ gegen $\eta_0 q$ lässt schliessen auf	Z nach Formel (60a) entspr. kleiner innerer Viskosität	Z nach Formel (60b) entspr. grosser innerer Viskosität
0	$(9 \cdot 10^{-4})$	15,8	kleinere innere Viskosität	930	(2800)
0,04	$8 \cdot 10^{-4}$	28,65	do.	470	1400
0,15	$70 \cdot 10^{-4}$	265	grosse innere Viskosität	(440)	1320
0,43	$(200-300) \cdot 10^{-4}$	825	do.	(400-600)	1200-1800
0,76	ca. $200 \cdot 10^{-4}$	838	do.	(400)	1200

bei grösserem Werte von  $\alpha$  eine grosse innere Viskosität des Fadens (grössere Steifheit des elektrisch entknäuelten Fadens) vorliegt. Dieses Verhalten ist in der vierten Spalte der Tabelle 3 angemerkt. In Übereinstimmung hiermit erhalten wir einen ziemlich konstanten, d. h. von  $\alpha$  fast unabhängigen Wert des Polymerisationsgrades Z, wenn wir Z für den Fall von kleinem  $\alpha$  aus Formel (60a), für grosses  $\alpha$  dagegen aus Formel (60b) berechnen. (60a) erhalten wir, wenn wir (51a) durch (47) teilen, und (60b), wenn wir (51b) durch (47) teilen:

$$Z = \frac{2 N_L kT}{10^3} \frac{\omega}{\eta_0 q} \frac{c}{\eta_{sp}} \quad (60a)$$

(kleine innere Viskosität)

$$Z = \frac{2 N_L kT}{3 \cdot 10^3} \frac{\omega}{\eta_0 q} \frac{c}{\eta_{sp}} \quad (60b)$$

(grosse innere Viskosität)

Es ist damit gezeigt, dass nicht nur die Viskosität, sondern auch die optischen und strömungsoptischen Erscheinungen unter der Annahme einer durch die elektrische Aufladung bewirkten Entknäuelung qualitativ und zu einem grossen Teil quantitativ beschrieben werden können.

### Zusammenfassung.

Bei Zusatz von Alkali zu einer sehr verdünnten Lösung von Polymethacrylsäure in Wasser tritt eine starke Steigerung der spezifischen Viskosität auf. So steigt  $\eta_{sp}$  bei einer wässerigen Lösung von Polymethacrylsäure vom Polymerisationsgrade  $Z = 650$  um einen Faktor 130, wenn die Hälfte der in der Molekel vorhandenen COOH-Gruppen durch Zusatz von Alkali aus dem nicht ionisierten in den ionisierten Zustand übergeführt werden. Ausser dem Einfluss des Ionisierungsgrades auf die spezifische Viskosität ist auch der

Einfluss auf Betrag und Orientierung der Strömungsdoppelbrechung sowie auf die Depolarisation des Streulichtes festgestellt worden.

Die beobachteten Erscheinungen lassen sich dadurch deuten, dass beim Übergang von der neutralen Molekel zum polyvalenten Ion eine Entknäuelung der Molekel stattfindet. Beim Beispiel der Polymethacrylsäure vom Polymerisationsgrade 650 ist die Entknäuelung bereits vollständig, wenn sich 30—50% der in der Molekel vorhandenen Carboxylgruppen im ionisierten Zustande befinden.

Dem Übergang vom statistischen Knäuel zum völlig gestreckten Faden entspricht ein Übergang von der Beziehung  $\eta_{sp}/c$  proportional  $Z$  bei fehlender Ionisation zu  $\eta_{sp}/c$  proportional  $Z^2$  bei starker Ionisation des Molekelfadens.

Um die Entknäuelung quantitativ zu beschreiben wird, zuerst in grober Näherung, dann durch eine genauere Betrachtung, die elektrostatische Energie des auf dem Ionisationsgrade  $\alpha$  befindlichen Fadens vom Abstande  $h$ , in welchem sich die Fadenenden voneinander befinden, aufgesucht.

Indem wir diesen Ausdruck für die Energie des elektrisch geladenen Fadens mit den Aussagen über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens verschiedener  $h$ -Werte beim elektrisch nicht geladenen Faden kombinieren (*Maxwell-Boltzmann*), erhalten wir die Verteilungsfunktion für den Abstand  $h$  der Fadenenden in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad  $Z$ , dem Ionisierungsgrad  $\alpha$  und der Länge  $A_m$  des für den elektrisch nicht geladenen Faden charakteristischen statistischen Vorzuselements.

Auf Grund dieser Verteilungsfunktion kann u. a. das mittlere Quadrat  $h_e^2$  des Abstandes der Fadenenden in der ionisierten Molekel angegeben werden. Die Beziehungen werden durch Formeln erfasst und durch Kurven veranschaulicht.

Die Aussagen über den Abstand der Fadenenden in der teilweise ionisierten Molekel gestatten die Angabe quantitativer Beziehungen zwischen  $Z$ ,  $\alpha$  und der spezifischen Viskosität, der Sedimentationskonstante, der Rotationsdiffusionskonstante, dem Betrag der Strömungsdoppelbrechung, der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung, sowie der Depolarisation des Streulichtes.

Die Diskussion dieser Beziehungen, sowie der Vergleich mit der Erfahrung zeigt, dass die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von  $\alpha$ , sowie die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung vom Ionisationsgrade  $\alpha$  durch die erhaltenen Formeln gut wiedergegeben werden.

Der Betrag der Strömungsdoppelbrechung hängt ausser von der geometrischen Form der Molekel noch von der Anisotropie der

Polarisierbarkeit des nicht geladenen bzw. des elektrisch geladenen Fadenelementes ab, die Depolarisation des Streulichtes ausserdem noch vom Absolutwert der Polarisierbarkeit des Fadenelementes. Der Vergleich mit der Erfahrung zeigt, und zwar übereinstimmend auf Grund des Betrages der Strömungsdoppelbrechung und auf Grund der Depolarisation des Streulichtes, dass der Übergang vom nicht geladenen zum geladenen Faden trotz der geometrischen Streckung eine starke Erniedrigung der optischen Anisotropie des Fadenelementes zur Folge hat.

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel<sup>1)</sup>.

---

#### 264. Neue Zellensätze für Elektrophorese-Messungen und kleinpräparative Elektrophorese-Versuche

6. Mitteilung über Elektrophorese<sup>2)</sup>

von E. Wiedemann.

(14. X. 48.)

Im Laufe zahlreicher Elektrophorese-Messungen, über die an anderer Stelle berichtet wird<sup>3)</sup>, haben wir auf Grund theoretischer und praktischer Überlegungen die von *A. Tiselius*<sup>4)</sup>, *L. G. Longsworth*<sup>5)</sup> und *H. Svensson*<sup>6)</sup> angegebenen Zellensätze verschiedentlich modifiziert. Da sich diese Modifikationen bewährt haben und mit weniger Arbeitsaufwand als bisher sowohl die Ausführung exakter Messungen als auch präparativer Trennungen erleichtern, sei im folgenden darüber berichtet.

Der von *A. Tiselius*<sup>4)</sup> eingeführte rechteckige Querschnitt der Zellen-Mittelteile, sowie ihr Aufbau aus planparallelen optischen Gläsern guter chemischer Beständigkeit wurden nicht nur im Falle der analytischen Zellen beibehalten, sondern auch für eine neue präparative Zelle eingeführt. Da von den verschiedenen Zellenformen die von *L. G. Longsworth*<sup>5)</sup> zuerst angegebene „hohe“ Form mit nur

<sup>1)</sup> Die gegenwärtige Adresse von *A. Katchalsky* ist: *Weizmann Institute of Science*, Rehovoth. Die endgültige Fassung des vorliegenden Manuskripts musste in seiner Abwesenheit fertiggestellt werden.

<sup>2)</sup> 5. Mitteilung vgl. *Helv.* **31**, 40 (1947).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. *Rev. d'Hématologie* (Paris) 1947, im Druck.

<sup>4)</sup> *A. Tiselius*, *Koll. Z.* **85**, 129 (1938).

<sup>5)</sup> *L. G. Longsworth*, *Chem. Rev.* **30**, 323 (1942).

<sup>6)</sup> *H. Svensson*, *Ark. Kem.* **22**, A, No. 10, 1 (1946).