

Am Beispiel einer vinylenhomologen Reihe von Cyaninfarbstoffen wird eine befriedigende Übereinstimmung festgestellt zwischen den so gefundenen f-Werten und den empirisch (aus den Flächeninhalten der Absorptionsbanden) ermittelten Werten.

Wird von der Annahme ausgegangen, dass die Polymethinketten in der Lösung einheitlich in all-trans-Konstellation vorliegen, so ergibt sich zunächst eine nur ungefähre Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen f-Werten. Eine bessere Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Beträgen wird festgestellt, bei Zugrundelegung der Vorstellung, dass in der Farbstofflösung ein gleichmässiges Gemisch aller sterisch möglichen Konstellationsisomeren vorliege; dies dürfte auf das tatsächliche Vorhandensein eines cis-trans-Isomerengemisches in den betrachteten Fällen hindeuten.

Es zeigt sich, dass eine numerische Berechnung der f-Werte von Absorptionsbanden auch im Falle einfach gebauter Farbstoffe meist sehr mühsam ist. Man findet nun aber, dass der Weg einer numerischen Auswertung weitgehend umgangen werden kann. Es gelingt nämlich, das für die Absorptionsintensität massgebende Übergangsmoment auf dem Wege einer Wägung zu bestimmen, indem man das Gewicht feststellt, das nötig ist, um ein relativ einfach herzustellendes Gebilde aus Karton gemäss der in Figur 7 angedeuteten Weise auszubalancieren.

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

159. Durchströmungsversuche zur Untersuchung der Struktur von Kautschuk-Gelen

von Peter Baertschi.

(21. V. 51.)

1. Einleitung.

Aus der Durchlässigkeit eines Gels für das Quellungsmittel lassen sich, wie in Arbeiten von *H. Kuhn*¹⁾ gezeigt wurde, Aussagen über die Gelstruktur gewinnen. Im folgenden untersuchen wir in Anlehnung an jene Betrachtungen den Fall eines Kautschukgels, wie es durch Aufquellen von vulkanisiertem Kautschuk in Benzol entsteht.

Es ist anzunehmen, dass ein derartiges Kautschukgel ein wattenartiges Netzwerk von Fadenmolekülen darstellt. Dies geht aus dem mechanischen Verhalten sowohl von ungequollenem wie von gequollenem

¹⁾ *H. Kuhn*, Exper. **2**, 64 (1946), Habilitationsschrift Basel, 1946 (diese Arbeiten werden im folgenden als l.c. I bezeichnet).

lenem Kautschuk hervor¹⁾). Wie in l. c. I näher ausgeführt wurde, lässt sich die Durchlässigkeit eines solchen Netzwerks wie folgt charakterisieren:

Wir betrachten einen Gelpropfen der Schichtdicke s (cm) und vom Querschnitt F (cm^2). Das sekundlich durchsickernde Flüssigkeitsvolumen dV/dt ist hierbei gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{dV}{dt} = \Gamma \cdot \frac{\Delta p \cdot F}{s \cdot \eta_0}. \quad (1)$$

Darin ist Δp der Druckabfall in der Gelschicht (Dyn/cm^2), η_0 die Viskosität des Quellungsmittels (Poise) und Γ der Durchlässigkeitskoeffizient (cm^2).

Der Durchlässigkeitskoeffizient Γ wurde l. c. I für den Fall einer watteartigen Gelstruktur ermittelt unter Zugrundelegung der Vorstellung, dass die hydrodynamische Betrachtungsweise eine genügend gute Näherung zur Beschreibung des Verhaltens von Makromolekülen darstellt. Ferner wurde modellmäßig angenommen, dass sich die einzelnen Molekelfäden hydrodynamisch so verhalten wie Fäden von gleichmäßigem, kreisrundem Querschnitt und der Dicke d_h . (Der dabei anzunehmende Wert des hydrodynamischen Durchmessers d_h einer Fadenmolekel stimmt im allgemeinen mit dem aus Röntgendiffraktionsdaten ermittelten Durchmesser ungefähr überein, wie sich auf Grund von Sedimentations- und Diffusionsmessungen²⁾ in einer Reihe von Fällen gezeigt hat).

Unter den erwähnten Annahmen ergibt sich nach l. c. I:

$$\Gamma = \frac{d_h^2 \cdot \frac{\pi}{4}}{\varphi_h \cdot \lambda_{\text{Gel}}}. \quad (2)$$

Darin ist φ_h der Volumenbruch des modellmäßig angenommenen Gelgerüsts bestehend aus Fäden der Dicke d_h und λ_{Gel} ein dimensionsloser Reibungsfaktor, der von der Geometrie des Gelgerüsts, insbesondere vom Packungsgrad φ_h abhängt.

Da sich die hydrodynamische Dicke d_h , wie schon erwähnt, nur ungefähr angeben lässt, ist es wünschenswert, den Durchlässigkeitskoeffizienten eines modellmäßig angenommenen Gelgerüsts nicht nach (2), sondern unter ausschliesslicher Verwendung direkt messbarer Größen zu bestimmen. Dabei ist auch der Packungsgrad

$$\varphi_h \left(= \frac{\text{Volumen des Gelgerüsts}}{\text{Volumen des Gels}} \right)$$

wie er in (2) auftritt, durch den direkt messbaren Volumenbruch

$$\varphi \left(= \frac{\text{Volumen des ungequollenen Hochpolymeren}}{\text{Volumen des Gels}} \right)$$

¹⁾ W. Kuhn, Koll. Z. **76**, 258 (1936); W. Kuhn, R. Pasternak & H. Kuhn, Helv. **30**, 1705 (1947).

²⁾ H. Kuhn & W. Kuhn, J. Polymer. Sci. **5**, 519 (1950); H. Kuhn, J. Coll. Sci. **5**, 331 (1950).

in geeigneter Weise zu ersetzen, da die beiden Größen φ_h und φ im Falle einer Volumänderung beider Quellen voneinander verschieden sind. Die Umformung von (2) im gewünschten Sinn lässt sich folgendermassen erreichen:

Definitionsgemäss gilt

$$\varphi_h = \frac{d_h^2 \pi}{4} \cdot L_{\Sigma}, \quad (3)$$

wobei L_{Σ} die Summe der Längen aller Fäden darstellt, die sich in 1 cm^3 des Gels befinden. Diese Totallänge L_{Σ} lässt sich andererseits auch ausdrücken durch die Beziehung:

$$L_{\Sigma} = \frac{\varphi \cdot \rho \cdot N_L \cdot b}{M_g}. \quad (4)$$

Darin bedeutet ρ die Dichte des ungequollenen Hochpolymeren, M_g das Molekulargewicht der Grundmolekel und b deren Länge in der Kettenrichtung, wie sie sich z. B. aus Röntgen-Daten ermitteln lässt. N_L ist die Loschmidt'sche Zahl.

Durch Einsetzen von (4) in (3) erhalten wir

$$\varphi_h = \frac{d_h^2 \pi}{4} \frac{\varphi \cdot \rho \cdot N_L \cdot b}{M_g} \quad (5)$$

und damit kann an Stelle von (2) auch geschrieben werden:

$$\Gamma = \frac{M_g}{\varphi \cdot \rho \cdot N_L \cdot b \cdot \lambda_{Gel}}. \quad (6)$$

Der Reibungsfaktor λ_{Gel} sollte als dimensionslose Grösse gemäss unsrern Voraussetzungen für ein aus watteartig geknäuelten Fadenmolekeln bestehendes Gel und für eine entsprechende Watteschicht von demselben Packungsgrad φ_h denselben Wert besitzen. Es ergibt sich dann die Möglichkeit λ_{Gel} in Abhängigkeit von φ_h mit Hilfe von Modellversuchen an Watte oder watteähnlich geknäueltem Draht zu ermitteln.

Solche Modellversuche wurden l. c. I in der Weise durchgeführt, dass man Watteschichten verschiedener Packungsdichte von Flüssigkeit durchströmen liess. Aus den sich ergebenden Durchlässigkeitskoeffizienten Γ und der bekannten Dicke der einzelnen Wattefasern konnte λ_{Gel} nach (2) ermittelt werden. Da sich an Watte gewisse Schwierigkeiten zeigten, sind in der Folge von B. Hargitay¹⁾ entsprechende Durchströmungsversuche an Schichten aus dünnem, watteartig geknäueltem Draht durchgeführt worden.

Im folgenden beschreiben wir etwas andersartig gestaltete Modellversuche, welche, wie sich zeigte, praktisch zu demselben Ergebnis hinsichtlich der Grösse λ_{Gel} führten wie die Versuche von Hargitay.

Die besagten Betrachtungen führen somit zu einer konkreten Aussage über die Grösse des Durchlässigkeitskoeffizienten Γ , welchen wir unter der Voraussetzung erwarten, dass das Gel ein watteartiges Netzwerk einzelner Fäden darstellt. Die modellmässig gefundenen Werte für Γ werden wir mit solchen zu vergleichen haben, wie sie sich aus Durchströmungsversuchen an Kautschukgelen experimentell ergeben.

¹⁾ B. Hargitay, unveröffentlicht.

2. Experimentelle Bestimmung der Durchlässigkeit von Kautschukgelen.

Die verwendete Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Gelpropfen diente reiner, schwach vulkanisierter Kautschuk¹⁾, aus welchem kleine Zylinder von 2 bis 4 mm Durchmesser und 5 mm Höhe ausgeschnitten wurden. Man brachte nun einen derartigen Propfen auf das Drahtnetz 1 (Fig. 1), welches auf dem Stützrohr R₁ aufliegt und liess ihn in reinem, frisch destilliertem Benzol quellen.

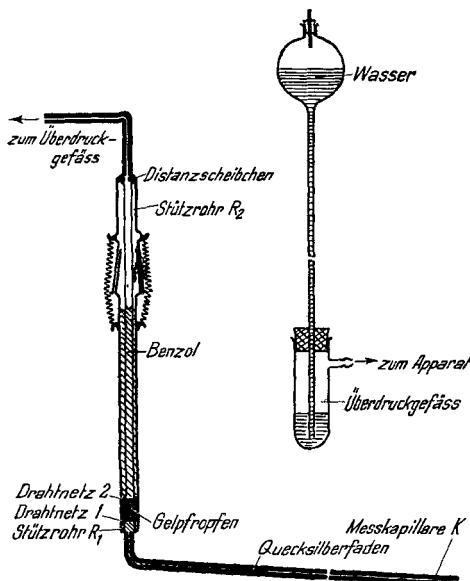


Fig. 1.

Anordnung zur Messung der Durchlässigkeit von Kautschukgelen.

Nachdem der Propfen den gewünschten Quellungsgrad erreicht hatte, wurde er durch ein Drahtnetz 2, das in der aus Fig. 1 hervorgehenden Weise durch ein Rohr R₂ nach oben abgestützt ist, am weiteren Quellen verhindert. Die beiden Stütz-Drahtnetze 1 und 2, zwischen denen der Gelpropfen eingeklemmt ist, bestehen aus 0,2 mm starkem Eisen draht. Um ein Durchtreten des Gels durch die Maschen zu verhindern, wurden zwischen Stütznetzen und Propfen mehrere Scheiben aus Nickelgaze (100 mesh/inch) gelegt. Der mit Benzol gefüllte Raum zwischen unterm Drahtnetz 1 und der Messkapillare K wurde möglichst klein gehalten, um den Einfluss von Temperaturschwankungen auf die Messungen auf ein Minimum zu reduzieren. Durch den Quecksilberverschluss in der schwach geneigten Messkapillare konnte das Benzol am Verdunsten verhindert werden. Der zum Durchpressen des Benzols durch das Kautschukgel erforderliche Überdruck wurde durch eine etwa 150 cm hohe Wassersäule erzeugt.

Die Durchströmungsversuche wurden in einem Thermostatenraum bei 22°C durchgeführt. Je nach der Durchlässigkeit des Propfens dauerte eine Messreihe 200 bis 2500 Stunden. Alle 24 oder 48 Stunden wurde die Distanz des vorderen Quecksilbermeniskus von einer festen Marke gemessen und auf diese Weise das Flüssigkeitsvolumen bestimmt, welches im entsprechenden Zeitintervall durch das Gel gesickert war. Die diesbezüglichen

¹⁾ Qualität M 1181 der Schweizerischen Draht-Kabel- und Gummiwerke, Altdorf.

Ergebnisse an vier Kautschukgelen von verschiedenem Quellungsgrad sind in Fig. 2 dargestellt; als Abszisse ist die Zeit in Stunden, als Ordinate das durchgesickerte Benzolvolumen in mm^3 aufgetragen.

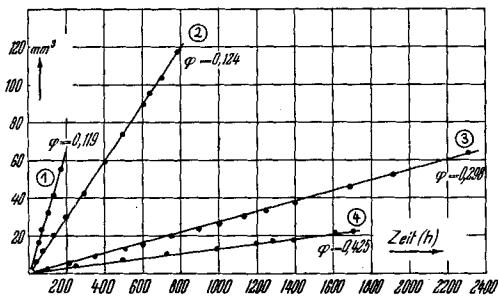


Fig. 2.

Volumen Benzol, welches durch ein Kautschukgel hindurchsickert, in Abhängigkeit von der Zeit für vier Durchströmungsversuche an verschiedenen stark gequollenen Gelen.

Die einzelnen Messpunkte liegen mit einer Streuung von $\pm 5\%$ auf Geraden. Dies bedeutet, dass der durch das Gel gepresste Strom von Benzol, also die Grösse dV/dt während der ganzen Versuchsdauer konstant war. Die den vier Durchströmungsmessungen zugrunde liegenden Versuchsdaten sind mit den Ergebnissen in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Versuchsdaten und Ergebnisse der Durchlässigkeitsmessungen.

Gel Nr.	ungequollen			gequollen			$\frac{dV}{dt} \cdot 10^9$	$\Delta p \cdot 10^5$	$\Gamma \cdot 10^{16}$	
	s_0	d_0	V_0	s	d	V				
1	0,53	0,22	0,02	0,68	0,56	0,17	0,119	93	1,4	116
2	0,53	0,28	0,033	1,07	0,56	0,264	0,124	42	1,4	82
3	0,53	0,46	0,09	1,20	0,56	0,296	0,298	7,5	1,4	16,5
4	0,53	0,50	0,104	0,92	0,58	0,244	0,425	3,6	1,4	5,6

In den Kolonnen 2 bis 4 sind Höhe s_0 , Durchmesser d_0 und Volumen V_0 des ungequollenen Kautschukzyinders eingetragen, in den Kolonnen 5 bis 7 die entsprechenden Grössen für den gequollenen Zustand (in cm bzw. cm^3). Kolonne 8 enthält den Volumenbruch $\varphi = V_0/V$ des Gelbildners. In Kolonne 9 ist das pro Zeiteinheit durchsickernde Flüssigkeitsvolumen in cm^3/sec wiedergegeben, wie es sich auf Grund von Fig. 2 ergibt. Kolonne 10 enthält den Druckabfall im Gelpropfen Δp (in Dyn/cm^2) und Kolonne 11 schliesslich den nach (1) sich ergebenden Durchlässigkeitskoeffizienten Γ (in cm^2).

3. Modellversuche zur Bestimmung des Widerstandskoeffizienten λ_{Gel} .

Zur Ermittlung des Reibungsfaktors λ_{Gel} wurden Ppropfen aus geknäueltem Draht (Fig. 4) in einem passenden Zylinder durch eine viskose Flüssigkeit sinken gelassen (Fig. 3). Aus der Fallgeschwindigkeit v des Ppropfens konnte dann dessen Durchlässigkeitskoeffizient ermittelt werden.

Bezeichnen wir mit F den Querschnitt des Fallrohres, so ist die sekundlich durch den sinkenden Ppropfen hindurchströmende Flüssigkeitsmenge gleich

$$\frac{dV}{dt} = F \cdot v. \quad (7)$$

Die auf den Ppropfen wirkende Kraft ist gleich

$$K = \varphi_h \cdot F \cdot s \cdot (\varrho - \varrho_0) \cdot g, \quad (8)$$

wobei φ_h das Verhältnis des vom geknäuelten Draht eingenommenen Volumens zum Gesamtvolumen des Ppropfens darstellt, ϱ die Dichte des Drahtes und ϱ_0 diejenige der Flüssigkeit bedeutet. Ferner sind F und s Querschnitt und Höhe des kreiszylindrischen Ppropfens und g ist die Erdbeschleunigung.

Der Druckunterschied zwischen unterem und oberem Ende des Ppropfens ergibt sich aus (8) zu

$$\Delta p = \frac{K}{F} = \varphi_h \cdot s \cdot (\varrho - \varrho_0) \cdot g. \quad (8a)$$

Durch Einführung von (7) und (8a) in (1) erhalten wir

$$v = I' \frac{\varphi_h (\varrho - \varrho_0) \cdot g}{\eta_0}, \quad (9)$$

woraus folgt

$$I' = \frac{\eta_0 \cdot v}{\varphi_h (\varrho - \varrho_0) \cdot g}. \quad (9a)$$

Auf Grund von (2) und (9a) ergibt sich

$$\lambda_{Gel} = \frac{d_h^2 \frac{\pi}{4}}{\varphi_h \cdot I'} = \frac{d_h^2 \frac{\pi}{4} (\varrho - \varrho_0) \cdot g}{\eta_0 \cdot v}. \quad (10)$$

Darin ist d_h der Durchmesser des geknäuelten Drahtes.

Alle auf der rechten Seite von (10) auftretenden Größen können experimentell bestimmt werden und die Beziehung erlaubt daher den dimensionslosen Reibungsfaktor λ_{Gel} in Abhängigkeit vom Packungsgrad φ_h zu ermitteln.

Das für die Modellversuche verwendete Fallrohr aus Messing¹⁾ von 70 cm Länge und 5 cm Durchmesser ist in Fig. 3 wiedergegeben. Die Fallgeschwindigkeit v ermittelte man durch Messung der Zeit, welche das heruntersinkende Modell zum Durchlaufen der Strecke zwischen den beiden Fenstern F_1 und F_2 benötigte. Als geeignete Flüssigkeit von genügend hoher Viskosität erwies sich Rizinusöl.

Die Herstellung der Drahtmodelle erforderte einige Sorgfalt. Der hiezu verwendete mit „Soflex“ isolierte Kupferdraht wurde so ineinandergeknäult, dass er in möglichst gleichmässiger Verteilung einen zylinderförmigen Raum der erforderlichen Grösse ausfüllte. Dieses zylindrische Knäuel hatte zunächst nur ungefähr die richtige Begrenzung. Die endgültige Formgebung erfolgte in einem Rohr, dessen lichte Weite dem gewünschten Aussendurchmesser des Modells (44 bis 48 mm) entsprach. In diese Matrize wurde das Modell durch geeignetes Drücken und Aufweiten eingepasst. Der Durchmesser des Modells wurde so gewählt, dass der Spielraum im Fallrohr ungefähr dem mittleren

¹⁾ Ein Glasrohr von genügend gleichmässigem Innendurchmesser war nicht erhältlich.

Porendurchmesser des Drahtknäuels entsprach. Versuche zeigten, dass in diesem Falle praktisch keine Randeffekte auftreten, d.h. eine merkliche Reibung des Modells an der Rohrwand wurde vermieden, andererseits aber auch eine vermehrte Randströmung des Öls unterbunden.

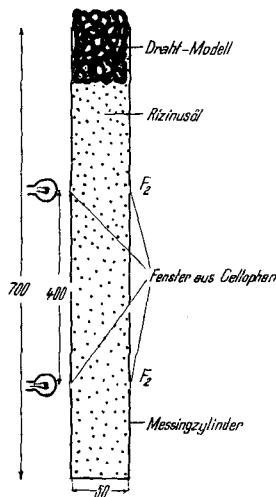


Fig. 3.
Fallrohr für die Modellversuche.

Fig. 4 zeigt einige fertige Modelle von verschiedenen Packungsgraden. Die Höhe s der Knäuelzylinder lag zwischen 5 und 12 cm.

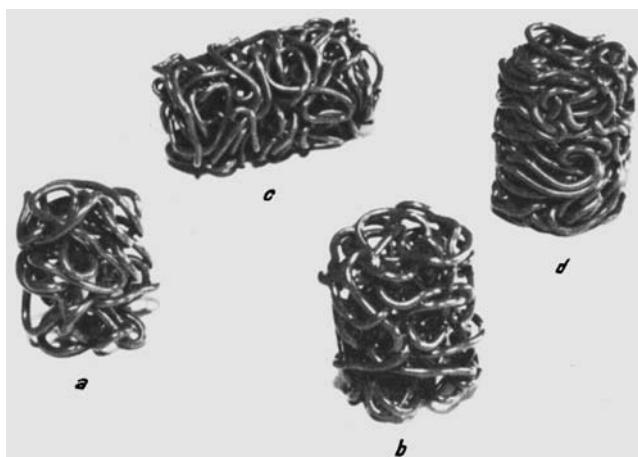


Fig. 4.
Drahtmodelle

a) $\varphi_h = 0,09$; b) $\varphi_h = 0,17$; c) $\varphi_h = 0,25$; d) $\varphi_h = 0,36$.

Der Sedimentationswiderstand wird bei streng statistischer Knäuelung etwas verschieden sein vom Widerstand im Falle eines in der oben beschriebenen Weise geknäulten Modells und überdies vom Verhältnis A_m/d_h zwischen Länge des statistischen Vorzugs-elements und hydrodynamischer Dicke abhängen. Im Falle nicht allzu kleiner Werte des Packungsgrades können aber solche Effekte nur von untergeordneter Bedeutung sein, so dass wir darauf verzichten könnten, die Modelle nach einem streng statistischen Verfahren herzustellen^{1).}

Durchführung der Fallversuche: Das Modell, mit einer Pinzette gehalten, wurde langsam in das Ricinusöl eingesenkt, so dass alle Luft in den Poren Zeit zum Entweichen hatte. Der vollständig eingetauchte Ppropfen wurde sodann freigelassen und die Zeit zwischen dem Durchgang am oberen und untern Fenster gemessen.

Jedes Modell wurde zwei- bis dreimal in einer und ebenso oft in umgekehrter Orientierung fallengelassen. Die hierbei auftretende Streuung der Fallzeiten war kleiner als $\pm 1\%$.

Um den Einfluss der Randstörungen zu untersuchen, wurden die Modelle mittels einer Zange um etwa 1 mm verengt resp. erweitert. Die Fallzeiten änderten sich dadurch nur innerhalb von 2% in der zu erwartenden Richtung. Zum gleichen Zweck wurden Versuche ausgeführt, bei denen das Fallrohr um 4° schief stand. Dabei traten keine, die normale Streugrenze von $\pm 1\%$ überschreitenden Änderungen der Fallzeiten auf. Durch diese Versuche dürfte die Vernachlässigbarkeit der Randeffekte genügend begründet sein.

In Fig. 5 ist der nach (10) berechnete Widerstandscoefficient λ_{Gel} in Funktion des Packungsgrades φ_h aufgetragen. Die in (10) eingehenden Konstanten hatten folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{Durchmesser des Drahtes . . . } & d_h = 0,26 \text{ cm} \\ \text{Dichte des Drahtes } & \varrho = 2,85 \text{ g/cm}^3 \\ \text{Dichte des Öls } & \varrho_0 = 0,96 \text{ g/cm}^3 \\ \text{Viskosität des Öls } & \eta_0 = 7,14 \text{ Poise.} \end{aligned}$$

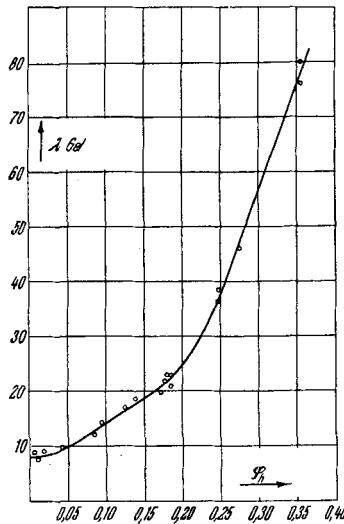


Fig. 5.
Reibungswiderstand λ_{Gel} in Funktion der Packungsdichte φ_h für Ppropfen aus geknäueltem Draht.

¹⁾ Im Falle isolierter Fadenmoleküle dagegen wird der Sedimentationswiderstand sehr stark von solchen Effekten abhängen, wie insbesondere in Arbeiten von *W. Kuhn & H. Kuhn* ausführlich gezeigt wurde, so zum Beispiel in *J. Polymer Sci.* 5, 519 (1950).

Die Fig. 5 zugrunde liegenden Messungen wurden an 15 verschiedenen Modellen ausgeführt. Weitere Punkte der Kurve wurden durch nachträgliches Zusammendrücken einzelner Modelle erhalten. Alle gemessenen Werte von λ_{Gel} liegen innerhalb von $\pm 10\%$ um die in Fig. 5 ausgezogene Kurve. Diese Streuung ist bemerkenswert klein, wenn man bedenkt, dass es sich hier nicht um geometrisch definierte Gebilde, sondern um Drahtknäuel mit relativ wenig statistischen Elementen handelt.

Die bereits erwähnten Modellversuche von *Hargitay*, welcher wattebauschartig zusammengeknäulten Draht von 0,2 mm Durchmesser mit Rizinusöl durchströmte, ergaben Widerstandskoeffizienten λ_{Gel} , die um rund 20% tiefer lagen als die hier erhaltenen λ_{Gel} -Werte.

4. Diskussion der Resultate.

Im folgenden ermitteln wir den Durchlässigkeitkoeffizienten Γ von Kautschukgelen unter Zugrundelegung der Annahme, dass das Gel ein watteartiges Netzwerk von Fadenmolekülen darstellt, und dass zudem die hydrodynamische Betrachtungsweise zur Beschreibung des Verhaltens dieser Moleküle zulässig sei.

Wir erhalten die gesuchten Durchlässigkeiten, indem wir die für Kautschuk geltenden Größen in (6) einsetzen. Die Dichte ϱ betrug 0,95 g/cm³, das Molekulargewicht M des monomeren Rests (Isopren) ist gleich 68, und dessen Länge b wurde aus Röntgendiffraktionsdaten zu 5,0 Å ermittelt. Der messbare Volumenbruch φ kann in unserm Falle dem hydrodynamischen Packungsgrad φ_h gleichgesetzt werden, da bei der Quellung des Kautschuks in Benzol praktisch keine Volumenveränderung stattfindet, und weil wir eine eventuell vorhandene schwache Solvatation der Molekelfäden vernachlässigen können. Der einem bestimmten Wert von φ (= φ_h) entsprechende Reibungsfaktor λ_{Gel} lässt sich somit Figur 5 entnehmen.

In Tabelle 2 sind die nach (6) berechneten Durchlässigkeiten Γ_{ber} für die vier experimentell untersuchten Kautschukgele den gemessenen Werten Γ_{exp} (Tab. 1) gegenübergestellt.

Tabelle 2.

Vergleich der nach Gl. (6) und Fig. 5 berechneten Durchlässigkeiten Γ_{ber} mit den experimentell erhaltenen Werten Γ_{exp} .

Gel Nr.	φ	$\Gamma_{\text{ber}} \cdot 10^{16}$	$\Gamma_{\text{exp}} \cdot 10^{16}$	$\frac{\Gamma_{\text{exp}}}{\Gamma_{\text{ber}}}$
1	0,119	13,2	116	8,8
2	0,124	11,2	82	7,3
3	0,298	1,42	16,5	11,6
4	0,425	0,52	5,6	10,8

Aus Tabelle 2 erkennt man zunächst, dass die wirkliche Durchlässigkeit Γ_{exp} aller vier untersuchten Kautschukgele rund 10mal grösser ist als die modellmässig berechnete Γ_{ber} . Dies bedeutet offenbar, wieder unter Voraussetzung der Gültigkeit der Hydrodynamik,

dass unsere Modellvorstellung der watteartig verknäuelten, nicht solvatisierten Einzelmolekülen für ein Kautschukgel nicht ganz zu treffend sein kann. Es ist leicht ersichtlich, dass die Diskrepanz zwischen experimentellen und theoretischen Werten nicht durch eine Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an den Fäden des Gelbildners ($\varphi_h > \varphi$) erklärt werden kann. In diesem Falle müsste die gemessene Durchlässigkeit Γ_{exp} kleiner sein als die berechnete Γ_{ber} , als Folge der Vergrößerung des hydrodynamischen Durchmessers der Kautschukmolekülen.

Die erhöhte Durchlässigkeit wirklicher Kautschukgele gegenüber unserm Gel-Modell kann durch die Annahme erklärt werden, dass die untersuchten Gele keine einfache Wattestruktur besitzen, sondern dass die einzelnen Molekelfäden merklich assoziiert sind, was zur Folge hat, dass das Netzwerk besser durchspülbar wird. Die Verhältniszahlen in der letzten Kolonne von Tabelle 2 besagen in diesem Falle, dass das Netzwerk unserer Kautschukgele im Mittel aus Bündeln zu ungefähr 10 Molekelfäden aufgebaut ist, vorausgesetzt, dass diese nicht von einer Solvathülle umgeben sind. Eine Zunahme der Assoziation mit steigendem Packungsgrad, wie sie zu erwarten wäre, wird von den Zahlen angedeutet, ist jedoch unsicher.

Der Unterschied zwischen gemessenen und modellmäßig berechneten Durchlässigkeiten könnte auch teilweise in einer durch die molekulare Struktur von Gelgerüst und Quellungsmittel bedingten Abweichung von der Hydrodynamik liegen. Nach einer Betrachtung von *W. Kuhn*¹⁾ würde sich eine derartige Abweichung tatsächlich in einer Verringerung des Reibungswiderstandes äussern, in Übereinstimmung mit unserm in Tabelle 2 wiedergegebenen Befund.

Ähnliche Abweichungen, d. h. etwas grössere Durchlässigkeit von Gelen als auf Grund der Hydrodynamik für nicht assoziierte Netzwerke zu erwarten wäre, ergeben sich auch aus Messungen von *E. Walker*²⁾ an Gelatinegel mit einer Packungsdichte von 0,05 und aus Messungen von *R. Signer & H. Egli*³⁾ an Methylcellulosegel ($\varphi = 0,015$) und Gelatinegel ($\varphi = 0,009$ bis 0,07).

Zu analogen Ergebnissen führen Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit von Fadenmolekelfilzen in der Ultrazentrifuge, welche von *H. Kuhn* (l. c. I) erstmals quantitativ gedeutet wurden. Im Falle von Nitrocellulosefilzen ($\varphi = 0,0075$) ergibt sich nach Messungen von *H. Mosimann*⁴⁾ eine 2,3mal so grosse Sedimentationsgeschwindigkeit als sie auf Grund des hier verwendeten hydrodynamischen Modells für den Fall fehlender Assoziation zu erwarten wäre.

¹⁾ *W. Kuhn*, Exposé au Colloque des Grosses Molécules, Paris 1948.

²⁾ *E. Walker*, unveröffentlicht, siehe l. c. I.

³⁾ *R. Signer & H. Egli*, Proc. of the Internat. Colloquium on Macromolecules, Holland 1949, p. 179; vgl. auch Diskussionsbemerkungen von *H. Kuhn* zum Referat von *Signer & Egli*, ibid. p. 392-(D.B. Centen/s Uitgevers-Matschappij N.V. Amsterdam 1950).

⁴⁾ *H. Mosimann*, Helv. **26**, 61 (1943).

Abschliessend sei noch auf eine kürzlich erschienene Arbeit von *W. Kuhn*¹⁾ verwiesen, in welcher unter anderem der Transportmechanismus behandelt wird, wie er bei der Durchspülung sehr dicht gepackter Gele mit Poren von molekularer Grössenordnung anzunehmen ist. Es zeigt sich, dass in diesem Falle die Beweglichkeit der Quellungsmittelmolekülen, wie sie sich aus der Selbstdiffusionskonstanten ergibt, zu höhern Durchlässigkeiten führt als eine hydrodynamische Strömung. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass für dicht gepackte Gele ein derartiger Transportmechanismus für die Durchlässigkeit massgebend wird. Im Falle des dichtesten unserer Kautschuk gele ($\varphi = 0,425$) führt die Betrachtungsweise von *W. Kuhn* zu einer Durchlässigkeit, die wesentlich besser mit der experimentell gemessenen übereinstimmt als die hydrodynamisch berechnete. Erwartungsgemäss finden wir dagegen bei den locker gebauten Gelen ($\varphi = 0,12$), dass die Hydrodynamik die experimentell bestimmten Durchlässigkeiten besser wiederzugeben vermag.

Zusammenfassung.

Es wird die Durchlässigkeit von Kautschukgel-Schichten verschiedener Packungsdichte φ für Benzol gemessen, um zu Aussagen über die Struktur derartiger Gele zu gelangen.

Der unbekannte Reibungsfaktor λ_{Gel} wird an Hand von Modellversuchen bestimmt, bei denen zylindrische Propfen aus geknäueltem Draht in einem passenden Fallrohr durch Rizinusöl sinken gelassen und die entsprechenden Fallgeschwindigkeiten gemessen werden.

Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der hydrodynamischen Betrachtungsweise und der Annahme einer vollständigen Aufteilung des Gelgerüsts in einzelne Molekelfäden, führt die modellmässige Berechnung der Gel-Durchlässigkeiten zu Werten, die für alle vier untersuchten Gele rund 10mal kleiner sind als die experimentell bestimmten Durchlässigkeiten.

Die beobachtete Diskrepanz dürfte teilweise auf einer schwachen Assoziation der Einzelmoleküle im Gelgerüst, teilweise auf Abweichungen von den hydrodynamischen Gesetzen infolge der molekularen Struktur von Gelgerüst und Quellungsmittel beruhen.

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

¹⁾ *W. Kuhn*, Z. El. Ch. **55**, 207 (1951).