Forschung, Wissenschaft

Peter J.W. Debye's Beiträge zur Makromolekularen Wissenschaft — ein Beispiel zukunftsweisender Forschung

H.-F. Eicke*
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel

Abstract

On the occasion of Peter J.W. Debye's hundreth birthday his contributions to polymer and colloid science were sketched with emphasis on his last work on the range of molecular forces from critical opalescence studies in organic polymer solutions. The significance of this work for present research in colloid and interface science has been mentioned.

Am 24. März dieses Jahres jährte sich zum hundertsten Mal der Geburtstag *Peter J.W. Debye's*. Er gehört zu den grossen Naturforschern dieses Jahrhunderts. Sein Lebenswerk zeigt eine erstaunliche Vielseitigkeit bedeutender physikalischer und physikalisch-chemischer Arbeiten. Diese Vielfalt lässt es schwierig erscheinen, ein spezielles Gebiet herauszugreifen, das für *Debye* charakteristisch ist. Dennoch gibt es ein Thema, von dem sich *Debye* besonders angezogen fühlte: Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie.

1940 verliess *Debye* aus politischen Gründen Berlin, wo er Direktor des damaligen Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik (heute Max-Planck-Institut) war. An der Cornell Universität in Ithaca im Staat New York fand er eine neue Wirkungsstätte. Es waren kriegsbedingte Umstände, die ihn zur Untersuchung hochpolymerer Verbindungen führten. Das Werkzeug hierfür, welches in idealer Weise alle Voraussetzungen für ein Studium von Makromolekülen erfüllte, war die Lichtstreuung. Gerade diese interessierte *Debye* ganz besonders. Sie besitzt gegenüber den klassischen Methoden der Molekulargewichtsabstimmung (Kryoskopie, Ebullioskopie, Osmometrie etc.) den entscheidenden Vorteil, Molekulargewichte von hundert bis zu mehreren Millionen bestimmen zu können. Die Methode der Lichtstreuung, so wie wir sie heute in der Anwendung auf Lösungen hochpolymerer Stoffe kennen, steckte noch in den Anfängen. Infolgedessen empfand es *Debye* als natürliche und interessante



P.J.W. Debye 1884-1966

Aufgabe, diese Methode Hand in Hand mit seinen Untersuchungen zu einem universellen Hilfsmittel für die Erforschung makromolekularer Verbindungen zu entwickeln.

Die Situation, die *Debye* damals auf dem Gebiet der Lichtstreuung antraf, sah etwa so aus: Von der *Rayleigh'*schen Theorie der Lichtstreuung an verdünnten Gasen mit Partikeln, die klein gegen die Wellenlänge (λ) des Lichts sind, waren zwei Charakteristika des gestreuten Lichts bekannt: 1. wird ebensoviel Vorwärts-

* Auszug aus dem Festvortrag zum hundertsten Geburtstag *P.J.W. Debye's* im Makromolekularen Kolloquium der ETH Zürich

wie Rückwärtsstreuung beobachtet und 2. ist die Intensität des gestreuten Lichts umgekehrt proportional zu λ^4. Partikelzahl bzw. Molekulargewicht können aus der Messung der Trübung und des Brechungsindex bestimmt werden. Dabei versteht man unter «Trübung» den Bruchteil der primären Intensität, der durch Streuung auf einer «Einheits»-Weglänge verloren geht (*Lambert-Beer*sches Gesetz). Auf dichte Gase oder Flüssigkeiten angewandt, würde sich die *Rayleigh*sche Theorie wegen der hohen Dichte der Teilchen schwierig gestalten. Einstein konnte zeigen, wie man diese Schwierigkeit vermeiden kann. Er erkannte als Ursache der Streuung die thermischen Fluktuationen der Flüssigkeitsmoleküle, die das Medium optisch inhomogen machen. Die Grösse der Fluktuationen schätzte er ab, indem er die Arbeit, die nötig ist, um diese Dichteänderungen zu erzeugen, mit der thermischen Energie des Systems (= kT) verglich. *Debye* übertrug *Einsteins* Überlegungen auf Lösungen und erkannte als Ursache der thermischen Änderung des Brechungsindex Konzentrationsschwankungen der gelösten Stoffe. Statt der Kompressibilität im *Einstein*schen Modell führte er entsprechend den osmotischen Druck als geeignete Grösse ein («osmotische Kompressibilität»). Seine berühmt gewordene und seither allgemein verwendete Formulierung lautet

$$H\frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc + \ldots \qquad (1)$$

Hierin bedeuten:

c	die Konzentration des gelösten Stoffes in g cm^{-3}
τ	die Exzesstrübung (= Trübung der Lösung - Trübung des Lösungsmittels = $\{n_o^2(n\text{-}n_o)^2/\lambda^4\}\{1/c(\partial/\partial c(\pi/kT)\}$)
$n_o n$	Brechungsindices des Lösungsmittels und der Lösung
Π	osmotischer Druck der gelösten Substanz
M	das Molekulargewicht der gelösten Substanz (alle in der Arbeit erwähnten Molekulargewichte in g/mol)
Π/kT	$= c/M (+ Bc^2 + \ldots)$ das (erweiterte) *van't Hoff*sche Gesetz
H	eine Konstante, d.h. $(32\pi^2/3)\{n_o\text{-}(n\text{-}n_o)/c\}^2/N_A\lambda^4$
N_A	die *Avogadro* Zahl (*Loschmidt*sche Zahl)

$(n\text{-}n_o)/c$ ist eine Konstante für eine spezielle Kombination von Lösungsmittel und Polymer, unabhängig von der Konzentration ($n\text{-}n_o \sim c$) und vor allem unabhängig vom Molekulargewicht.

Ein typisches Diagramm von Hc/τ als Funktion der Konzentration für Polystyrol in Toluol und Methyläthylketon zeigt Abbildung 1. Der Ordinatenabschnitt liefert direkt den reziproken Wert des Molekulargewichts der Polystyrolprobe entsprechend der Gleichung (1). Es ist vielleicht von Interesse, darauf hinzuweisen, dass der Quotient c/τ direkt dem Konzentrationsgradienten des osmotischen Drucks proportional ist. Eine Trübungsmessung stellt also eine Methode dar, die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Drucks einer Lösung zu bestimmen. Im Hinblick darauf sind die Geraden in Abb. 1 nur eine Approximation, die für höhere Konzentrationen ihre Gültigkeit verliert.

Auf Grund der Gl. (1) sollte man erwarten, dass das

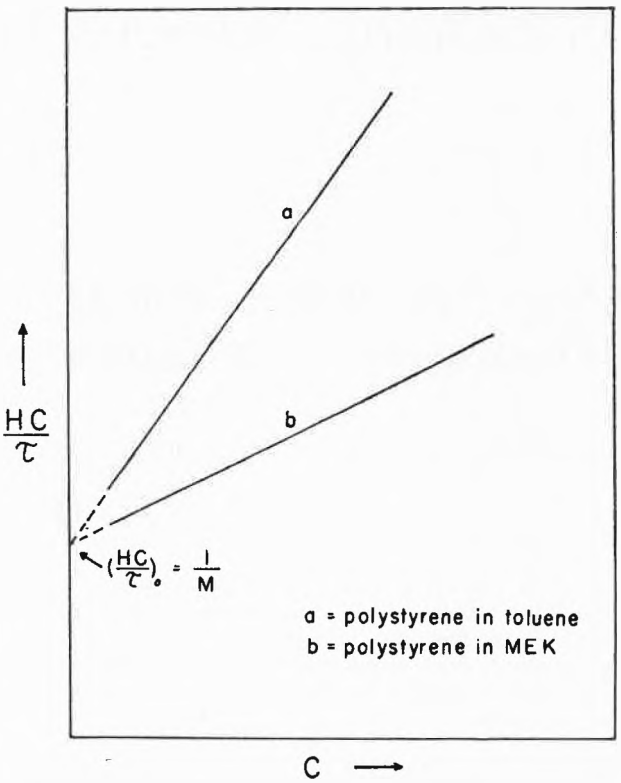


Abb. 1: Exzess-Streuung (Hc/τ) (in heutiger Schreibweise Kc/R_θ) als Funktion der Konzentration. a: Polystyrol in Toluol, b: Polystyrol in Methyläthylketon. Raumtemperatur

gleiche Polymer in verschiedenen Lösungsmitteln stets den gleichen Ordinatenabschnitt, Hc/τ, liefert. Dies hat sich häufig als richtig herausgestellt. Allerdings können interessante Abweichungen beobachtet werden, wenn Lösungsmittelgemische untersucht werden (Abb. 2). Hier handelt es sich offenbar um die sogenannte auswählende Solvatation. Die Theorie hierzu wurde von *Hermans* und *Brinkman, Kirkwood,* sowie *Stockmayer* ausgearbeitet.

Bereits am Anfang wurde darauf hingewiesen, dass mit Hilfe der Lichtstreuung sehr kleine Molekulargewichte bestimmt werden können. Das veranlasste *Debye* bereits zu Beginn der 50er Jahre, einen Abstecher in die Kolloidchemie zu unternehmen, die in vielen Beziehungen als Grenzbereich der Polymerforschung betrachtet werden kann. Um die Grenze der Molekulargewichtsbestimmung mit der Lichtstreuung zu untersuchen, wählte *Debye* Rohrzuckerlösungen, deren Molekulargewicht zur Kontrolle auch mit Hilfe osmotischer Messungen bestimmt wurde. Ein übereinstimmender Wert von etwa 342 wurde nach beiden Methoden gefunden. Damit war die Lichtstreuung also auch für kleinere Molekulargewichte geeignet, wie sie in der Kolloidchemie häufiger vorliegen.

Abb. 3 zeigt Lichtstreuungsmessungen der Aggregatbildung niedermolekularer Tenside (grenzflächenaktiver Moleküle), d.h. sogenannter Mizellen. Es handelt

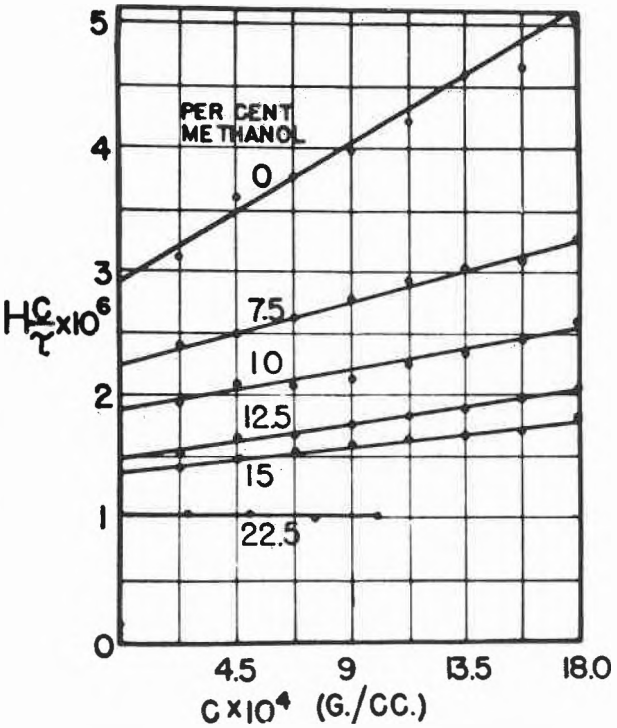


Abb. 2: Exzess-Streuung als Funktion der Polystyrolkonzentration in Methanol-Benzol Gemischen. Raumtemperatur

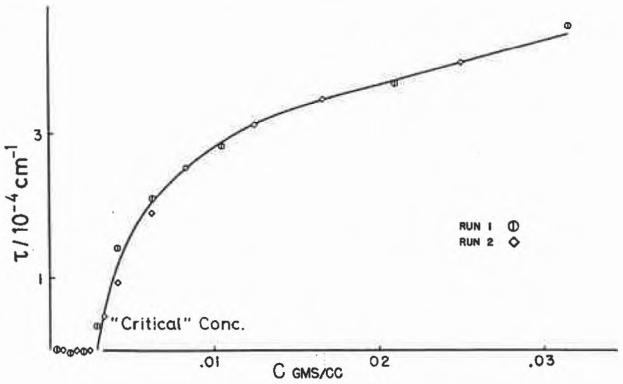


Abb. 3: Exzess-Trübung einer wässrigen Dodecylammoniumchlorid-Lösung als Funktion der Konzentration (gcm^{-3}). Raumtemperatur

sich um das Phänomen der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) einer wässrigen Dodecyclammoniumchloridlösung. Falls die Aggregationszahl der Monomeren in der Mizelle sehr gross ist, folgt aus dem Massenwirkungsgesetz ein sehr steiler Übergang zwischen der nahezu monomolekularen Tensidlösung und der mizellaren Lösung. Oberhalb der CMC nähert sich die Form der Trübungskurve derjenigen einer gewöhnlichen Polymerlösung. Um die Molekulargewichte der Mizellen zu bestimmen, ist es zweckmässig, eine etwas andere Auftragung zu benutzen, die sich sofort aus Abb. 3 ergibt: Statt Hc/τ wird $H(c\text{-}CMC)/\tau$ als Funktion der Einwaagekonzentration dargestellt (siehe Abb. 4). Das Molekulargewicht beträgt im vorliegenden Fall etwa 12000, entsprechend 55 Molekülen pro Mizelle. Diese Abbildung zeigt ausserdem einen Salzeffekt auf die CMC und das Molekulargewicht. Die kritische Mizellkonzentration wird zu kleineren Werten verschoben und das Molekulargewicht vergrössert. *Debye*'s Interesse für die Kolloidforschung hat einen nachhaltigen Einfluss auf die spätere Renaissance der Kolloid- und Grenzflächenchemie seit den 60iger Jahren gehabt.

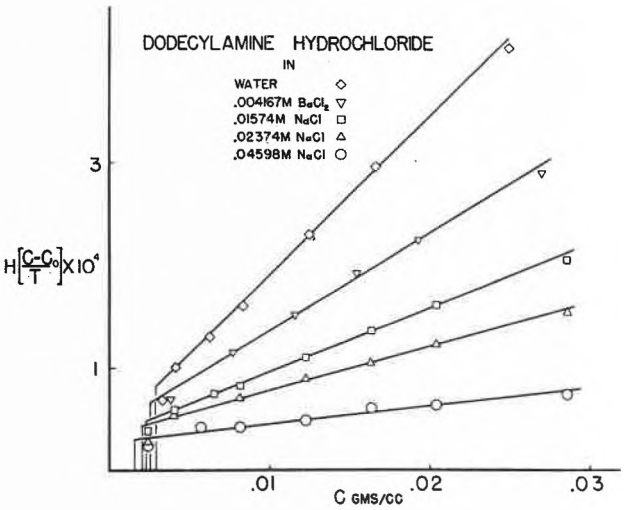


Abb. 4: $H(c\text{-}CMC)/\tau$ als Funktion des Dodecylammoniumchlorids in wässriger Lösung. Parameter: Salzkonzentration (mol dm^{-3}); Raumtemp.

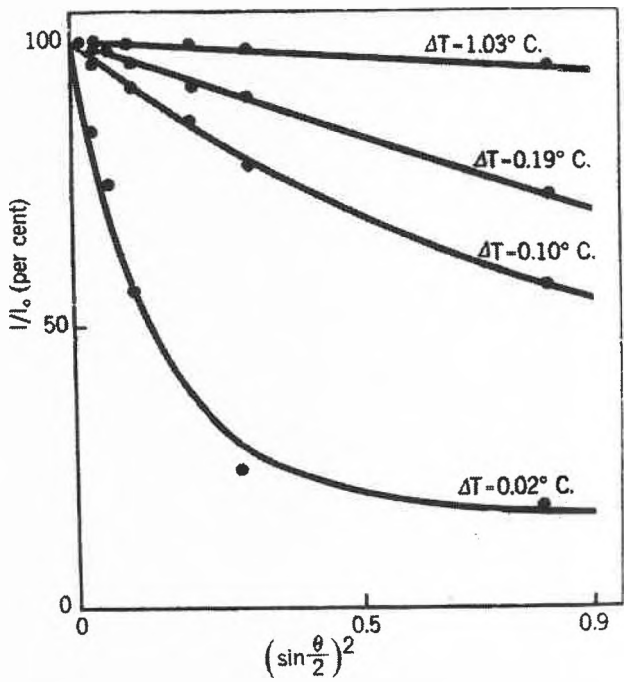


Abb. 5a: Winkelabhängige Streuintensität kugelförmiger Teilchen. θ (= Streuwinkel). Parameter: Teilchendurchmesser/Wellenlänge

Eine neue Situation tritt dann auf, wenn die Teilchengrösse mit der Wellenlänge des Lichts vergleichbar wird. Es ist bekannt, dass die vom Licht auf seinem Weg durch grössere Teilchen induzierten Dipolmo-

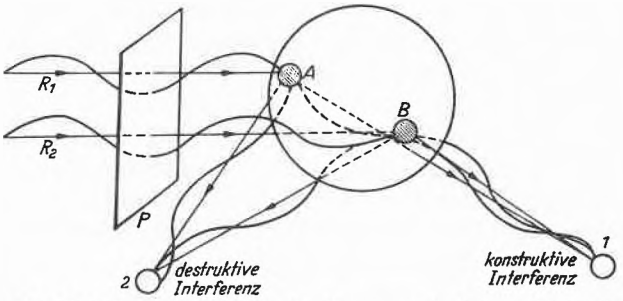


Abb. 5b: Erläuterung zu Abb. 5a: Streuung polarisierten Lichts (P = Polarisator) an einer Partikel mit einem Durchmesser von der Grössenordnung der Lichtwellenlänge; A, B Streuzentren im Partikel

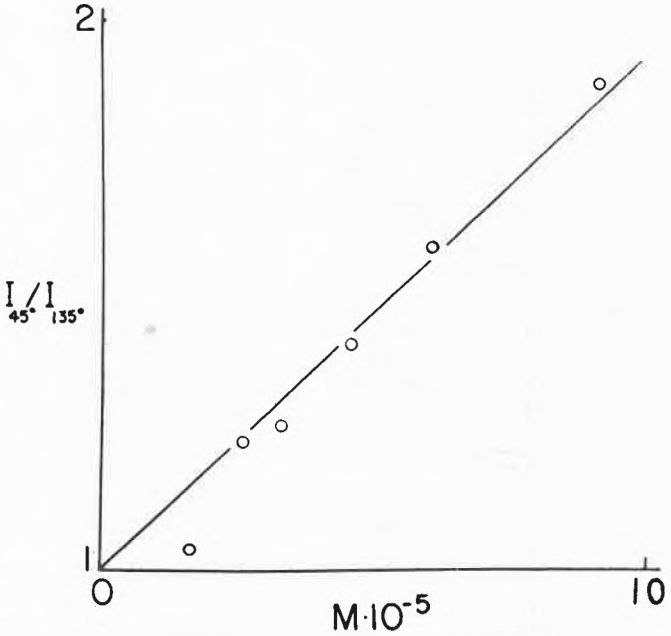


Abb. 6: Dissymmetrie der Streustrahlung in Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Polystyrol in Benzol. Raumtemperatur

mente erhebliche Phasendifferenzen untereinander haben. Die von diesen individuellen Dipolen an verschiedenen Punkten des Teilchens ausgesandten Wellen haben am Beobachtungsort (ausserhalb des Teilchens) verschiedene Weglängen zurückgelegt und haben infolgedessen neue Phasendifferenzen zu den bereits vorhandenen zugefügt. Diese physikalische Situation bedingt die ausgesprochene Winkelabhängigkeit der Streustrahlung (Abb. 5a, b). Hierbei ist wesentlich, dass der Winkel zwischen Primär- und Streustrahlung, für die eine anomale Intensitätsverteilung (bedingt durch Interferenzeffekte) erwartet werden kann, von der Grössenordnung λ/d ist, wobei λ der Wellenlänge des verwendeten Lichts und d der zu untersuchenden charakteristischen Länge (z.B. Teilchendurchmesser etc.) entspricht. Auf diese Weise sollte man also Informationen über die Ausdehnung eines geknäuelten Makromoleküls erhalten. Wenn als Beispiel ein Polystyrolmolekül mit einem Molekulargewicht von 10^6 gewählt wird, so errechnet sich bei völlig freier Drehbarkeit um die -C-C- Kette der Endpunktabstand R der Kette zu 300 Å ($= 3 \cdot 10^{-8}$ m). Für eine Wellenlänge von 3000 Å sollte demnach kein ausgeprägter Interferenzeffekt beobachtet werden. Tatsächlich ergaben Messungen an Polystyrolfraktionen mit Molekulargewichten zwischen 10^5 und 10^6 eine Winkeldissymmetrie ($I_{45}0/I_{135}0$) (I_θ = Streuintensität des Lichts unter dem Winkel θ) als Funktion des Molekulargewichts wie in Abb. 6 angegeben. Dieses Ergebnis war überraschend und deutet auf einen viel grösseren Endpunktabstand der Kette hin als bei Annahme völlig freier Drehbarkeit, d.h. R ergab sich zu 1100 Å für ein Molekulargewicht von 10^6. Das Ergebnis bedeutet auch, dass die Kette viel starrer sein muss als bei Annahme völlig freier Drehbarkeit. Solche Beobachtungen können auf der Grundlage behinderter Rotation, der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Polymeren bzw. des ausgeschlossenen Volumeneffekts auf die Knäuelform des Polymeren und dessen Streckung diskutiert werden.

1949 hat *Debye*'s langjähriger Mitarbeiter *F. Bueche* (späterer Forschungsdirektor der General Electric) an der Cornell Universität Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Polymerlösungen mit dem Ziel durchgeführt, die Versteifung der Polymerkette strukturell zu deuten. Die zugrunde liegende Idee war, dass die Dielektrizitätskonstante (und damit Dipolmomentänderungen) sehr empfindlich auf die Polymerkonformation und Behinderungen der inneren Rotation reagieren sollte. Zu diesem Zweck wurde das Polystyrol etwas modifiziert durch Einführung eines Chloratoms in para-Stellung des Benzolrings. Man erhielt auf diese Weise ein Polyparachlorstyrol. Bekanntlich ist der Beitrag eines permanenten Dipols zur Dielektrizitätskonstante proportional μ^2. Falls also das Polymer völlig starr wäre, so müssten die permanenten Dipole

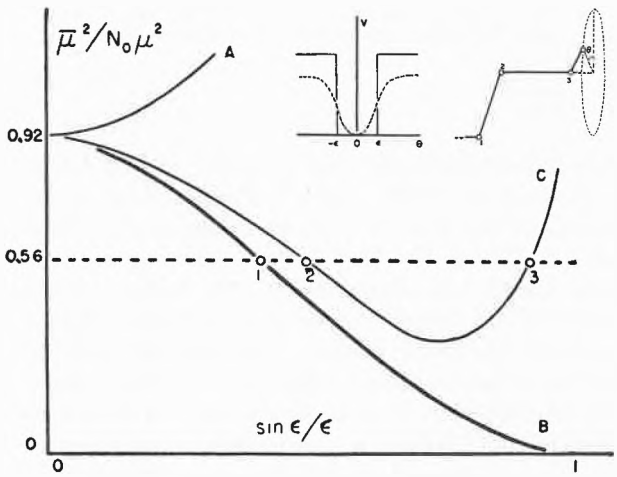


Abb. 7: Variation des Dipolmoments von Polyparachlorstyrol als Funktion der Rotationsbehinderung. Nebenbild: 2ε-Breite des Potentialtopfs des Kettenatoms No 4. (s.rechtes Bildchen). θ = Rotationswinkel des 4.C-Atoms aus der Ebene der Atome 1,2, und 3.

zur Dielektrizitätskonstante entweder null oder $(N\mu)^2$ beitragen, wobei N die Zahl der Monomereinheiten bedeutet. Bei völlig freier Drehbarkeit würde der Beitrag nur $N\cdot\mu^2$ ausmachen. In Abb. 7 ist das mittlere Dipolmoment des Moleküls dividiert durch das Produkt aus der Zahl der Dipole und dem Quadrat ihres Moments gegen den Grad der Behinderung der Rotation (siehe Nebenbild in Abb. 7) aufgetragen. Aus Kurve C der Abbildung konnte mit Hilfe von Lichtstreuungsmessungen eine Entscheidung zwischen den möglichen Werten (1) und (2), die verschiedenen Behinderungen der Rotation entsprechen, getroffen werden. Auf diese Weise gelang es, das wahrscheinlichste Struktur-Modell des Polyparachlorstyrols in Lösung abzuleiten (Abb. 8). Vielleicht sollte abschliessend vermerkt werden, dass dieses Problem von verschiedenen Seiten angegangen worden ist, aber erst *Debye* und *Bueche* konnten einen erfolgreichen Lösungsweg vorschlagen.

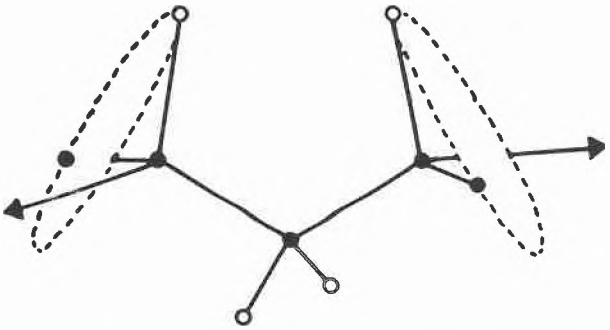


Abb. 8: Modell der stabilen Konformation des Polyparachlorstyrols

In den gleichen Zeitraum fallen auch *Debye*'s Beiträge zur Deutung der Grenzviskositätszahl. Bedeutende Arbeiten zu diesem vom molekularen Standpunkt aus betrachtet schwierigen Problem waren bereits von *Werner Kuhn, Huggins* und *Kramers* veröffentlicht worden. Indessen konnten die Abweichungen von der Staudinger Regel noch nicht gedeutet werden. Die letztgenannten Autoren hatten versucht, die Grenzviskositätszahl und deren Abhängigkeit vom Molekulargewicht dadurch zu beschreiben, dass sie das Polymer als Perlenkette betrachteten, ohne allerdings die Wechselwirkung der einzelnen Perlen untereinander zu berücksichtigen. Speziell wurde angenommen, dass die Kugeln für das Lösungsmittel permeabel seien. Die Permeabilität wurde dann mit der Zahl der Monomeren in der Kette verknüpft. Auf diese Weise erhielten sie die Gültigkeit der *Staudinger*schen Regel. *Debye* und *Bueche* sowie, unabhängig von ihnen, *Kirkwood* und *Riseman* glaubten den Grund des Versagens der erstgenannten Modelle gerade in der Vernachlässigung der gegenseitigen Wechselwirkung der Kugeln zu sehen. Es gelang *Debye* tatsächlich, mit

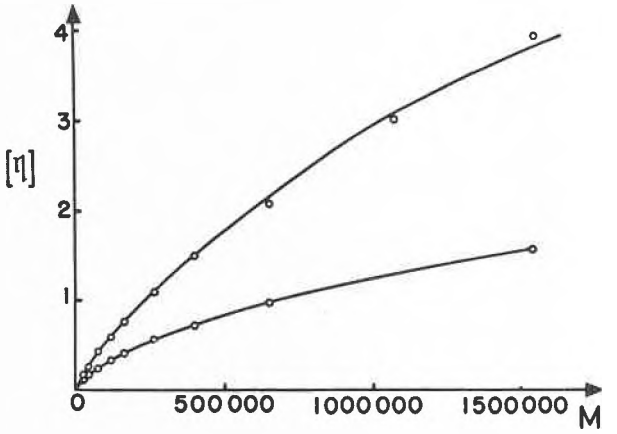


Abb. 9: Grenzviskositätszahl von Polystyrol als Funktion des Molekulargewichts in Benzol (obere Kurve), in Butanon (untere Kurve); Raumtemperatur

Hilfe eines modifizierten Modells, die experimentell beobachtete Abweichung der Grenzviskositätszahl bei höheren Molekulargewichten richtig darzustellen, d.h. η prop. zu M^α wobei $\alpha < 1$ (Abb. 9).

Da die Grenzviskositätszahl Aussagen über das Quadrat des Endpunktabstandes (R^2) eines Polymeren erlaubt, d.h. über das von einem Polymeren eingenommene Volumen, kann diese Grösse vorteilhaft mit entsprechenden Daten der Winkeldissymmetrie der Lichtstreuung verglichen werden. Die Übereinstimmung ist befriedigend, so dass das Bild eines Polymermoleküls mit mehr oder weniger freier Drehbarkeit um seine -C-C- Bindungen in jeder Hinsicht befriedigt.

Bereits in den Jahren 1949/50 kam *Debye* von einem allgemeineren Standpunkt wieder auf sein ureigentliches Interesse, das der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie, zurück. Bisher wurde in erster Linie der Effekt einzelner Partikel beobachtet und analysiert. Es gibt aber andere wichtige Fälle, bei denen eine solche Beobachtung unmöglich ist und Interferenzeffekte benachbarter Moleküle nicht vernachlässigt werden dürfen. Dieser Gedanke wurde bereits im Zusammenhang mit *Einsteins* Idee zur Deutung der Lichtstreuung erwähnt. *Einstein* betrachtete lokale

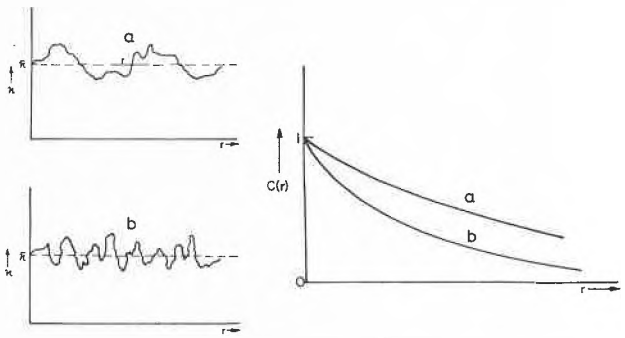


Abb. 10: Momentaner Brechungsindex als Funktion des Ortes: a: grosse «Korrelationslänge», b: kleine «Korrelationslänge»; C(r) «Autokorrelationsfunktion».

Fluktuationen der Dichte oder Konzentration als Ursache für Brechungsindexfluktuationen; diese sind letzten Endes für die Lichtstreuung verantwortlich. *Einsteins* Modell führte auf einen Zusammenhang zwischen Streuintensität und mittlerem Quadrat der Fluktuationsamplituden des Brechungsindex. Nun hatte aber bereits 1916 *F. Zernike* darauf hingewiesen, dass eine Fluktuation durch ihre mittlere Amplitude nicht genügend charakterisiert ist. Wenn man nach *Debye* den Brechungsindex gegen den Abstand zweier beliebig gewählter Punkte in einer reinen Flüssigkeit oder Lösung aufträgt (s. Abb. 10), so möchte man nicht nur die *Amplitude* der Fluktuationen an jedem Punkt kennen, sondern auch die *Korrelation* zwischen den Fluktuationen. Diese Korrelation kann als mittleres Produkt der Fluktuationen an den Punkten A und B in Abhängigkeit von ihrem Abstand (r) dividiert durch das mittlere Quadrat der Fluktuationen für den Abstand r = 0 definiert werden. Man erhält auf diese Weise eine dimensionslose Funktion von r (die häufig «Autokorrelationsfunktion» genannt wird). Wie leicht einzusehen ist, beginnt diese Funktion für r = 0 mit dem Wert 1 und tendiert gegen 0 für grosse Werte von r, wenn die Fluktuationen an den Punkten A und B unabhängig von einander variieren. Das Verhalten einer solchen Korrelation kann durch den Abstand, über welchen sie sich erstreckt, charakterisiert werden. *Debye* führte hierfür eine «Persistenzlänge» ein, welche (mathematisch streng) als zweites Moment der Korrelationskurve definiert werden kann. Es ist bemerkenswert, dass nahezu gleichzeitig und völlig unabhängig *Porod* in Graz ähnliche Überlegungen anstellte und zu den gleichen Resultaten gelangte. Falls nun diese Persistenzlänge mit der Wellenlänge des Lichts vergleichbar ist, beobachtet man Winkeldissymmetrien des gestreuten Lichts. Man kann also mit Hilfe von Streuexperimenten die Persistenzlänge in Einheiten der Wellenlänge des Primärlichts bestimmen.

Eine verlockende Anwendung dieser Überlegungen bilden die sogenannten kritischen Phänomene in reinen Flüssigkeiten oder auch binären flüssigen Mischungen. Wie bekannt, werden am kritischen Punkt flüssige und dampfförmige Phasen einer reinen Flüssigkeit identisch; im Fall eines binären Gemischs kurz vor Beginn der Phasenseparation in z.B. zwei flüssige Phasen ist die «kritische Opaleszenz» ein eindeutiges Indiz für die Existenz eines kritischen Punkts. Die Intensität des gestreuten Lichts nimmt kontinuierlich mit Annäherung an den kritischen Punkt zu, d.h. die Persistenzlänge (L) der Fluktuationen wird sehr gross (Abb. 11). Experimentell ergab sich, dass das Quadrat der reziproken Persistenzlänge proportional zur Temperaturdifferenz $T\text{-}T_c$ (T_c = kritische Temperatur) ist, d.h. $L^2 = l^2/(T/T_c\text{-}1)$, falls man sich von höheren Temperaturen ($T>T_c$) dem kritischen Punkt nähert. l ist eine neue Länge und zwar eine Konstante für ein

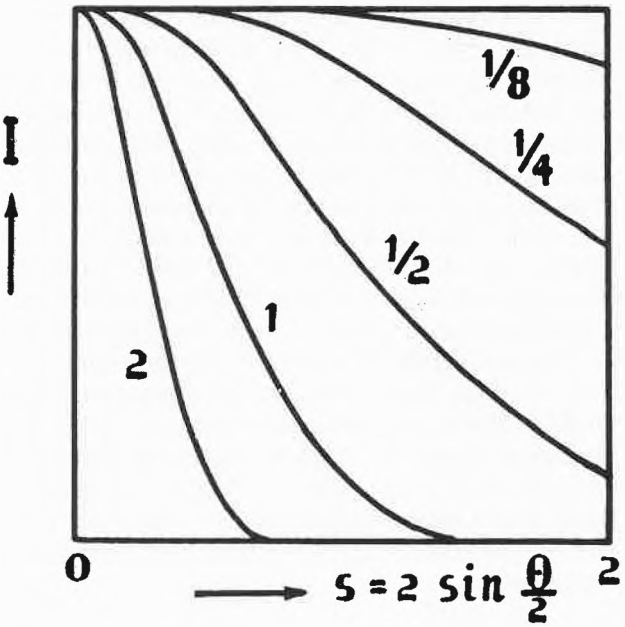


Abb. 11: Dissymmetrie der Streustrahlung im binären Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff und Perfluromethylcyclohexan (krit. Temp. ca. 30°C) Parameter: Abstand vom kritischen Punkt.

bestimmtes System. Es stellte sich heraus, dass diese neue Länge ein Mass für die Reichweite der molekularen Kräfte ist. (In einem binären Gemisch setzt sich diese Länge aus den Beiträgen l_{11}, l_{22} und l_{12} zusammen, wobei der Index 1 das Lösungsmittel, Index 2 den gelösten Stoff bezeichnet).

Debye erkannte sofort, dass er eine neue Methode in der Hand hatte, um direkt Reichweiten molekularer Wechselwirkungen zu bestimmen. Was lag näher, als sie sogleich auf Polymerlösungen anzuwenden! Als System wählte er Polystyrol in Cyclohexan, welches einen günstigen kritischen Punkt unter Atmosphärendruck besitzt. (T_c variiert zwischen 19° und 29°C für Molekulargewichte zwischen $6{,}9\cdot10^4$ und 10^6, wäh-

Tabelle 1:
Kritische Polystyrol-Cyclohexan Lösungen:
Spalte 1: zahlengemitteltes Molekulargewicht
Spalte 2: Verhältnis von Gewichts- und Zahlenmittel des MW
Spalte 3: kritische Temperatur
Spalte 4: kritische Polymerkonzentration
Spalte 5: molekulare Wechselwirkungsreichweite in Å(10^{-10}m)

	$M \times 10^{-3}$	M_w/M_n	T_c (° C.)	ϕ_{crit} (volume %)	l (angstroms)
A	69	1.16	19.2	6.8	23.8
B	118	1.05	21.8	5.6	26.6
C	147	1.04	23.2	5.0	28.4
D	221	1.08	25.0	4.6	30.0
E	248	1.02	25.1	4.3	33.3
F	522	1.09	27.8	2.8	42.0
G	1000	1.19	28.9	2.0	50.0

rend sich gleichzeitig die krit. Konzentrationen von 7 bis 2 Vol-% ändern (Tab. 1)). Die allgemeine Erwartung war, dass diese Reichweiten im Fall von Makromolekülen relativ gross sein sollten verglichen mit denjenigen niedermolekularer Verbindungen. Aus der Tabelle 1 erkennt man, dass l von 24 Å (= 2,4 nm) für ein Molekulargewicht von 69000 bis auf 50 Å für Molekulargewichte von 10^6 ansteigt. Der Anstieg von l mit dem Molekulargewicht ist zu erwarten, die absolute Grösse ist allerdings überraschend klein! Die Vermutung liegt nahe, dass sich die Polymerknäuel erheblich durchdringen müssen, bevor wesentliche Wechselwirkungen stattfinden.

Für sehr grosse Molekulargewichte der Polymere beobachtet man in der Nähe des kritischen Punkts Winkeldissymmetrien der Lichtstreuung, die durch zwei Ursachen bedingt sind: Durch die Persistenzlänge der Korrelation der Fluktuationen sowie die mit der Wellenlänge des Lichts vergleichbare Streckung des Poylmerknäuels. Durch geeignete Auswertung der Winkeldissymmetrie der Streuung kann man sowohl den Trägheitsradius (Massenverteilung des Polymerknäuels) als auch die Reichweite der molekularen Wechselwirkungen gleichzeitig bestimmen.

Wenn man feinere Details der Wechselwirkungen der Polymere beobachten möchte, muss man noch näher an den kritischen Punkt herangehen. Ein solches Vorgehen stösst aber auf Schwierigkeiten, wenn die Polymerproben nicht sehr monodispers sind, wie aus den obigen Bemerkungen über die Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Molekulargewicht hervorgeht. Man kann sich bei konstantem (Temperatur) Abstand vom kritischen Punkt aber damit behelfen, dass man zu Röntgenstrahlen übergeht, die eine tausendmal kleinere Wellenlänge besitzen. Auf diese Weise kann der Streubereich erheblich vergrössert werden.

Ausgehend von den Konzentrationsfluktuationen war es nur logisch, nach den zeitlichen Korrelationen der Konzentrationsfluktuationen zu fragen. Mit anderen Worten möchte man die Relaxationszeit einer Konzentrationswelle (d.h. einer Fourierkomponente der gesamten Fluktuation) bestimmen. Diese Relaxationszeit, die die thermische Bewegung der Teilchen wiederspiegelt, kann aus der Verbreiterung der Linie des monochromatischen Lichts (Laser) bestimmt werden. Als wichtige Grösse erhält man den translatorischen Diffusionskoeffizienten, der für die Fluktuation verantwortlichen Partikel.

Damit hatte *Debye* in seinen allerletzten Lebensjahren noch einmal ein Forschungsgebiet eröffnet, das weit über seine eigentlichen Beiträge zur Polymerforschung hinausreicht und einen wesentlichen und nachhaltigen Anstoss für bedeutende aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der Flüssigkeitsstruktur, der modernen Kolloid- und Grenzflächenforschung, sowie der makromolekularen Wissenschaft gegeben hat.

Daten und Abbildungen wurden folgenden Veröffentlichungen entnommen: J.App.Physics *15*, 338 (1944); J.Chem.Phys. *19*, 589 (1951); C&EN April 8, 1963; Physikertagung Berlin 1959; «Scattering of Radiation by Non-crystalline Media» in Non-Crystalline Solids (V.D. Frechette, edit.) Wiley 1960; Pure & Appl. Chem. *12*, 23 (1966); J.Chem.Phys. *36*, 1803 (1962); J. Stauff, Kolloidchemie, Springer 1960; The present State of Physics (AAAS) 1954.