Versuche über die Beweglichkeit von Fremdmolekülen in gequollenem und in elastisch festem Kautschuk

Autor(en): **Kuhn, Werner / Suhr, H. / Byffel, K.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **14 (1941)**

Heft VII

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-111190

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Copyright 1941 by Schweizerische Physikalische Gesellschaft.
Société Suisse de Physique. — Società Fisica Svizzera.
Nachdruck verboten. — Tous droits réservés. — Printed in Switzerland.

Versuche über die Beweglichkeit von Fremdmolekülen in gequollenem und in elastisch festem Kautschuk

von **Werner Kuhn, H. Suhr** und **K. Ryffel.**

(20. X. 1941.)

1. Problemstellung.

Es ist ein wichtiger Bestandteil der neueren Vorstellungen über die Kautschukelastizität, dass die Teile der Fadenmoleküle, aus welchen der Kautschuk aufgebaut ist, die Möglichkeit besitzen, rasche und zum Teil beträchtliche Brown'sche Bewegungen auszuführen[1]). Dabei ist wesentlich, dass diese Bewegungen nicht nur in Lösungen von Kautschuk, etwa in Benzol, sondern auch im elastisch festen Kautschuk selbst stattfinden können. Das Vorhandensein solcher Bewegungsmöglichkeiten und das Ausmass derselben ist, wie wir noch eingehender auseinandersetzen werden, von so grosser Bedeutung für das Verständnis der Eigenschaften nicht nur des Kautschuks, sondern der hochpolymeren Stoffe überhaupt, dass die Untersuchung solcher Bewegungen als der Schlüssel zum Verständnis der Eigenschaften dieser Stoffe anzusehen ist.

Da es bestimmt mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, die Bewegungen einzelner Teile der etwa im Kautschuk vorhandenen Riesen-Fadenmoleküle selbst unmittelbar festzustellen, haben wir uns entschlossen, *die Möglichkeit von Brown'schen Bewegungen im Kautschuk dadurch aufzuzeigen, dass die selbständige Beweglichkeit mehr oder weniger grosser, in den Kautschuk gebrachter Fremdmoleküle nachgewiesen wird.* Wir werden im Nachstehenden über einige bisherige Ergebnisse solcher Untersuchungen berichten.

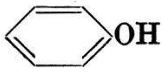
Die ursprüngliche Absicht ging eigentlich dahin, fremde Moleküle von möglichst grossem, bekanntem Molekulargewicht und zwar womöglich solche Moleküle, welche ähnlich wie Kautschuk selbst, Kettenmoleküle sind, in elastisch festem Kautschuk mole-

[1]) Vgl. Zusammenfassende Darstellung von W. Kuhn, Ztschr. f. angew. Chem. **51**, 640 (1938).

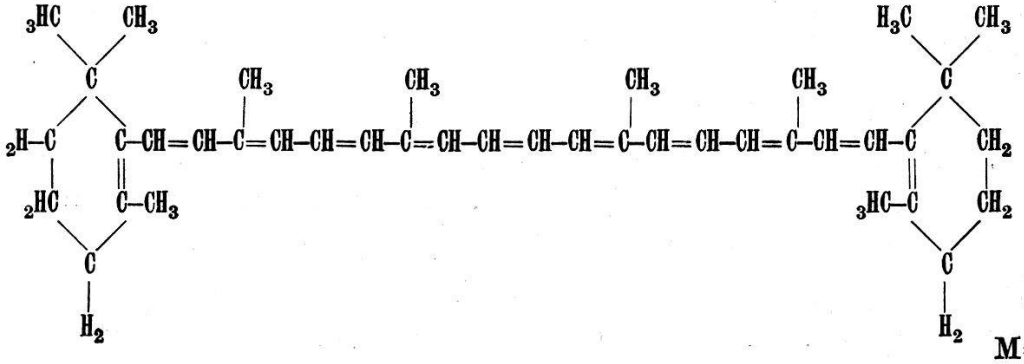
kular zu verteilen und an diesen Molekülen oder an ihren Teilen eine Beweglichkeit festzustellen; insbesondere war es die Absicht, solche Kettenmoleküle durch eine rasche Dehnung des elastisch festen Kautschuks, in welchem sie gelöst waren, teilweise zu orientieren und diese Orientierung auf optischem Wege an einer in das Kettenmolekül eingebauten chromophoren Gruppe festzustellen. Bereits beim Einbringen der farbigen Substanzen in den Kautschuk wurden aber Diffusionserscheinungen beobachtet, die für sich genommen das Problem schon weitgehend beleuchten und die wir daher mitteilen wollen.

2. Versuchssubstanzen.

Der Übersicht halber und um nachher auf die mitgeteilten Formeln jederzeit zurückgreifen zu können, geben wir nachstehend eine Zusammenstellung der Substanzen, deren Beweglichkeit wir im gequollenen oder im lösungsmittelfreien, elastisch festen Kautschuk untersucht haben.

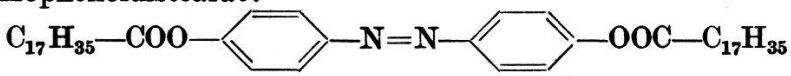
1. Phenol:  Molekulargewicht M = 94.

2. Carotin:



M=536.

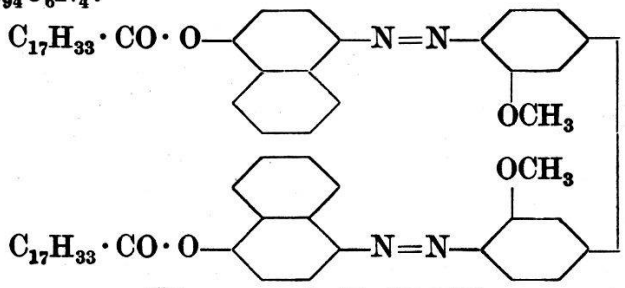
3. p, p′-Azophenoldistearat:



M = 746.

(Stearinsäure = $C_{17}H_{35}COOH$)

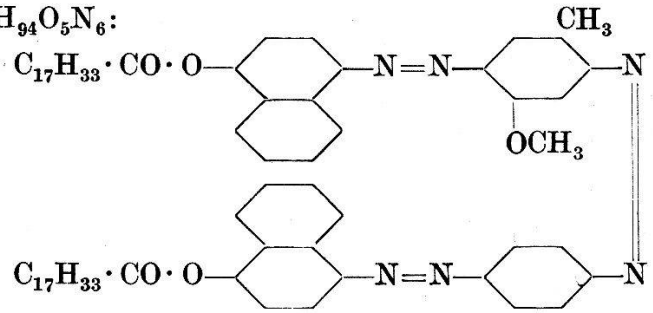
4. Farbstoff $C_{70}H_{94}O_6N_4$:



M = 1086.

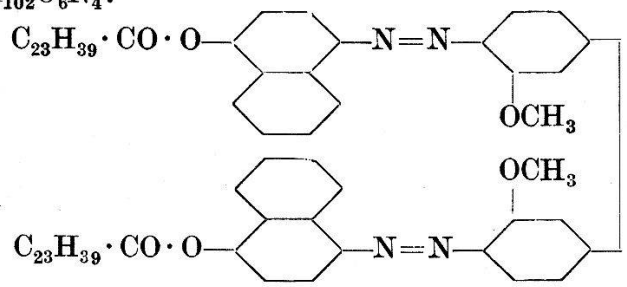
(Ölsäure = $C_{17}H_{33}COOH$)

5. Farbstoff $C_{70}H_{94}O_5N_6$:



M = 1098.

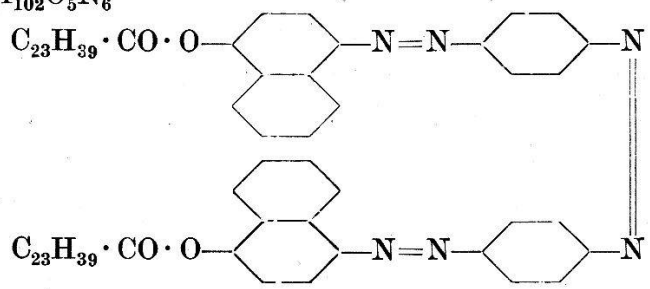
6. Farbstoff $C_{82}H_{102}O_6N_4$:



M = 1238.

$C_{23}H_{39}COOH$=Phenylstearinsäure (Gemisch von 9- und 10-Phenylstearinsäure).

7. Farbstoff $C_{82}H_{102}O_5N_6$



M = 1250.

3. Versuche über Diffusion in gequollenem Kautschuk.

Versuche über die *Diffusion dieser Stoffe* in gequollenem Kautschuk ergaben sich beim Bestreben, für die geplanten optischen Versuche homogen mit den Farbstoffen ausgefärbte durchsichtige Kautschuklamellen herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden planparallele, etwa 1—2 mm dicke Platten aus klar durchsichtigem, schwach vulkanisiertem Kautschuk zunächst in reines Benzol bei etwa 20° C hineingelegt. Sie gehen dabei, da es sich wie gesagt um Platten aus schwach *vulkanisiertem* Kautschuk handelt, nicht in Lösung. Sie quellen vielmehr auf, bis ein bestimmter Sättigungsgrad erreicht ist. In unserem Falle vergrösserte sich das Volumen der Kautschukplatten beim Einlegen in Benzol von 20° C auf das etwa 5fache des Volumens der lösungsmittelfreien Substanz.

Bringt man nun eine solche vorgequollene Lamelle in eine benzolische Lösung von Carotin (Nr. 2 der Tabelle), so kann man feststellen, dass das in der Benzollösung vorhandene Carotin ausserordentlich rasch in die Lamelle eindringt, so dass diese schon in wenigen Minuten homogen durchgefärbt ist. Sagen wir, dass die

Lamelle im Verlaufe von etwa 10 Minuten homogen durchgefärbt sei, so bedeutet das, dass ein Carotinmolekül im Mittel etwa eine Zeit $\tau = 10$ Min. $= 600''$ braucht, um in der Lamelle einen Weg x von etwa 0,5 mm zurückzulegen und dieses bedeutet auf Grund der Beziehung $\tau = x^2/2D$, dass die Diffusionskonstante D für Carotin in der gequollenen Kautschuklamelle ungefähr gleich ist

$$D = \frac{x^2}{2\tau} = \frac{25 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 600} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Die Diffusionskonstante für Rohrzucker in Wasser ist bekanntlich bei 20° C etwa gleich $3{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec. Der Vergleich zeigt, dass sich Carotin in der gequollenen Kautschuklamelle fast ebenso leicht und schnell wie Rohrzucker in Wasser bewegen kann.

Legen wir die in Benzol vorgequollene Kautschuklamelle anstatt in eine Carotinlösung in eine benzolische Lösung von Azophenoldistearat (Versuchssubstanz Nr. 3), $M = 746$, so zeigt sich, dass wir bei 20° C anstatt einige Minuten, mehr als eine Stunde warten müssen, bis die Lamelle homogen mit der farbigen Substanz durchgefärbt ist; in ähnlicher Weise wie vorhin ergibt sich daraus, dass die Diffusionskonstante etwa 10mal kleiner, also etwa gleich $2 \cdot 10^{-7}$ sein wird.

Im selben Sinne, aber noch viel deutlicher wird die Änderung, wenn wir die in Benzol vorgequollenen Kautschuklamellen in eine benzolische Lösung der Farbstoffe Nr. 4 oder 5 der vorgenannten Tabelle einlegen. Hier sind auch nach Verlauf von 5 Stunden nur die äussersten Schichten der Lamellen angefärbt, während die inneren Teile der Lamellen noch ungefärbt sind. Man kann sich hiervon überzeugen, indem man die Lamellen nach passender Zeit aus der Farbstofflösung entfernt und durchschneidet. Sagen wir, dass die Lamelle im Verlaufe von 4 Stunden etwa bis zu einer Tiefe von 0,2 mm homogen angefärbt ist, so heisst dies, dass der Diffusionskoeffizient für die Farbstoffe Nr. 4 und 5 ungefähr gleich $D = 10^{-8}$ wird, also bereits mehr als 100mal kleiner als für das Carotin (Nr. 2).

Beim Übergang zu den Farbstoffen Nr. 6 und 7 nimmt die zur homogenen Durchfärbung erforderliche Zeit nochmals um mindestens das Doppelte zu, der Diffusionskoeffizient also auf etwa $5 \cdot 10^{-9}$ ab.

Diese Ergebnisse zeigen, dass keine Rede davon sein kann, dass die Diffusionskonstante D einfach umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht wäre. Bei Verdoppelung des Molekulargewichtes erfolgt ja tatsächlich eine Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit anstatt um einen Faktor *1,41* ungefähr um einen Faktor *100* oder *200*.

4. Molekülbeweglichkeit in lösungsmittelfreiem, elastisch festem Kautschuk.

a) *Diffusion.*

Ausser diesen Versuchen über Beweglichkeit fremder Moleküle in gequollenem Kautschuk können noch einige Ergebnisse über Molekülbeweglichkeit in lösungsmittelfreiem, elastisch festem Kautschuk mitgeteilt werden. Es zeigt sich, dass die Molekülbeweglichkeit hier ausserordentlich viel kleiner als die Beweglichkeit im gequollenen Kautschuk ist. Für einige Versuchssubstanzen ist sie, wie wir sehen werden, immer noch erheblich, für andere aber kaum mehr nachweisbar.

Orientierende Zahlenwerte für die Beweglichkeit von Phenol (Nr. 1 der Tabelle untersuchter Stoffe) in elastisch festem Kautschuk ergaben sich bei Versuchen, in deren Verlauf dünne Kautschukhäute als für Phenol durchlässige, für Wasser undurchlässige Membranen benützt wurden. Es wurde hier die Geschwindigkeit, mit welcher das Phenol aus einer phenolhaltigen wässerigen Lösung in zunächst phenolfreies Wasser durch die Membran hinübertritt, festgestellt. Aus dieser Durchtrittsgeschwindigkeit ergab sich die Diffusionskonstante von Phenol in elastisch festem Kautschuk zu ungefähr $D = 10^{-11}$ cm²/sec.

Die genaue Grösse dieses Zahlenwertes hängt ausser von der Dicke der benützten Kautschuklamelle und den Phenolkonzentrationen in den beiderseits der Lamelle benützten Lösungen auch noch vom Verteilungskoeffizienten des Phenols zwischen Wasser und Kautschuk, sowie von der Molekülgrösse des Phenols im Kautschuk ab. Diese beiden letzteren Grössen mussten unter Beiziehung von Daten über das Verhalten des Phenols gegenüber andern Lösungsmitteln geschätzt werden. Die Angabe $D = 10^{-11}$ für Phenol in elastisch festem Kautschuk wird also in der Grössenordnung, kaum aber im genauen Betrage richtig sein.

Der Vergleich der Diffusionskonstanten $D = 10^{-11}$ für Phenol in lösungsmittelfreiem Kautschuk mit den Zahlen, die wir für die Verbindungen 2 bis 7 am gequollenem Kautschuk erhalten hatten (z. B. $D = 2 \cdot 10^{-6}$ für Carotin), zeigt deutlich, *dass die Molekülbeweglichkeit im lösungsmittelfreien Kautschuk um viele Grössenordnungen kleiner als im gequollenen Kautschuk ist.*

Es muss andererseits die Beweglichkeit des Phenols mit einer Diffusionskonstanten von $D = 10^{-11}$ im elastisch festen Kautschuk noch immer als *sehr erheblich* angesehen werden. Tatsächlich konnte, wie schon angedeutet wurde und wie an anderer Stelle ausführlicher beschrieben wird, der elastisch feste Kautschuk zur Herstellung einer für Wasser undurchlässigen, *für Phenol dagegen durchlässigen Membran* benützt werden.

Eine anschauliche Vorstellung von der Molekülbeweglichkeit, die mit der Diffusionskonstanten $D = 10^{-11}$ verknüpft ist, können wir uns machen, indem wir die Zeit angeben, welche das Phenolmolekül braucht, um im elastisch festen Kautschuk eine Strecke von der Gröese des eigenen Moleküldurchmessers, also von etwa $3 \cdot 10^{-8}$ cm zurückzulegen. Diese Zeit wird

$$\tau = \frac{x^2}{2\,D} = \frac{9 \cdot 10^{-16}}{2 \cdot 10^{-11}} = 4{,}5 \cdot 10^{-5}\ \text{sec.}$$

Von ähnlicher Grösse, wahrscheinlich noch etwas kürzer, dürfte auch die Zeit sein, welche das Molekül braucht, um sich im elastisch festen Kautschuk einmal um 180° zu drehen. *Eine Brown'sche Bewegung, bei der sich das Molekül in einer Sekunde etwa 20,000 mal um seine Achse dreht und ebensooft eine Translation um seine eigene Länge erfährt, kann bestimmt als lebhaft bezeichnet werden.*

Wie bereits gesagt, können wir andererseits vorerst gequollene Lamellen erhalten, welche nur in den oberflächennahen Teilen angefärbt sind, indem wir gequollene Kautschuklamellen für einige Stunden in benzolische Lösungen der Farbstoffe Nr. 4—7 einlegen. Aus solchen in den Oberflächenbezirken angefärbten Lamellen kann man das Benzol durch Abdunsten bei 20° und nachfolgendes gelindes Erwärmen im Vakuum entfernen, ohne dass die Konzentration des gelösten Farbstoffes sich dabei innerhalb der Lamelle ausgleichen würde. *In solchen, von der Oberfläche her angefärbten, lösungsmittelfreien Lamellen hat sich die unhomogene Farbstoffverteilung seit jetzt mehr als 2 Jahren erhalten.* Es war in dieser Zeit kaum eine Andeutung für einen Konzentrationsausgleich durch Diffusion des Farbstoffes in der lösungsmittelfreien Lamelle festzustellen. Wir haben dies wahrscheinlich dahin zu deuten, dass der von den Farbstoffmolekülen 4—7 im elastisch festen Kautschuk im Verlaufe von zwei Jahren zurückgelegte Weg kleiner als etwa $^1/_{10}$ mm ist. Dies wiederum bedeutet, dass die Diffusionskonstante D kleiner als $\frac{10^{-4}}{2 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 10^7}$, also kleiner als 10^{-12} cm²/sec sein wird. Der Konzentrationsausgleich durch Diffusion, welcher in der gequollenen Lamelle einige Stunden beansprucht, benötigt also in der lösungsmittelfreien Lamelle mindestens einige Jahre, vielleicht sogar sehr viel längere Zeit.

b) *Optische Versuche.*

Das bisherige Ergebnis von *optischen Versuchen*, von deren beabsichtigter Durchführung bereits in der Einleitung gesprochen wurde, unterstützt die soeben ausgesprochene Vermutung, dass die Diffusionskonstante für die Farbstoffe 4—7 im elastisch festen,

lösungsmittelfreien Kautschuk wesentlich kleiner als 10^{-12} sein wird. Die optischen Versuche, über die wir jetzt kurz berichten wollen, lassen bei den Farbstoffen 4—7 tatsächlich auf eine weitgehende Einschränkung der Brown'schen Bewegung schliessen.

Diese Versuche wurden folgendermassen durchgeführt: Die gequollenen Lamellen wurden zunächst durch Einlegen in benzolische Farbstofflösungen homogen angefärbt; das von den Lamellen aufgenommene Benzol wurde darauf durch Abdunsten bei Zimmertemperatur und nachfolgendes Erwärmen im Vakuum auf etwa 80° C entfernt. Die so gewonnenen gefärbten, lösungsmittelfreien Lamellen wurden sodann innerhalb etwa 10^{-3} sec auf das Doppelte ihrer normalen Länge gedehnt und darauf optisch untersucht. Die optische Untersuchung bestand in einem quantitativen Vergleich der optischen Absorption parallel und senkrecht zur Dehnungsrichtung. Man darf annehmen, dass die fadenförmigen Moleküle beim Dehnen des Kautschuks, in welchen sie eingebettet sind, eine Orientierung erfahren und dass das orientierte Molekül parallel und senkrecht zu seiner Längsachse eine verschiedene Absorption besitzt[1]). *Solange als die durch den Dehnungsvorgang erzwungene Orientierung der Moleküle anhält, dürfte also mit einer Verschiedenheit der optischen Absorption für Licht, dessen Schwingungsrichtung parallel bzw. senkrecht zur Dehnungsrichtung liegt, gerechnet werden.* Tatsächlich zeigte sich nun, dass bei Lamellen, die mit den Farbstoffen Nr. 4—7 angefärbt waren, nach dem Dehnen ein *bleibender Dichroismus* auftritt. Im Gegensatz hierzu wurde an den mit *Carotin* angefärbten Lamellen *kein Dehnungsdichroismus* beobachtet, auch dann nicht, wenn die optische Untersuchung innerhalb etwa 10^{-3} sec nach Erreichung des Dehnungszustandes durchgeführt wurde.

Diese Versuche und deren Deutung sind noch nicht ganz abgeschlossen. Es ist möglich, dass wir den Schluss ziehen müssen, dass die Carotinmoleküle im elastisch festen Kautschuk noch immer eine erhebliche Bewegungsfreiheit besitzen, dass diese aber bei den Farbstoffen 4—7 praktisch aufgehört hat. Das ist eine Schlussfolgerung, die auf Grund der Diffusionsbeobachtungen an den gequollenen Lamellen qualitativ zu erwarten ist, die aber in quantitativer Hinsicht noch erheblich wird präzisiert werden können.

---

[1]) Im Falle von p-Nitrosodimethylanilin ist ein solcher Dichroismus durch künstliche Orientierung der Moleküle in einem elektrischen Felde und Beobachtung der optischen Absorption von parallel und senkrecht zum angelegten Felde schwingendem Licht tatsächlich nachgewiesen worden. Für gewisse Wellenlängen kann der Dichroismus ein totaler sein; d. h. das Molekül absorbiert eine bestimmte Wellenlänge beispielsweise nur, wenn das Licht senkrecht zur Molekülachse, nicht aber, wenn es parallel zur Molekülachse schwingt. Vgl. W. Kuhn, H. Duehrkop und H. Martin, Z. phys. Chem. (B) **45**, 121 (1939).

5. Folgerungen.

Wir können aus den beschriebenen Versuchen im gequollenen und im elastisch festen Kautschuk mit Bestimmtheit den Schluss ziehen, dass im gequollenen Kautschuk grosse Moleküle vom Molekulargewicht 1000 und darüber noch eine sehr erhebliche Bewegungsfreiheit (Brown'sche Bewegung) besitzen, dass aber diese Bewegung (Diffusionskonstante) durchaus nicht proportional mit der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht, sondern sehr viel rascher mit steigendem Molekulargewicht abnimmt.

Es ist weiter sichergestellt, dass Brown'sche Bewegung von Molekülen nicht nur im gequollenen, sondern auch im elastisch festen Kautschuk stattfindet (Diffusion von Phenol) und dass auch diese Bewegung mit steigendem Molekulargewicht stark abnimmt, so dass alle Bewegungen im elastisch festen Kautschuk langsamer als im gequollenen Kautschuk erfolgen. Aus der Tatsache, dass Phenol im Gegensatz zu Wasser von der Lamelle aufgenommen wird und diffundiert, ist dabei zu entnehmen, *dass Aufnahme und Diffusion nicht nur durch die Grösse des aufzunehmenden Moleküls bedingt sind*, dass es sich *nicht einfach um eine Siebwirkung* (Maschenweite) einer vorgegebenen Membran handelt, sondern dass das Eindringen eines Moleküls in die Membran und die Diffusion sowohl von den Wechselwirkungskräften zwischen Molekül und Membran, als auch von der Grösse des eindringenden Moleküls abhängen.

Es ist durch die Versuche ferner sichergestellt, *dass in einer und derselben hochmolekularen Substanz nebeneinander Bewegungsvorgänge zum Teil mit grosser, zum Teil mit sehr kleiner Geschwindigkeit stattfinden.* Es ist weiter anzunehmen, dass solche Beweglichkeiten und solche Unterschiede in den Beweglichkeiten *nicht auf Fremdmoleküle, die in den Kautschuk herein gebracht werden, beschränkt bleiben*, sondern dass Teile der Fadenmoleküle des Kautschuks selbst an solchen Bewegungen Teil haben, und es ist zu folgern, *dass verschieden grosse und chemisch verschieden gebaute Teile ihre Brown'sche Bewegung in der Substanz mit verschieden grosser effektiver Geschwindigkeit ausführen.* Der letztere Punkt ist für die Deutung der elastischen Eigenschaften hochmolekularer Substanzen besonders wichtig. Anschliessend an eine rasch hervorgebrachte Deformation werden sich nämlich einzelne Spannungsanteile, welche gewissen, durch die Deformation bewirkten Lageverschiebungen in der Substanz entsprechen, durch Neuordnung der Moleküle rasch, andere dagegen nur langsam ausgleichen; es treten, mechanisch gesprochen, *nebeneinander verschiedene Span-*

nungsanteile mit weit verschiedenen Relaxationszeiten auf und das ist, wie vor einiger Zeit gezeigt wurde[1]), der Schlüssel für das Verständnis der interessanten mechanischen Besonderheiten hochmolekularer Stoffe. Auf Grund dieser sehr engen Beziehungen zwischen Molekülbeweglichkeiten und mechanischen Eigenschaften der hochpolymeren Verbindungen dürfte die Weiterverfolgung der Molekülbeweglichkeit in solchen Stoffen einen weiteren Einblick in den Zusammenhang des chemischen Aufbaues mit den mechanischen Eigenschaften ermöglichen.

6. Zusammenfassung.

Es wird eine Beweglichkeit von Fremdmolekülen in in Benzol gequollenem und in lösungsmittelfreiem, elastisch festem Kautschuk festgestellt. Insbesondere wird die Diffusionskonstante in gequollenem Kautschuk annähernd ermittelt; bei Vergrösserung des Molekulargewichtes von 500 auf 1200 nimmt die Diffusionskonstante anstatt um einen Faktor 1,5 um ungefähr einen Faktor 200 ab.

Die Diffusionskonstante für Phenol (Molekulargewicht = 94) in lösungsmittelfreiem Kautschuk ist ungefähr gleich 10^{-11}, also etwa 10^6mal kleiner als im gequollenen Kautschuk.

Für die Stoffe mit Molekulargewichten von 500 bis 1200 ist die Beweglichkeit im lösungsmittelfreien Kautschuk entsprechend kleiner; dies geht u. a. aus optischen Versuchen hervor, bei welchen eine Orientierung von gelösten farbigen Kettenmolekülen dadurch festgestellt wird, dass in einer rasch um 100% gedehnten Kautschuklamelle die optische Absorption für Licht, welches parallel zur Dehnungsrichtung schwingt, verglichen wird mit der Absorption für Licht, welches senkrecht zur Dehnungsrichtung schwingt.

Die Versuche zeigen, dass in einer und derselben Substanz stoffliche Bewegungen erfolgen, für welche in weitem Masse ver-

[1]) W. Kuhn, Z. phys. Chem. (B) **42**, 1 (1939); Ztschr. f. angewandte Chemie **52**, 289 (1939). Es haben sich anschliessend an diese Arbeiten eine Reihe von Autoren mit der Deutung der Eigenschaften hochmolekularer Stoffe auf der so gegebenen Grundlage erfolgreich befasst, ebenso wie mit dem Nachweis des Nebeneinandervorkommens einer Mehrzahl von Zusammenhaltsmechanismen mit verschiedener Relaxationszeit. Vgl. z. B. K. Bennewitz und H. Rötger, Phys. Ztschr. **40**, 416 (1939) (enthält z. T. ähnliche Ansätze wie Z. phys. Chem. (B) **42**, 1 (1939), ist jedoch einige Monate nach Erscheinen dieser Arbeit datiert). — A. Smekal, Z. phys. Chem. B. **44**, 286 (1939). — K. Ueberreiter, Z. phys. Chem. B. **46**, 157 (1940). — W. Holzmüller und E. Jenckel, Z. phys. Chem. A. **186**, 359 (1940). — P. H. Hermans, Nederl. Akad. v. Wetensch. Proceedings **43**, 3 (1940). — A. Smekal, Z. phys. Chem. B. **48**, 114 (1941). —H. Rötger, Z. phys. Chem. B. **48**, 108 (1941). — W. Holzmüller, Phys. ZS. **42**, 273, 281 (1941). — F. H. Müller, Kolloid ZS. **95**, insbes. S. 316 (1941).

schiedene Zeiten erforderlich sind. Es wird darauf hingewiesen, dass dies mit der von W. Kuhn vor einiger Zeit gefundenen Tatsache im Zusammenhang steht, dass in hochmolekularen Substanzen nebeneinander Zusammenhaltsmechanismen existieren, welche bei rascher Deformation des Versuchskörpers zu einer Reihe von Spannungsanteilen Anlass geben, die mit stark verschiedenen Relaxationszeiten abklingen, so dass das Verständnis des Relaxationszeitspektrums praktisch mit dem Verständnis der mechanisch-elastischen und viskosen Eigenschaften dieser Stoffe gleichbedeutend ist.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.