

Die Bedeutung der Lichtzerstreuung für die makromolekulare Chemie

Von Prof. Dr. H. A. STUART, Hannover

Überlegungen von Debye¹⁾ und anderen, vor allem amerikanischen Autoren folgend, wird gezeigt, wie die Lichtzerstreuung (Trübung) von Lösungen mit Makromolekeln zusammen mit der Differenz der Brechungsindices von Lösung und Lösungsmittel die Möglichkeit einer absoluten Molekulargewichtsbestimmung bietet. Von Molekeln, deren Größe unter der Lichtwellenlänge liegt, jedoch mindestens $\frac{1}{10}$ derselben ausmacht, können überdies Form und Größe bestimmt werden. Der Ausbau der Theorie wird weitere Schlüsse auf Assoziations- und Ordnungszustände in Lösungen erlauben. Auf die praktische Anwendbarkeit der Lichtzerstreuungsmethode bei der Fraktionierung von Hochpolymeren und anderen Aufgaben wird hingewiesen.

- I. Einleitung
- II. Die Lichtzerstreuung an der Einzelmolekel
- III. Lichtzerstreuung an kleinen Molekeln in Flüssigkeiten und idealen verdünnten Lösungen
- IV. Lichtzerstreuung in konzentrierten Lösungen
- V. Lichtzerstreuung an größeren aber noch submikroskopischen Teilchen

- VI. Meßmethoden
 - a) Messung des Streuvermögens und dessen Winkelabhängigkeit
 - b) Messung der Brechungsindices
 - c) Entstaubung und Reinigung der Substanzen
- VII. Einige weitere Beobachtungsergebnisse
 - a) Bestimmung des Molekulargewichtes, der Form und Abmessungen
 - b) Assoziationserscheinungen
- Zusammenfassung

I. Einleitung

Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe der Intensität des molekularen Streulichtes sind an sich nicht neu. Die erste diesbezügliche Untersuchung ist wohl die von *Putzeys* und *Brosteaux*²⁾, welche an Protein-Lösungen die von der einfachen *Rayleigh*schen Theorie der Lichtzerstreuung für kugelige kleine Teilchen geforderte Proportionalität der Intensität des Streulichtes von Lösungen gleicher Konzentration mit dem Molekulargewichte der gelösten Teilchen sehr genau bestätigen konnte. Entsprechende Untersuchungen an Glykogenen haben später *Staudinger* und *Immendörfer*³⁾ durchgeführt. Für eine absolute Bestimmung des Molekulargewichtes muß man außerdem den Brechungsindex und die Dichte der gelösten Teilchen kennen. Auf dieser Grundlage⁴⁾ hat *G. V. Schulz*⁴⁾ die Molekulargewichte von Glykogenen, die ja kugelig sind, bestimmt und eine vorzügliche Übereinstimmung mit den osmotisch bestimmten Werten erhalten. Ferner sind die sorgfältigen Untersuchungen von *Bücher*⁵⁾ zu nennen, der aus der Intensität der Streustrahlung das Molekulargewicht der Enolase bestimmt hat, und zwar in Übereinstimmung mit den chemisch kontrollierten bzw. den aus den Messungen der Sedimentations- und Diffusionskonstante abgeleiteten Werten.

Entsprechende Untersuchungen an Fadenmolekeln haben erstmalig und unabhängig voneinander *Schulz*⁴⁾ und *Bücher*⁵⁾ angestellt. Hier hat aber die übliche Betrachtungsweise der Kontinuumstheorie ihre Grenze, da wir einer Fadenmolekel, die ja in zwei Dimensionen nicht mehr groß gegen die molekulare Struktur ihrer Umgebung ist, weder eine makroskopische Dichte noch einen Brechungsindex zuordnen, also auch nicht mehr die Beziehungen der Kontinuumstheorie sinnvoll anwenden können, welche ja die Streuung eines homogenen, massiven, in ein homogenes Medium eingebetteten Teilchens bestimmter Dichte und Dielektrizitätskonstante behandelt. Mit Hilfe einer molekularen Betrachtungsweise hat *Neugebauer*⁶⁾ – allerdings ohne die Intensität des Streulichtes von Hochpolymeren oder ihren Lösungen absolut berechnen zu können – nachgewiesen, daß die Intensität unabhängig von der Form linear mit dem Polymeri-

sationsgrade ansteigt, solange nur die Abmessungen der Molekeln klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sind. Auch den Fall größerer Molekeln hat *Neugebauer* behandelt, die Richtungsverteilung der Streustrahlung für eine gestreckte, starre Fadenmolekel angegeben und gezeigt, daß die Intensität hier weniger als linear mit dem Polymerisationsgrad ansteigt und außerdem mit der Wellenlänge langsamer als nach dem bekannten *Rayleigh*schen λ^{-4} -Gesetz abnimmt. Der Exponent m wird also bei Molekeln, deren Abmessungen nicht mehr klein gegen die Wellenlänge sind, kleiner als 4. So konnte *Schulz*, der bei seinen Messungen an Lösungen mit Polystyrolen mit Molekulargewichten bis 640000 Gültigkeit des *Rayleigh*schen Gesetzes feststellte, den Schluß ziehen, daß die Molekelketten nicht gestreckt sind – ihre Länge würde dann bis etwa 12500 Å betragen –, sondern stark geknäuel sein müssen. Experimentell ist der Zusammenhang zwischen m und der Größe der Teilchen von *W. Heller*, *H. B. Klevens* und *H. Oppenheimer* an wässrigen Polystyrol- und Polylisopren-Lösungen verfolgt worden⁷⁾.

Die bisher genannten Untersuchungen gestatten bei Fadenmolekeln nur qualitative bzw. relative Bestimmungen des Molekulargewichtes oder der Abmessungen⁸⁾. Es ist in erster Linie das Verdienst von *Debye*, gezeigt zu haben, wie man grundsätzliche Schwierigkeiten der molekularen Theorie der Lichtzerstreuung an Flüssigkeiten und Lösungen umgehen und damit einwandfreie, praktisch brauchbare Beziehungen auch für größere, sei es gestreckte oder statistisch geknäuelte Fadenmolekeln gewinnen kann. Erst dadurch verspricht die Lichtzerstreuungsmethode zu einer wirklichen Absolutmethode zur Bestimmung von Molekulargewichten zu werden.

II. Die Lichtzerstreuung an der Einzelmolekel⁹⁾

Bringen wir eine isolierte Molekel oder ein kleines Teilchen im Vakuum in das elektrische Feld E einer einfallenden Lichtquelle, so werden die locker gebundenen, äußeren Elektronen in erzwungene Schwingungen versetzt. Die Molekel bzw. das Teilchen erhält ein induziertes variables elektrisches Moment. Dieser

¹⁾ J. appl. Physics 15, 338 [1944]; J. Physic. Coll. Chem. 51, 18 [1947].

²⁾ Trans. Faraday Soc. 31, 1314 [1935]; Bull. Soc. Chim. biol. 18, 168 [1936]; Med. Kon. Vlaamsche Akadem. Wetensch. 3, 3 [1941].

³⁾ J. makromol. Chem. 1, 185 [1944].

⁴⁾ Z. Physik. Chem. A 1, 194 [1944].

⁵⁾ Th. Bücher, Biochim. Biophysic. Acta 1, 467 [1947]; 1, 477 [1947].

⁶⁾ Ann. Physik. 42, 509 [1943].

⁷⁾ J. chem. Physics 14, 566 [1946].

⁸⁾ Daher sind auch die Ergebnisse von *G. V. Schulz* und *G. Harborth*, Makromol. Chem. B 11, 187 [1948], die ihre Messungen an Polymethacrylsäureestern mittels der *Rayleigh*schen Theorie bzw. den *Neugebauer*schen Formeln ausgewertet haben, nur qualitativ brauchbar.

⁹⁾ Vgl. dazu z. B. den Artikel „Lichtzerstreuung“ von *H. A. Stuart*: Handb. u. Jahrb. der chem. Physik. Bd. 8 11, Leipzig 1936.

schwingende Dipol strahlt wie eine molekulare Antenne ständig Energie aus, die sich nach der Theorie des elektrischen Dipols berechnen läßt, und zwar besonders einfach, wenn die Molekel so klein ist gegen die Wellenlänge des Lichtes, daß das erregende Feld innerhalb des Teilchens überall dasselbe ist, alle Teile der Molekel also in Phase schwingen. Führen wir die Polarisierbarkeit α der Molekel oder das vom Felde $E = 1$ induzierte Moment ein, so ist der schwingende Dipol durch

$$(1) \quad \mu_i = \alpha E = \alpha E_0 \sin \omega t$$

gegeben. Strahlen wir linear polarisiertes Licht ein, so ist die pro Sekunde nach allen Seiten abgestrahlte Energie J_s gegeben durch¹⁰⁾

$$(2) \quad J_s = \frac{16 \pi^4 c \alpha^2 E_0^2}{3 \lambda^4} = \frac{128 \pi^5}{3 \lambda^4} \alpha^2 J_0^{(11)} \quad J_0 = \text{Intensität des einfallenden Lichtes.}$$

Fragen wir nach der Richtungsabhängigkeit der Streustrahlung, die vor allem bei größeren Teilchen bedeutsam wird, so gilt bei den zunächst behandelten kleinen Teilchen, $d < 0,1 \lambda$ und für unpolarisiertes Licht für die Streuintensität J_ϑ in Richtung ϑ

$$(3) \quad J_\vartheta = \text{const} (1 + \cos^2 \vartheta)$$

wobei ϑ den Winkel zwischen der Einfall- und Beobachtungsrichtung bedeutet. Die Intensität des Streulichtes ist also, wie wir sehen, in Richtung des einfallenden Lichtes und entgegengesetzt dazu, $\vartheta = 0^\circ$ bzw. 180° gleich und ferner doppelt so groß wie in den dazu senkrechten Richtungen. Um diese ist die Ausstrahlung symmetrisch (vgl. Bild 1).

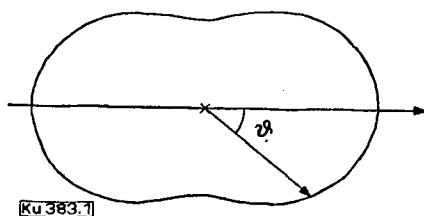


Bild 1
Polardiagramm der Streustrahlung von kleinen Molekeln für unpolarisiertes erregendes Licht

In Wirklichkeit betrachten wir nun anstatt der Streuung einer Einzelmolekel stets die Gesamtstrahlung aller Molekeln eines Körpers. Da nun die induzierten Dipole in allen Molekeln in Phase mit dem erregenden Lichte schwingen, ist das Streulicht kohärent, d. h. die von den einzelnen Streuzentren herrührenden Wellenzüge können grundsätzlich interferieren und sich dabei mehr oder weniger auslöschen (s. Abschnitt IV). Sind aber, wie in einem Gase die Molekeln völlig ungeordnet verteilt und ihre Abstände genügend groß, so können wir die Interferenzwirkung vernachlässigen. Die Gesamtstrahlung ist dann einfach die Summe der Einzelstrahlungen. Das trifft auch für die gelösten Molekeln einer hinreichend verdünnten Lösung zu.

Durch die ständige seitliche Ausstrahlung wird die Intensität des einfallenden Lichtes geschwächt, und zwar nach einer e-Funktion

$$(4) \quad J = J_0 e^{-\tau x}$$

τ ist der sog. Extinktionskoeffizient, also ein Maß für das Streuvermögen oder die Trübung des Mediums. Wir bezeichnen daher τ als den Trübungskoeffizienten, kurz die Trübung des Mediums, in der angelsächsischen Literatur „turbidity“ genannt.

Die Trübung gibt unmittelbar den Bruchteil der einfallenden Intensität J_0 , der entlang der Längeneinheit durch Streuung verlorengeht. Es ist also wegen (2)

$$(5) \quad \tau = N_{\text{cm}^3} \frac{J_s}{J_0} = \frac{128 \pi^5}{3 \lambda^4} N_{\text{cm}^3} \alpha^2 = \text{const } N_{\text{cm}^3} \alpha^2$$

$N_{\text{cm}^3} = \text{Zahl der Molekeln pro cm}^3$.

Bei Gasen ist die Polarisierbarkeit mit dem Brechungsindex durch die Beziehung

$$(6) \quad N_{\text{cm}^3} \alpha = \frac{n-1}{2\pi}$$

¹⁰⁾ Der Anteil der frequenzverschobenen Raman-Strahlung ist im Vergleich zur Rayleigh-Strahlung so klein, daß er im folgenden vernachlässigt werden kann.

¹¹⁾ Wir erkennen hierbei das bekannte λ^{-4} -Gesetz der Tyndall- oder Rayleigh-Strahlung und stellen ferner fest, daß die Intensität mit dem Quadrat der Polarisierbarkeit, d. h. bei gleich gebauten Molekeln, also z. B. in einer homologen Reihe von Makromolekeln mit dem Quadrat des Molekulargewichtes oder des Volumens ansteigt.

verbunden, so daß wir aus (5) und (6) die molekulare Größe α eliminieren und für die Trübung schreiben können:

$$(5a) \quad \tau = \frac{32 \pi^3}{3 \lambda^4} \frac{(n-1)^2}{N_{\text{cm}^3}}$$

Je feiner also eine bestimmte Menge Substanz (konstanter Brechungsindex) verteilt ist, also je größer N_{cm^3} wird, um so schwächer wird die Streustrahlung — Übergang vom Nebel zum Dampf. Hier zeigt sich also die Möglichkeit, Aggregationserscheinungen mit Hilfe der Lichtstreuung zu verfolgen. Gleichung (5a) lehrt ferner, daß eine Messung der Trübung und des Brechungsindex unmittelbar die Zahl der streuenden Molekeln ergibt, so daß man auf diesem Wege die Loschmidtsche Zahl bestimmen kann¹²⁾.

III. Lichtstreuung an kleinen Molekeln in Flüssigkeiten und idealen verdünnten Lösungen

Hier treten mehrere Schwierigkeiten auf. Einmal sind die Molekeln, abgesehen von den gelösten Molekeln in höchster Verdünnung, nicht mehr ungeordnet verteilt — wir haben bekanntlich in kondensierten Systemen eine Nahordnung¹³⁾ — und außerdem sind sie dicht gepackt, so daß die von den einzelnen Molekeln ausgehenden Wellenzüge sich durch Interferenz weitgehend vernichten können. Daher ist die Intensität der Streustrahlung nicht mehr der Zahl der Molekeln pro cm^3 proportional, sondern viel schwächer. Die auftretenden Interferenzprobleme sind nur in einfachen Fällen lösbar. Ferner ist die Größe des erregenden, inneren Feldes nicht genügend bekannt. Dieses setzt sich nämlich aus dem äußeren Felde und dem von der Polarisation der umgebenden Molekeln herrührenden Zusatzfelde zusammen. Die Aufgabe läßt sich grundsätzlich auf zwei Wegen weiter bearbeiten; einmal wie angedeutet, auf rein molekularer, zweitens, wie wir im Abschnitt IV sehen werden, auf schwankungstheoretischer Grundlage. Beide Verfahren haben ihre Vor- und Nachteile.

Wir beginnen mit der molekularen Betrachtung der Streustrahlung von kleinen Molekeln oder Teilchen in einer sehr verdünnten Lösung mit dem Brechungsindex n_0 , so wie sie bisher üblich war. Haben wir in der Volumeneinheit N_{cm^3} Teilchen vom Volumen V und dem Brechungsindex n_T , so gilt nach der Rayleighschen Theorie für die durch kleine Kügelchen hervorgerufene Trübung:

$$(7) \quad \tau = 24 \pi^3 \left(\frac{n_T^2 - n_0^2}{n_T + 2n_0} \right)^2 \frac{N_{\text{cm}^3}}{\lambda^4} V^2$$

Setzen wir für die Dichte ρ und den Brechungsindex n_T der Teilchen die Werte der massiven Substanz ein, so können wir mit Hilfe der Beziehung $N_{\text{cm}^3} V^2 = \frac{M c_g}{N_L \rho^2}$ aus der gemessenen Trübung direkt das Molekulargewicht bestimmen. (s. o.). Debye zeigte, daß man die für das gelöste Teilchen oder die Molekel charakteristischen Größen ρ und n_T gar nicht zu kennen braucht, wenn man die Differenz der Dielektrizitätskonstanten bzw. der Brechungsindices der Lösung n und des reinen Lösungsmittels n_0 einführt. So konnte er eine die Zahl der streuenden Teilchen und die Trübung unmittelbar verbindende Gleichung ableiten.

$$(8) \quad \tau = \frac{32 \pi^3}{3} n_0^2 \frac{(n-n_0)^2}{\lambda^4} \frac{1}{N_{\text{cm}^3}}$$

Der Beitrag des reinen Lösungsmittels zur Trübung ist hierbei nicht berücksichtigt und muß daher von den Meßwerten stets abgezogen werden.

In dieser Gleichung steckt nach Debye lediglich die Voraussetzung, daß das induzierte Moment in die Richtung des erregenden Feldes zeigt, was im allgemeinen nicht streng erfüllt ist. Dadurch entsteht eine kleine Depolarisation des Streulichtes und die Notwendigkeit einer entsprechenden geringfügigen Korrektur (s. Abschnitt IV).

Führen wir die Konzentration c in g/cm^3 und das Molekulargewicht M ein, so folgt wegen $c = N_{\text{cm}^3} M / N_L$, N_L die Zahl der Molekeln pro Mol:

$$(9) \quad \frac{\tau}{c} = H M$$

$$(9a) \quad H = \frac{32 \pi^3}{3} \frac{n_0^2}{N_L \lambda^4} \left(\frac{n-n_0}{c} \right)^2$$

¹²⁾ Vgl. etwa J. Cabannes: La Diffusion de la lumière, Paris 1929.

¹³⁾ Vgl. z. B. H. A. Stuart, Kolloid-Z. 96, 49 [1941].

Zur Bestimmung von M müssen wir also nur noch die Trübung und die Differenz der Brechungsindices von Lösung und Lösungsmittel kennen. Gleichung (9) ist praktisch noch nicht brauchbar, da sie nur für den Grenzfall unendlich verdünnter Lösung streng richtig ist und wir z. B. nach Ausweis osmotischer Messungen bei Fadenmolekeln schon für Konzentrationen weit unter 1% mit erheblichen Abweichungen von der Proportionalität zwischen τ und c — entsprechend den Abweichungen vom *van't Hoff*schen Gesetz — rechnen müssen. Wir gehen daher, auch weiterhin dem Gedankengange von *Debye* folgend, zur Schwankungstheorie über.

IV. Lichtzerstreuung in konzentrierteren Lösungen

Hier verzichten wir auf eine molekulare Betrachtung der Streuung, wodurch die ganzen vorläufig fast unüberwindlichen Schwierigkeiten einer quantitativen Intensitätsberechnung wegfallen. Um den Grundgedanken klar zu erkennen, wollen wir etwas weiter ausholen.

Betrachten wir einmal die Streuung eines vollkommen homogenen und wohlgeordneten Mediums, und zwar gleich den Grenzfall eines idealen Kristalls bei der absoluten Temperatur $T = 0$. Da in jedem Raumbereich gleich viel Molekeln vorhanden sind, strahlt jedes Volumenelement gleich stark. Wegen der geometrischen Ordnung haben wir wie bei einem ebenen oder räumlichen Gitter wohldefinierte Phasendifferenzen oder Gangunterschiede zwischen den sekundär emittierten Wellenzügen mit der Folge, daß diese sich durch Interferenz vollkommen vernichten. Ein idealer Kristall würde also überhaupt nicht streuen, vielmehr das Licht zu 100% durchlassen^{14, 15}). Mit steigender Temperatur macht sich die Wärmebewegung der Molekeln mehr und mehr bemerkbar. Es kommt damit zu Schwankungen der Dichte und damit zu solchen des Brechungsindex innerhalb der einzelnen Volumenelemente, so daß diese Wellenzüge verschieden große Amplituden aussenden, die sich bei der Interferenz nicht mehr völlig aufheben. In einer Flüssigkeit, wo die Ordnung stets weit geringer als in Kristallen ist, sind diese Dichteschwankungen noch größer und am stärksten sind sie im idealen Gase, wo die Unordnung so groß ist, daß wir überhaupt keine Phasenbeziehungen mehr aufstellen können. Hier verschwindet jede Interferenzwirkung, so daß jedes Gebiet oder jede Molekel völlig unabhängig vom andern strahlt, die Einzelintensitäten sich also addieren. Bei einer Lösung kommen noch die thermischen Schwankungen der Konzentration hinzu, welche die Streustrahlung der Lösung gegenüber der des reinen Lösungsmittels erheblich vergrößern. Nur diese zusätzliche auf den Schwankungen der Konzentration beruhende Streustrahlung interessiert uns hier. Um eine Vorstellung von der Stärke der Streuung zu bekommen, betrachten wir Tabelle 1.

Streuendes System	Trübung in cm	Schichttiefe, in der die Intensität auf den e-ten Teil sinkt
Idealer Kristall	0	unendlich
Ideales Gas	10^{-7}	100 km (blauer Himmel)
Reine molekulare Flüssigk.	10^{-6}	1 km
Lösung v. kleinen Molekeln, 1%	10^{-4}	100 m
Lösung mit Makromolekeln, 1%	10^{-3}	10 m
Kautschuklatex, 1%	10^{-1}	10 cm
Milch	10	1 mm

Tabelle 1

Die Trübung verschiedener Systeme (Zahlenangaben nach *Debye*)

Wir erkennen, daß z. B. bei einer hochpolymeren Lösung, die auf den Konzentrationsschwankungen beruhende Streustrahlung etwa 100 mal stärker als die auf den Dichteschwankungen des reinen Lösungsmittels beruhende ist. Dieser Umstand gestattet es, den Beitrag des Lösungsmittels im allgem. einfach zu vernachlässigen, und er verschiebt außerdem die Streustrahlung in ein leicht meßbares Gebiet.

¹⁴) Zu jedem Raumelement bzw. jeder Molekel können wir eine zweite dert finden, daß die am Ort des Beobachters von beiden Zentren herkommende Wellenzüge einen Unterschied von $\lambda/2$ haben, sich also gerade aufheben. Nur die Raumelemente an der Oberfläche werden sich nicht ganz in ihrer Wirkung kompensieren, doch ist ihr Beitrag zur Gesamtstrahlung unwesentlich.

¹⁵) In Wirklichkeit bedingt bereits die Nullpunktsbewegung gewisse endliche Abweichungen vom idealen Verhalten.

Man versteht ohne weiteres, daß die Konzentrationsschwankungen umso leichter erfolgen werden, also umso stärker sein werden, je geringer der Energieaufwand ist, um eine bestimmte Schwankung hervorzurufen. Diesen Energiebetrag können wir nun unmittelbar angeben, er ist nichts anderes als die osmotische Arbeit A , die wir bei einer Verdünnung gewinnen, bzw. bei einer Konzentrationserhöhung aufwenden müssen. So kommt es, daß die Schwankungen vom Verhältnis A/RT abhängen. Sie sind optisch umso wirksamer, je größer die mit ihnen verbundenen Änderungen des Brechungsindex sind. Würde sich dieser mit der Konzentration überhaupt nicht ändern, so würden wir auch keine entsprechende Streustrahlung erhalten. Es muß also der Brechungsindex der Lösung merklich von dem des reinen Lösungsmittels abweichen.

Für den Zusammenhang zwischen Trübung, Konzentration und osmotischem Druck π hat *Debye* im Rahmen der *Einstein*-schen Schwankungstheorie¹⁶) abgeleitet:

$$(10) \quad \tau = \frac{32\pi^3}{3} \frac{n_0^2}{N_L \lambda^4} \frac{(n - n_0)^2}{c} \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\pi}{RT} \right)$$

oder mit (9a)

$$(11) \quad H \frac{c}{\tau} = \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\pi}{RT} \right).$$

Der Beitrag des Lösungsmittels, d. h. der Dichteschwankungen ist weggelassen. Im Gültigkeitsbereich des *van't Hoff*schen Gesetzes gilt $\frac{\pi}{RT} = \frac{1}{V} = \frac{c}{M}$ so daß $\frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\pi}{RT} \right) = \frac{1}{M}$ und wir für τ die Beziehung (9) erhalten, wie es im Falle unendlicher Verdünnung, wo alle Interferenzeffekte verschwinden, jedes Teilchen unabhängig vom andern strahlt, auch der Fall sein muß.

Bei endlicher Verdünnung kann man bekanntlich im Bereich nicht zu hoher Konzentrationen, was aber meßtechnisch völlig ausreicht, das Verhältnis π/c als lineare Funktion von c , nämlich durch die Gleichung $\frac{\pi}{RTc} = \frac{1}{M} + Bc$ wiedergeben. Damit erhalten wir in sehr guter und fast immer ausreichender Näherung $\frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\pi}{RT} \right) = \frac{1}{M} + 2Bc$ oder

$$(12) \quad \frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc.$$

Aus dieser grundlegenden Gleichung erkennen wir, daß sowohl Messungen des osmotischen Drucks wie der Trübung zwei wichtige Größen einer hochpolymeren Lösung bestimmen lassen. Tragen wir nämlich $\frac{Hc}{\tau}$ als Ordinate und c als Abszisse auf (s. Bild 2), so ergibt der Ordinatenabschnitt den Kehrwert des Molekulargewichtes und die Steigung der Geraden die thermodynamisch wichtige Größe B , welche, wie wir hier nicht näher aus-

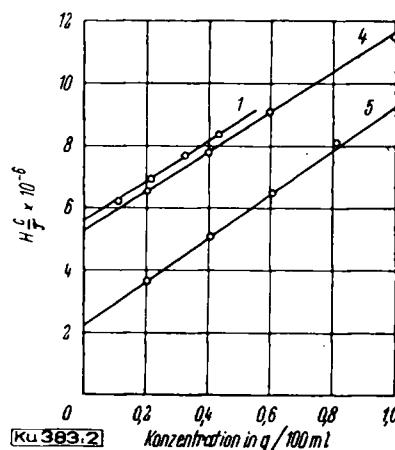


Bild 2

Trübung einiger Polystyrol-Fraktionen in Methyläthylketon in Abhängigkeit von der Konzentration, nach *Doty, Zimm und Mark*. Dabei ist für Nr. 1 $M = 178000$, für Nr. 4 $M = 190000$ und für Nr. 5 $M = 445000$

führen können, die Wechselwirkung der hochpolymeren Molekeln mit denen des Lösungsmittels charakterisiert¹⁷). Aus Bild 2 erkennen wir übrigens, daß eine Messung der Streuung bei einer Konzentration von 1% einzeln nach (9) ausgewertet bei der Probe 5 ein um den Faktor 4 zu kleines Molekulargewicht liefern würde.

¹⁶) A. Einstein, Ann. Physik. 33, 1275 [1910].

¹⁷) Vgl. z. B. *Huggins*, J. phys. Chem. 46, 151 [1942]; *Flory*, J. chem. Physics 10, 51 [1942].

Trotzdem sind die osmotische und die Lichtstreuungsmethode nicht gleichwertig. Der Umstand, daß die Meßgrößen τ bzw. π einmal direkt proportional mit M und im andern Falle umgekehrt proportional verlaufen, bringt es mit sich, daß die Lichtstreuung mit wachsendem Molekulargewicht, wo also die osmotische Methode immer ungenauer wird, immer größere Meßeffekte ergibt. Eine weitere Folge ist die, daß wir beim osmotischen Druck über die Zahl der Molekeln mitteln, also den Zahlenmittelwert des Molekulargewichtes \bar{M}_n (number average) bestimmen. Bei der Lichtstreuung dagegen tragen entsprechend dem Umstand, daß die Streuintensität des einzelnen Teilchens mit dem Quadrat seines Molekulargewichtes ansteigt, die größeren Molekeln verhältnismäßig viel mehr zur Gesamtstreuung bei, so daß wir hier den Massenmittelwert \bar{M}_w (weight average) erhalten, der natürlich nur im Falle einer einheitlichen Fraktion gleich dem Zahlenmittelwert ist. Sonst gilt stets $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$ der viscosimetrisch bestimmte Mittelwert ist¹⁸⁾. Im Falle einer Gaußschen Verteilungsfunktion, wie wir sie bei synthetischen Polymerisations- und Kondensationsprodukten sowie beim Abbau natürlicher Hochpolymerer häufig erwarten dürfen, ist \bar{M}_w/\bar{M}_n genau gleich zwei. Die Messung dieses Verhältnisses gibt daher einen Anhaltspunkt über die Einheitlichkeit einer Fraktion.

Eine Reihe von Autoren^{19,20,22)} haben sich mit der Frage beschäftigt, wie man aus der Konzentrationsabhängigkeit der Trübung eines polymerhomologen Gemisches auf seine Molekulargewichtsverteilung schließen kann. Diese Betrachtungen beruhen auf der Voraussetzung, daß die einzelnen Komponenten des Systems unabhängig voneinander zur Gesamtstreuung beitragen. Eine neuere, allgemeinere Untersuchung der Streuung eines solchen Vielkomponentensystems durch Brinkman u. Hermans hat jedoch ergeben, daß diese Annahme irrig ist und daß man daher aus der Lichtstreuung allein, ebenso wie aus dem osmotischen Druck nur einen bestimmten Mittelwert des Molekulargewichtes erhält, also keine Aussage über die Verteilungsfunktion ableiten kann.

Um zu erkennen, wie weit die Beziehung (12) durch die Beobachtung verifiziert wird, betrachten wir die Messungen von Doty, Zimm und Mark²³⁾ an sieben Polystyrol-Fractionen, s. Tab. 2. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Fraktion	M osmotisch	M Licht- streuung	B osmotisch	B Licht- streuung
1	400000	445000		
2	200000	250000		
3	198000	182000		
4	200000	190000	0,47–0,49	0,47–0,48
5	172000	178000		
7	91000	107000		
8	100000	95000		

Tabelle 2

Molekulargewichte von Polystyrolen in Methyläthyl-Keton, osmotisch und mittels Lichtstreuung bestimmt

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die schwankungstheoretische Ableitung der Beziehung (13) noch einige Vereinfachungen enthält, deren Tragweite noch nicht genügend geklärt ist²²⁾. Vor allem wird das wirklich an der Molekel angreifende innere Feld durchweg dem äußeren gleichgesetzt, was grundsätzlich in (11) einen Unsicherheitsfaktor zwischen 1 und $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$ bedeutet. Nach den bisherigen Beobachtungen von Doty, Zimm und Mark, sowie Stein und Doty²³⁾ scheint dieser Faktor aber sehr nahe bei 1 zu liegen, was als ein besonders glücklicher Umstand zu betrachten wäre.

Die Gleichungen (9) und (12) gelten nur so lange, als das unter 90° abgestrahlte Licht streng linear polarisiert ist, d. h. nur im Falle von wirklich kugelförmigen bzw. optisch isotropen Teilchen. Ist es, wie fast immer etwas depolarisiert, wobei wir den Depolarisationsgrad Δ für unpolarisiertes Einfallslight durch das Verhältnis der Intensitäten des parallel und senkrecht zur Einfallrichtung schwingenden Streulichtes charakterisieren, so ist noch der Cabannesche Korrektionsfaktor f

$$(13) \quad f = \frac{6+6\Delta}{6-7\Delta}$$

¹⁸⁾ Dieser ist nur im Falle, daß die Staudingersche lineare Beziehung $[\eta] = K_m \cdot M$ genau erfüllt ist, mit dem Massenmittelwert identisch.

¹⁹⁾ P. Debye: Lectures given at the High-Polymer Group of the American Physic. Soc., Evanston, Nov. 1943.

²⁰⁾ J. Waser, M. Badger u. V. Schomaker, ebenda 14, 43 [1946].

²¹⁾ H. C. Brinkmann u. J. J. Hermans, J. chem. Physics 17, 574 [1949].

²²⁾ P. M. Doty, B. H. Zimm u. H. Mark, J. chem. Physics 13, 159 [1945]; Zimm u. Doty, J. chem. Physics 12, 203 [1944].

²³⁾ R. S. Stein u. P. Doty, J. Amer. Chem. Soc. 68, 159 [1945].

anzubringen. Für $\Delta = 0,01$ beträgt die Korrektur 2%, das Molekulargewicht ist also dann um 2% kleiner als direkt nach Gleichung (12) berechnet.

Peterlin und Stuart²⁴⁾ haben für Fadenmolekeln den Depolarisationsgrad berechnet und gezeigt, daß die optische Anisotropie des Knäuels und damit auch Δ umgekehrt proportional mit dem Molekulargewicht abnehmen. Zu demselben Ergebnis ist unabhängig auch H. Kuhn²⁵⁾ gekommen, der außerdem gezeigt hat, daß bei größeren Teilchen Δ langsamer als linear mit $1/P$ abnimmt. Das sich hier bietende Verfahren, aus Δ -Messungen die Größe und Form von Fadenmolekeln zu bestimmen, vermag jedoch aus theoretischen und praktischen Gründen nur rohe Abschätzungen zu liefern.

V. Lichtstreuung an größeren aber noch submikroskopischen Teilchen

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf den Fall, daß die streuenden Molekeln klein gegen die Wellenlänge des erregenden Lichtes sind, Durchmesser kleiner als $1/20$ bis $1/10 \lambda$.

Nur in diesem Falle ist die Streuung zur 90°-Richtung symmetrisch (s. Bild 1) und das Rayleighsche λ^{-4} -Gesetz zutreffend. Sind die Teilchen größer, so wird das Streuphänomen wesentlich verwickelter, im Gegensatz zur Osmose, wo die Abmessungen der Teilchen auf den osmotischen Druck, extrapoliert auf $c=0$, keinen Einfluß haben. Dadurch wird die Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes zwar etwas umständlicher, als Ausgleich gewinnen wir aber nun eine neue Methode zur Bestimmung der größten Abmessung der Molekeln, d. h. bei Fadenmolekeln eine präzise Angabe über ihren Knäuelungsgrad.

Während die Elektronen kleiner Molekeln bis zu Abmessungen von etwa $1/10 \lambda$, bei Kugelmolekeln also bis $M = 10^7$ bis 10^8 , in Phase schwingen, bekommen von da ab die in den verschiedenen Teilen der Molekeln erregten Elektronenschwingungen merkliche Phasenunterschiede. Die von ihnen ausgehenden Wellenzüge sind aber, als von ein und derselben Welle erregt, kohärent, d. h. interferenzfähig, können sich also je nach den geometrischen Verhältnissen in den einzelnen Richtungen durch Interferenz in ganz verschiedener Weise verstärken oder schwächen. Leicht übersichtlich und für unsere Zwecke auswertbar bleiben die Verhältnisse nur, solange die größte Abmessung der Molekel kleiner als die Wellenlänge ist, eine Voraussetzung, die glücklicherweise meistens erfüllt ist. Die Verhältnisse seien an einem einfachen Beispiele erklärt. Die streuende Kugelmolekel (Bild 3) denken wir uns in lauter kleinste Volumenelemente zerlegt, von denen wir die beiden A und B herausgreifen wollen. Da die einfallende

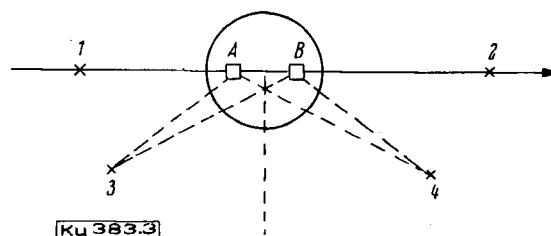


Bild 3

Zur Schwächung der Streustrahlung durch innermolekulare Interferenzen

Welle zum Element B einen zusätzlichen Weg zurückzulegen hat, schwingt der in B erregte Dipol phasenverschoben gegenüber dem im A. Die von A und B ausgehenden Wellen überlagern sich, wobei sie sich wegen der ursprünglichen Phasendifferenz zwischen den schwingenden Dipolen A und B und den weiteren Wegunterschieden von A und B zu den jeweiligen Beobachtungsstellen 1 bis 4 je nach den geometrischen Verhältnissen bei der Interferenz verstärken bzw. schwächen werden. Wir sehen nun sofort, daß in Richtung der einfallenden Strahlung die Gangunterschiede sich zusammen gerade aufheben, die beiden Wellenzüge sich also einfach addieren, aber voll verstärken.

In Richtung 4 werden die Wegunterschiede wenigstens teilweise kompensiert, so daß immer noch eine Verstärkung eintritt. Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse für die Beobachtungsorte 3 und 1. In

²⁴⁾ Vgl. z. B. den Bericht von H. A. Stuart in: Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939–46, Bd. 36, Physik. Chemie, S. 183, Wiesbaden 1948; ferner H. A. Stuart, Z. Makromol. Chem. 3, 176 [1949].

²⁵⁾ H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 29, 432 [1946].

Richtung 4 addieren sich die Gangunterschiede genau, so daß wir z. B., falls A und B um eine Viertelwellenlänge auseinander liegen würden, für 1 als gesamten Gangunterschied gerade $\lambda/4$, also Auslöschung erhalten würden. In Richtung 3 haben wir teilweise Addition, so daß in Richtung 3 die Phasendifferenzen stets größer als in Richtung 4 sind. Daher wird die Richtungsverteilung der Streustrahlung unsymmetrisch, vgl. Bild 4, das das Strahlungsdiagramm eines dielektrischen Kugelhens vom Durchmesser $d < \lambda$ zeigt. Treten neben den Interferenzen erster Ordnung noch Gangunterschiede, die größer als λ sind, $d = 2r > \lambda$, auf²⁶⁾, so zeigt das Diagramm eine Reihe von Maxima und Minima, so daß eine meßtechnische Auswertung praktisch sehr schwierig werden würde.

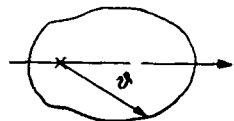


Bild 4

Polardiagramm der Streustrahlung für eine Molekel, deren Abmessungen nur wenig kleiner als λ sind, die also nur Interferenzen erster Ordnung gibt.

Wir erkennen, daß die Streustrahlung insgesamt durch diesen innermolekularen Interferenzeffekt geschwächt wird, und zwar am stärksten nach rückwärts, während für die genaue Einfallrichtung die Intensität unverändert bleibt.

Die genaue Berechnung der Streuintensität in ihrer Richtungsabhängigkeit ist schon bei kugelförmigen Teilchen eine mathematisch sehr schwierige und umständliche Aufgabe, die bei Teilchen unregelmäßiger Gestalt zunächst praktisch unlösbar erscheint²⁷⁾. Das liegt vor allem an der Schwierigkeit, die Rückwirkung der Polarisation der Molekel auf das ursprüngliche primäre Feld zu berechnen. Das wirksame „innere“ Feld wird vom primären umso mehr abweichen, je mehr die optischen Konstanten der Molekel von denen ihrer Umgebung abweichen. Umgekehrt kann man, wie Debye erkannt hat, im Falle hinreichend verdünnter Lösung durch Wahl geeigneter Lösungsmittel den Unterschied im Brechungsindex von Lösung und Lösungsmittel so klein machen, daß das innere Feld praktisch gleich dem primären wird. Damit fallen die ganzen Schwierigkeiten weg und man kann nun die von den einzelnen Elementen der Molekel am Beobachtungsort erzeugte Streustrahlung nach dem altbekannten, vor allem von Debye selbst entwickelten Verfahren zur Berechnung der Röntgen-Interferenzen an einem Molekelgas bestimmen.

Debye und Debye²⁸⁾ sowie Zimm, Stein und Doty²⁹⁾ haben nun für diesen experimentell stets zu verwirklichenden Sonderfall die Intensitätsverteilung für drei Formarten, nämlich für die Kugel-, die Stäbchen- und die statistische Knäuelform berechnet, und zwar für den Fall $d \leq \lambda$, d. h. für die Interferenzen erster Ordnung. Auch Neugebauer, der sich mit denselben Fragen beschäftigte, hat, und zwar schon etwas früher, eine Beziehung für die Intensitätsverteilung der Strahlung einer gestreckten, starren Fadenmolekel abgeleitet. Wir folgen hier der übersichtlicheren und für die Auswertung der Beobachtungen weit geeigneteren Betrachtungsweise von Debye.

Ordnen wir jedem statistischen Element einer Fadenmolekel einen durch seine Polarisierbarkeit bestimmten charakteristischen schwingenden Dipol zu, so stellt eine Fadenmolekel eine Reihe von punktförmigen Dipolen derselben Größe dar. Die von einem solchen Gebilde im Mittel in die Richtung ϑ ausgestrahlte Intensität ist durch die aus der Theorie der Röntgenstreuung bekannte Beziehung gegeben:

$$(14) \quad J_{\vartheta} = \text{const} \sum_i \sum_j \frac{\sin \chi_{ij}}{\chi_{ij}} \\ \chi = 4\pi r_{ij} \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$$

wobei r_{ij} den Abstand des i -ten vom j -ten Fadenelement und ϑ den Winkel zwischen Einfall- und Beobachtungsrichtung bedeuten. Hier und in allen weiteren Gleichungen für J_{ϑ} ist der Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2 \vartheta)$, siehe Gleichung (3), weggelassen. Die obige Gleichung gilt für eine Molekel unveränderlicher Form, die nacheinander im Raum jede beliebige Lage in Bezug auf die

Richtung des erregenden Lichtes einnehmen kann. Im Falle einer statistischen Fadenmolekel veränderlicher Gestalt haben wir daher noch deren Formmannigfaltigkeit zu mitteln, d. h. im Falle einer rein nach Zufallsgesetzen statistisch geknäuelten Molekel gemäß der bekannten Gaußschen Wahrscheinlichkeitsfunktion für die verschiedenen Längen h der Molekel.

$$(15) \quad w(h) = \text{const} e^{-3/2 h^2 / \bar{h}^2} \cdot \bar{h}^2 dh$$

wo \bar{h}^2 den Mittelwert des Abstandsquadrates der Endpunkte der Molekel bedeutet. Die Rechnung ergibt nach Debye für die in Richtung ϑ im Mittel beobachtete relative Streuintensität, bezogen auf $J_{\vartheta} = 1$ für die Einfallrichtung $\vartheta = 0$

$$(16a) \quad \bar{J}_{\vartheta} = \frac{2}{\bar{u}^2} [e^{-u} - (1-u)]$$

mit $u = \frac{8}{3} \pi^2 \frac{\bar{h}^2}{\lambda^2} \sin^2 \vartheta/2 =$ Wellenlänge des Lichtes in der Lösung.

Die Intensität \bar{J}_{ϑ} hat ihr Maximum für $\vartheta = 0$ und nimmt mit wachsendem ϑ monoton ab, derart, daß, falls \bar{h}^2/λ^2 groß genug ist, die Vorwärtsstreuung die nach rückwärts überwiegt.

Diese Beziehung für die Winkelabhängigkeit der Streuintensität einer Fadenmolekel findet sich auch bei H. Kuhn²⁵⁾. Für ein kugelförmiges Teilchen ergibt die Integration von (14):

$$(16b) \quad \bar{J}_{\vartheta} = \left[\frac{3}{v} (\sin v - v \cos v) \right]^2$$

mit $v = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sin \vartheta/2$ d = Durchmesser der Kugel³⁰⁾.

Für die Form eines starren dünnen Stäbchens der Länge L – Dicke sehr klein gegen die Wellenlänge – erhält man

$$(16c) \quad \bar{J}_{\vartheta} = \frac{1}{w} \int_0^{2w} \frac{\sin w}{w} dw - \left(\frac{\sin w}{w} \right)^2$$

mit $w = 2\pi \frac{L}{\lambda} \sin \vartheta/2$.

In allen Fällen ist \bar{J}_{ϑ} abhängig vom Streuwinkel, sowie vom Verhältnis einer charakteristischen Abmessung R einer Molekel zur Wellenlänge, wobei je nach der Form $R = L$ oder d oder $\sqrt{\bar{h}^2}$ ist.

Bild 5 zeigt für stäbchenförmige Molekel diese Abhängigkeit von der Beobachtungsrichtung für verschiedene Werte des Verhältnisses von Stäbchen und Lichtwellenlänge. Der Faktor

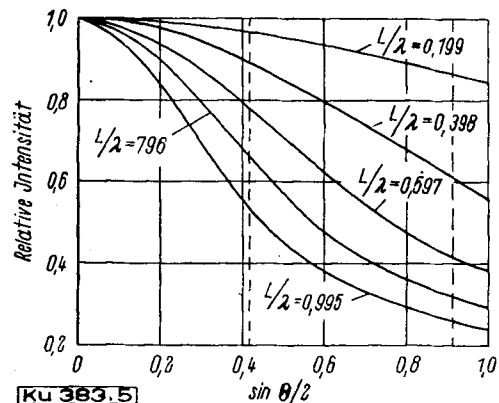


Bild 5

Abhängigkeit der Streuintensität vom Winkel (hier mit ϑ bezeichnet) für Stäbchen verschiedener Länge L , nach Oster, Doty und Zimm

$(1 + \cos^2 \vartheta)$ ist weggelassen, da er zur 90°-Richtung symmetrisch ist. Bildet man nun das Verhältnis der Streuintensitäten für ein Paar von zum 90°-Winkel symmetrischen Richtungen ϑ_1 und ϑ_2 , für die also $\vartheta_2 - 90^\circ = 90^\circ - \vartheta_1$, siehe Bild 6, gilt, so ist dieses Intensitätsverhältnis $z = J_1/J_2$ nur noch vom Verhältnis der Stäbchen zur Wellenlänge abhängig. Führen wir daher einen Unsymmetriekoeffizienten ein, definiert durch $z = J_1/J_2$ oder durch $q = J_1/J_2 - 1$ – beide

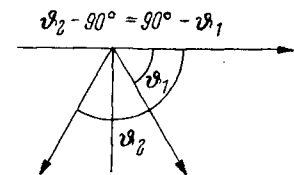


Bild 6

Zur Messung des Unsymmetriekoeffizienten; Winkel ϑ_1 und ϑ_2 symmetrisch zur 90°-Richtung

²⁶⁾ H. Blumer, Z. Physik, 32, 119 [1925]; 38, 920 [1931]; 33, 195 [1926].

²⁷⁾ Für kugelige dielektrische bzw. absorbierende Teilchen ist das Problem von Mie, Ann. Physik, 25, 377 [1908] gelöst worden. Eine eingehende numerische Auswertung der Mieschen Formel hat Blumer mitgeteilt. Ferner haben La Mer und Mitarb. (s. V. K. La Mer u. M. D. Barnes, J. Coll. Soc. J, 71 [1946]) für kugelige nicht absorbierende größere Teilchen eingehende Berechnungen angestellt und die berechneten charakteristischen Effekte, wie die in Abhängigkeit vom Streuwinkel auftretenden Maxima und Minima der Streuintensität in sehr eindrucksvoller Weise an monodispersen Solen von kolloidalem Schwefel experimentell verifizieren können (J. Johnson und La Mer, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1184 [1947]; Vortrag von J. T. Edsall, Göttingen, Juli 1948).

²⁸⁾ P. Debye u. P. P. Debye, J. appl. Physics 15, 338 [1944].

²⁹⁾ R. Zimm, R. Stein u. P. Doty, Polymer. Bull. 1, 90 [1945].

³⁰⁾ Mc. Cartney, zitiert bei P. Debye, J. phys. coll. Chem. 51, 18 [1947] hat die Gl. (16b) mit den strengen Rechnungen von Blumer²⁶⁾ verglichen und dabei gefunden, daß für Teilchen mit $d/\lambda = 1,3$ und ein Verhältnis der Brechungsindices von 1,5 die Abweichungen für J_0/J_{180} unter 10% liegen und daß im Bereich der bei hochpolymeren Lösungen üblichen Brechungsverhältnisse bei sogar noch größeren Teilchen die Fehler kaum bemerkbar werden.

Definitionen sind üblich — und beziehen ihn auf ein frei festsetzbares Winkelpaar, z. B. auf die Winkel 50° und 135°, so läßt sich q bzw. z als Funktion von L/λ darstellen (s. Bild 7). Aus diesem können wir umgekehrt zu einem gemessenen z -Wert

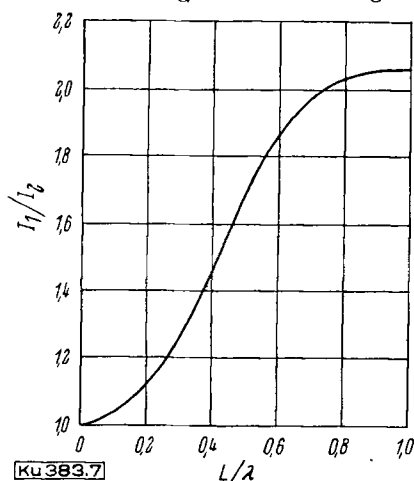


Bild 7

Abhängigkeit der Unsymmetriezahl $[z] = J_1/J_2$ von L/λ für Stäbchenmolekeln und für $\vartheta_1 = 49,5$ und $\vartheta_2 = 130,5$ in Luft, nach Oster, Doty und Zimm

sofort die Länge der Molekel, ausgedrückt in Wellenlängen, ablesen. Entsprechende Kurven lassen sich für die Kugel- und Knäuelform aufstellen (vgl. Bild 8), welche neben der Stäbchenform die des statistischen Knäuels zeigt.

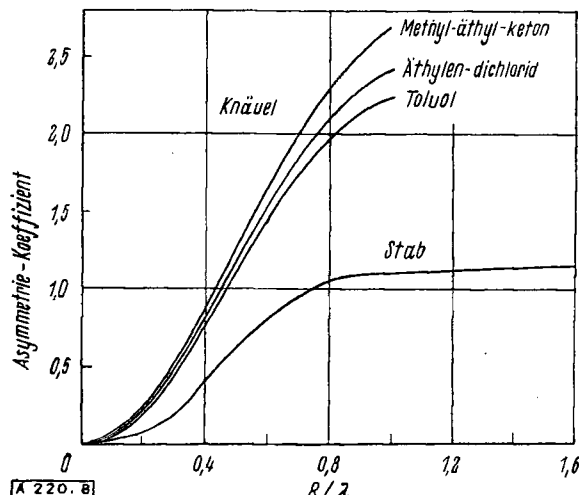


Bild 8

Abhängigkeit der Unsymmetriezahl $[q]$ vom Parameter R/λ für die Knäuel- und Stäbchenform und für Winkel von etwa 45° und 135° nach Doty, Affens und Zimm. Die Kurven variieren etwas mit dem Brechungsindex des Lösungsmittels; die Stäbchenkurve bezieht sich auf Wasser als Lösungsmittel.

Soweit die Form einer Fadenmolekel nicht von vornherein feststeht, ist die Längenbestimmung natürlich unsicher. So würden wir aus Bild 8 bei Annahme eines Stäbchens für $q = 0,5$ $L/\lambda = 0,45$ und bei Annahme eines Knäuels $\sqrt{h^2/\lambda} = 0,3$ ablesen³¹⁾. Ein Vergleich dieser Werte mit der aus dem meist bekannten Polymerisationsgrade sofort berechenbaren Länge der gestreckten Kette würde aber sofort zeigen, welche Form der Längenbestimmung zu Grunde zu legen ist.

Alle bisherigen Beziehungen gelten nur für hinreichend verdünnte Lösungen, d. h. für den Fall, daß nur innermolekulare (intramolekulare) Interferenzen wirksam werden. Bei größeren Konzentrationen interferieren noch die von verschiedenen Molekeln stammenden Streuwellen, zwischen- oder intermolekulare Interferenzen, wodurch der Unsymmetriekoeffizient stark von der Konzentration abhängig wird. Wir führen daher die durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung erhaltene, also auf die freie Molekel bezogene Größe $[q] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{J_1/J_2}{c} - 1$ ein, die wir als Unsymmetriezahl bezeichnen wollen³²⁾.

³¹⁾ Erst bei q -Werten über 1 klaffen die R/λ -Zahlen weit auseinander. Man erkennt aber aus dem Kurvenverlauf auch, daß man durch Messung der Wellenabhängigkeit von q feststellen kann, ob man sich auf der Stäbchen- oder Knäuelkurve befindet.

³²⁾ Nach P. M. Doty, W. A. Affens u. B. H. Zimm, Trans. Faraday Soc. 42, 66 [1946] erfolgt die Extrapolation auf q am besten, indem man $1/q$ gegen c aufträgt. Der lineare Verlauf im Bereich meßtechnisch tragbarer Verdünnungen ist aber nicht immer gewährleistet. Zur Extrapolation vgl. auch Zimm, J. chem. Physics 16, 1099 [1948].

Wie wir oben gesehen haben, wird die Streustrahlung durch den Interferenzeffekt geschwächt, und zwar besonders in den rückwärtigen Richtungen, während sie in Richtung des einfallenden Lichtes genau unverändert bleibt. Eine Messung der Trübung aus der „Kleinwinkelstreuung“ würde daher unmittelbar mittels der Gleichung (12) ausgewertet das richtige Molekulargewicht ergeben. Leider sind derartige Messungen praktisch sehr schwer durchführbar.

Da die unter 90° beobachtete Strahlung wegen der allgemeinen Schwächung eine zu kleine Trübung ergibt, müssen wir sie, ehe wir sie in die Gl. (12) einführen, noch mit einem Korrektionsfaktor multiplizieren. Damit kommen wir zur praktischen Bestimmung des Molekulargewichtes. Man mißt zweckmäßig die Streuintensität in mindestens drei verschiedenen Richtungen, sagen wir unter 90° und symmetrisch dazu unter 45° und 135°, wobei die Beiträge des reinen Lösungsmittels, falls merklich, stets von den Meßwerten abzuziehen sind. Sind die beiden letzten Werte J_1 und J_2 gleich, so haben wir es mit Molekeln zu tun, die sehr klein gegen die Wellenlänge sind, so daß wir das Molekulargewicht direkt nach (12) berechnen können. Eine Aussage über die Molekelabmessungen ist in diesem Falle nicht möglich.

Ist das Verhältnis J_1/J_2 merklich von 1 verschieden, so bestimmen wir aus der gemessenen Unsymmetriezahl q bzw. z etwa an Hand des Bildes 7 die Größe L/λ . Die Wahl des Modells ist, wie wir gleich sehen werden, für die Berechnung des Molekulargewichtes glücklicherweise ziemlich unwesentlich. Mit diesem L/λ erhalten wir an Hand der Kurven des Bildes 5 für die Winkelabhängigkeit der Intensität bzw. mit Hilfe der Gleichung (16c) für den 90° Winkel, also für $\sin \vartheta/2 = 0,707$ die relative Intensität J_ϑ . Da diese Ordinate direkt den Faktor angibt, um den die Streuintensität unter 90° durch den Interferenzeffekt geschwächt wird, müssen wir nun umgekehrt die aus der 90°-Messung abgeleitete Trübung mit dem Kehrwert von J_{90} als Korrektionsfaktor multiplizieren, also mit $k = 1/J_{90}$. Das so korrigierte τ ergibt mit Hilfe von (12) das gesuchte Molekulargewicht, das dann schließlich noch mit dem meist geringfügigen Depolarisationsfaktor $f = \frac{6+6\Delta}{6-7\Delta}$ zu versehen ist. Das Verfahren läßt sich vereinfachen, wenn man für ein gegebenes Lösungsmittel und Modell aus der Kurvenschar für J_ϑ (Bild 5), direkt den Zusammenhang zwischen der Unsymmetriezahl $[q]$ und dem Korrektionsfaktor k bestimmt.

Die Wahl des Modells ist glücklicherweise für Molekeln, deren Abmessungen unter etwa einer halben Wellenlänge liegen, auf die Molekulargewichtsbestimmung ohne Einfluß, da die Kurven der verschiedenen Formen, Gleichungen (16a–c) für dieselbe Unsymmetriezahl praktisch so wenig divergieren, daß ihre den Korrektionsfaktor für $\vartheta = 90^\circ$ bestimmenden Ordinaten sich nach Stein und Doty²³⁾ um weniger als 1% unterscheiden³³⁾. Auf die obige Weise haben Stein und Doty die Molekulargewichte von einigen Celluloseacetaten bestimmt. Wie man sieht (Tabelle 3), weichen die aus der Lichtstreuung abgeleiteten Werte um höchstens 8% von den osmotisch bzw. viscosimetrisch bestimmten (eingeklammerte Werte) ab.

Fraktion	Lichtstreuungswerte ³⁴⁾				osmot. bzw. viscos. Mol.-Gew.
	Mol.-Gew. unkorrig. ³⁴⁾	Unsymm. Zahl	Korr. Faktor k	korr. Mol.-Gew.	
8 B	114000	0,60	1,52	173000	(163000)
23 B	87700	0,60	1,52	135000	(133000)
28 B	55600	0,43	1,38	77000	75000
32 B	43000	0,43	1,38	60000	65000

Tabelle 3

Molekulargewichte einiger Celluloseacetate

Die obigen Überlegungen erfassen nur die innermolekularen Interferenzen, beziehen sich also nur auf die Einzelmolekel in hinreichend verdünnten Lösungen. Für die Untersuchungen von Assoziations- und Ordnungszuständen in Lösungen wäre eine Erweiterung der Theorie auf konzentrierte Lösungen

³³⁾ Gleiche (q) -Werte ergeben praktisch gleiche k -Faktoren, aber recht verschiedene R/λ -Werte. Das gilt bis zu einer Unsymmetriezahl von etwa 1,6. Von da ab hängt die Molekulargewichtsbestimmung merklich von der Wahl des Modells ab.

³⁴⁾ Diese Werte sind bereits hinsichtlich der Depolarisation korrigiert; die Korrektur beträgt einige Prozent.

357

starken und unsymmetrischen Streuung erkennen. W. O. Baker⁴³) hat ganz kürzlich über solche Mikrogele beim Buna S berichtet. Mit ihren Molekulargewichten von einigen 10^7 und ihrer offenbar wenig schwankenden Größe stellen sie eine besondere Art von Makromolekeln dar.

Niedermolekulare Verunreinigungen des Lösungsmittels werden in der üblichen Weise durch Destillation, Trocknung usw. entfernt. Die polymere Substanz selbst wird am besten wiederholt umgefällt.

VII. Einige weitere Beobachtungsergebnisse

a) Bestimmung des Molekulargewichtes, der Form und Abmessungen

Oster, Doty und Zimm haben für den Tabakmosaikvirus aus der Trübung der wässrigen Lösung und der Unsymmetriezahl das Molekulargewicht des Partikelchens zu $40 \cdot 10^6 \pm 5\%$ bestimmt. Die Länge der Teilchen ergibt sich aus der Unsymmetriezahl zu 270 m μ . Das ist in bester Übereinstimmung mit gleichzeitigen Beobachtungen im Elektronenmikroskop, wonach 67% der Teilchen eine Länge von 280 ± 20 m μ besitzen, sowie mit den Messungen der Viscositätszahl.

Die Messungen von Stein und Doty an der Unsymmetriezahl bei Celluloseacetaten zeigen, daß die Fadenmolekeln bis zu Molekulargewichten von etwa 60000 ziemlich gestreckt sind, sich dann aber erheblich durch die Knäuelung verkürzen.

Recht interessant sind auch die Ergebnisse von Doty, Affens und Zimm⁴⁴) sowie Zimm⁴⁵), die bei Polystyrolen die nach der statistischen Theorie der Form von Fadenmolekeln zu erwartende sehr starke Knäuelung gefunden haben. So beträgt die aus der Unsymmetriezahl bestimmte Wurzel aus dem mittleren Längenquadrate $\sqrt{\bar{r}_0^2}$ in Toluol bei einem Molekulargewicht von 3600000 2700 \AA gegen eine Länge von 87000 \AA für die gestreckte Zickzackkette. Bei völlig freier Drehbarkeit würde sich $\sqrt{\bar{r}_0^2} = 590 \text{ \AA}$ berechnen. Diese Aufweitung auf das 4- bis 5-fache beruht auf der behinderten Drehbarkeit und u. U. Solvation. Auch in einem guten Lösungsmittel, wie Toluol, ist aber die Streckung der Molekeln nur sehr geringfügig, wie man aus dem Verhältnis der mittleren Länge zur maximalen Länge, das immer noch etwa 1:32 beträgt, erkennt. Die Autoren haben auch Polystyrole in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, nämlich in Toluol und Äthylendichlorid als guten und in Butanon bzw. der Mischung Butanon-Isopropanol als schlechten Lösungsmitteln. Dabei zeigt sich, daß im guten Lösungsmittel die Länge größer ist, das gut solvatisierende Lösungsmittel also offenbar versteifend wirkt, während umgekehrt das Gebilde sich umso mehr einknäuel, je mehr die innermolekulare Anziehung zum Zuge kommt. Die mit der besseren Löslichkeit wachsende Streckung macht sich auch in einer starken Zunahme der Viscositätszahl bemerkbar.

Auch die von der Theorie geforderte Proportionalität zwischen \bar{r}_0^2 und dem Molekulargewicht konnte von Doty, Affens und Zimm, sowie neuerdings auch von Bueche⁴⁶) bei Polystyrolfraktionen über einen größeren Bereich von M verifiziert werden. Die Zusammenhänge zwischen den viscosimetrischen und optisch bestimmbaren Abmessungen von Fadenmolekeln hat Bueche untersucht.

b) Assoziationserscheinungen

Es liegt nahe, die Lichtzerstreuung auch bei Untersuchungen von Assoziationserscheinungen heranzuziehen. Wir weisen hier nur auf eine sehr aufschlußreiche Arbeit von Doty, Wagner und Singer⁴⁷) hin, aus der hervorgeht, daß Polyvinylchloride in Dioxan-Lösung stabile Assoziationskomplexe bilden, die mit steigender Temperatur reversibel zerfallen. Aus kombinierten Untersuchungen der Unsymmetriezahl, des Depolarisationsgrades, der Viscosität und in der Ultrazentrifuge ergibt sich, daß in den Komplexen zahlreiche Einzelmolekeln so dicht gepackt sind, daß die Abmessungen der Aggregate von der Größenordnung derjenigen der Einzelmolekel bleiben.

Weitere Untersuchungen deuten darauf hin, daß solche Komplexbildungen auch bei anderen hochpolymeren Lösungen, also keineswegs nur vereinzelt auftreten.

Auch bei der Fraktionierung von Hochpolymeren kann man, wie Morey und Tambllyn gezeigt haben⁴⁸), die Lichtzerstreuung

mit großem Nutzen einsetzen. Da die Streuintensität unter geeigneten Versuchsbedingungen ein quantitatives Maß der ausgefällten Menge ist, kann man durch eine „optische Wägung“ die umständlichen und zeitraubenden Arbeiten des Filtrierens, Waschens, Trocknens und Wägens ersparen und wenn die optischen Kurven einmal gravimetrisch geeicht worden sind, jederzeit verhältnismäßig schnell eine Molekulargewichtsverteilung bestimmen. Will man nur die Konstanz des mittleren Molekulargewichts oder der Verteilungsfunktion kontrollieren, so genügt eine einfache Messung der Streuintensität, ohne vorhergehende Eichung. Wie man schnell die trennende Wirkung eines Paares von Lösungs- und Fällungsmitteln erkennen kann, haben Morey und Tambllyn an 2 Fraktionen von Cellulose-Acetat-Butyrat in verschiedenen Systemen gezeigt. Setzt man langsam Fällungsmittel zu, so sinkt die Intensität des durchgehenden Lichtes mit einsetzender Ausfällung plötzlich stark ab. In Bild 10 sehen wir, daß das Paar Wasser-Äthylenchlorhydrin besonders ungünstig ist, im Gegensatz zum Paar Äthylalkohol-Wasser in Aceton. Im Falle d erweist sich die Fraktion mit dem höheren Molekulargewicht als die löslichere.

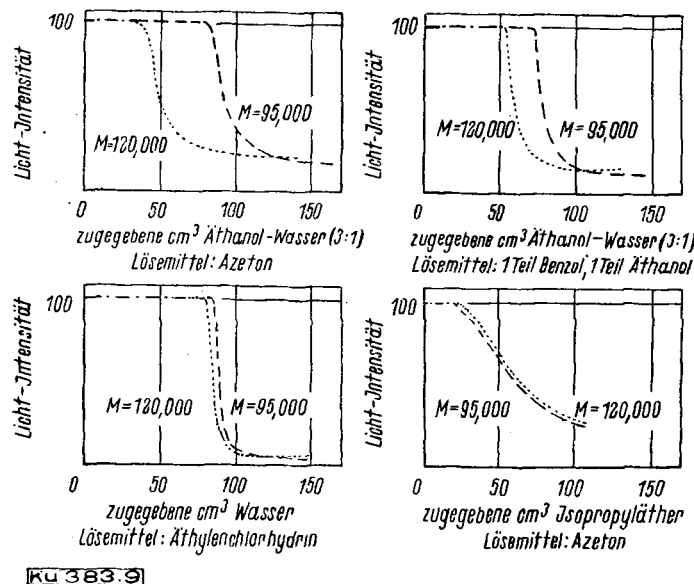


Bild 10

Zur Trennwirkung verschiedener Paare von Lösungs- und Fällungsmitteln bei Celluloseacetatbutyrat, nach Morey und Tambllyn. Abszisse ist die zugesetzte Menge Fällungsmittel, Ordinate die Intensität des durchgehenden Lichtes

Abschließend sei auch auf die Anwendbarkeit von Lichtzerstreuungsmessungen bei Untersuchungen des zeitlichen und thermischen Verlaufs von Polymerisations- und Aggregationsvorgängen hingewiesen.

Zusammenfassung

Es gelingt, eine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht gelöster Molekeln, der Trübung der Lösung und der Differenz der Brechungsindices von Lösung und Lösungsmittel abzuleiten. Es ist also zur Bestimmung des Molekulargewichtes die Kenntnis der optischen Konstanten der Molekeln nicht mehr erforderlich. Die obige Beziehung erhält man auch, wenn man die auf den Konzentrationsschwankungen der gelösten Molekeln beruhende Streustrahlung einer Lösung berechnet. Der enge Zusammenhang dieser Konzentrationsschwankungen mit dem osmotischen Druck liefert ferner eine auch für höhere Konzentrationen zutreffende Beziehung zwischen der Trübung der Differenz der Brechungsindices und dem Molekulargewicht. So gewinnt man eine neue Absolutmethode zur Bestimmung von Molekulargewichten, bei deren praktischer Anwendung man lediglich die Trübung der Lösung und die Differenz der Brechungsindices von Lösung und Lösungsmittel zu messen braucht.

Hat man es mit Molekeln zu tun, deren Abmessungen größer als etwa $1/10$ der Lichtwellenlänge sind, so ist die Schwächung der Streustrahlung durch die innermolekularen Interferenzen zu beachten. Außerdem wird die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung unsymmetrisch, indem die Strahlung nach rückwärts mehr geschwächt wird als die Vorwärtsstrahlung. Da diese

⁴³) Ind. Engng. Chem. 41, 511 [1949].

⁴⁴) Trans. Faraday Soc. 42, 66 [1946].

⁴⁵) B. Zimm, J. chem. Physics 16, 1099 [1948].

⁴⁶) A. M. Bueche, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1452 [1949].

⁴⁷) P. Doty, H. Wagner u. S. Singer, J. Physic. Coll. Chem. 51, 32 [1947].

⁴⁸) J. appl. Physics 16, 419 [1945]; J. physic. Chem. 50, 12 [1946].

Unsymmetrie von den Abmessungen und der Form der streuenden Molekeln abhängt, gewinnt man zusätzlich eine neue Methode zur Bestimmung der Form und Größe. Die dazu erforderlichen Gleichungen liegen für die wichtigsten Formen, nämlich die Knäuel-, die Stäbchen- und die Kugelform vor, so daß wir für Molekeln, die nicht größer als die Lichtwellenlänge sind, das Molekulargewicht und die mittleren Abmessungen aus der Lichtzerstreuung und deren Richtungsverteilung bestimmen können. Die Übereinstimmung zwischen den aus der Lichtzerstreuung und den osmotisch bestimmten Molekulargewichten ist befriedigend.

Eine Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung ist dagegen aus der Lichtzerstreuung allein nicht möglich. Bei Untersuchungen von Assoziationserscheinungen dürfte die neue Methode sich als sehr nützlich und aufschlußreich erweisen.

Auch bei der Fraktionierung von Hochpolymeren sowie der Kontrolle der Konstanz des mittleren Molekulargewichtes bzw. der Verteilungsfunktion kann man die Lichtzerstreuung mit großem Nutzen verwenden.

Nachtrag bei der Korrektur. Seit der Niederschrift dieses Berichtes sind eine Reihe von Arbeiten erschienen, die nur zum Teil

bei der Korrektur im Text mitberücksichtigt werden konnten. Wir führen daher noch folgende Untersuchungen besonders auf:

R. M. Bädger u. R. H. Blacker J. Physic. Coll. Chem. 53, 1056 [1949]. The investigation of the properties of Nitrocellulose Molecules in Solutions by Lightscattering Methods II.

P. Doty, J. Polymer Sci. 3, 760 [1948], Depolarisation of Light scattered from dilute macromolecular Solutions. Theoretical Discussion.

P. Doty u. S. J. Stein J. Polymer Sci. 3, 763 [1948], Depolarisation of Lightscattered from dilute macromolecular Solutions II. Experimental Results.

J. G. Kirkwood u. R. J. Goldberg J. Chem. Physics. 18, 54 [1950], Light-scattering arising from Composition Fluctuations in Multi-Component Systems.

W. H. Stockmayer, J. Chem. Physics. 18, 58 [1950]. Lightscattering in Multi-Component Systems.

W. H. Stockmayer u. H. E. Stanley, J. Chem. Physics 18, 153 [1950], Lightscattering Measurement of Interaction between unlike Polymers.

P. Debye, J. Physic. Coll. Chem. 53, 1 [1949], Lightscattering in Soap Solutions.

P. Doty u. R. F. Steiner, J. Chem. Physics 17, 743 [1949], Lightscattering from Solutions of charged Macromolecules.

R. F. Stamm, T. Mariner u. J. K. Dixon, J. Chem. Physics 16, 423 [1948], Turbidimetric Determination of the Molecular Weight of Micelles of Diphenyl Sodium Sulfosuccinate in Water.

Eingeg. am 1. Februar 1949 [A 220]

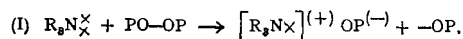
Vorstellungen zur oxydativen Entalkylierung von tertiären Aminen und Äthern

Von Prof. Dr. L. HORNER. Aus dem organischen Institut der Universität Frankfurt/Main

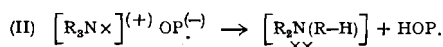
Es wird gezeigt, daß man zu einem guten Verständnis der oxydativen Entalkylierung gelangt, wenn man den primären Angriff der Oxydationsmittel an die Heteroatome verlegt. Man erhält dann Zwischenverbindungen mit einem Elektronenseptett, die eine Schlüsselstellung für alle Folgereaktionen einnehmen. Formal nehmen diese Radikalsalze eine Übergangsstellung analog den Ketylen ein. Es ist außerordentlich wahrscheinlich, daß Autoxydations- und Substitutionsvorgänge ebenfalls im Sinne einer Kettenreaktion über Durchgangsradikale verlaufen.

Einleitung

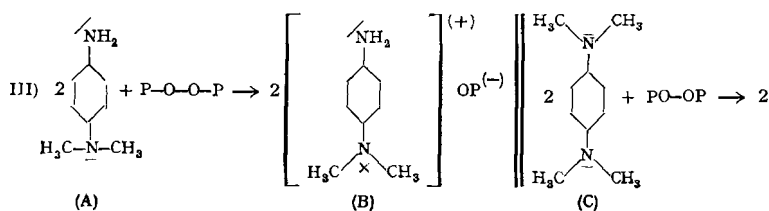
In einer gemeinsam mit E. Schwenk durchgeführten Experimentalarbeit wurde die Umsetzung von tertiären Aminen mit Dibenzoylperoxyd als Vertreter der Diacylperoxyde untersucht¹⁾. Es konnte festgestellt werden, daß hierbei tertiäre Amine als Elektronendonatoren wirken und dadurch in Aminiumsalze überführt werden können. Bei dieser Umsetzung übernehmen die Peroxyde (POOP) die Rolle von Elektronenacceptoren. Sie werden in Säureanion und Peracyl-Radikal gespalten.



In einem zweiten Reaktionsschritt gibt das Aminium-Kation ein Proton ab und wird nach Umgruppierung der Elektronen-anordnung zu einem Kohlenstoff-Radikal, das zusammen mit dem Peracyl-Radikal-OP z. B. die Polymerisation von Vinyl-Verbindungen einleiten kann:



Die Berechtigung für diese Formulierung sehen wir darin, daß p-Amino-dimethylanilin und Tetramethyl-p-phenylendiamin mit Peroxyd spontan in die Wursterschen Farbsalze umgewandelt werden. (A \rightarrow B, C \rightarrow D).

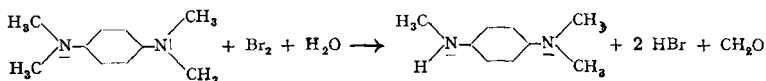


Aber auch tertiäre Monamine, z. B. Dimethylanilin und p-Chlor-dimethylanilin werden durch die Diacylperoxyde in Aminiumsalze überführt, die durch geeignete Reaktionsbedingungen stabilisiert und vorübergehend sichtbar gemacht werden können

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 566, 69 [1950]; vgl. auch diese Ztschr. 61, 411 [1949].

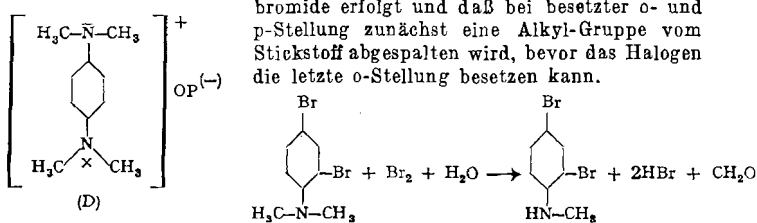
bevor diese entweder einen Zerfall nach II erleiden, oder aber durch Entalkylierung verändert werden.

Auch die Wursterschen Farbsalze sind sowohl in Lösung wie auch im festen Zustand labil. Sie werden leicht entalkyliert und gehen hierbei in sekundäre Amine über. Die Alkyl-Gruppe wird im allgemeinen als Aldehyd abgespalten²⁾.



Dieses Reaktionsverhalten ist aber keineswegs ein Charakteristikum der Wursterschen Farbsalze, sondern scheint bei tertiären Aminen – abgeschwächt aber auch bei Äthern – immer dann einzutreten, wenn durch geeignete Oxydationsmittel das Elektronenoktett am Stickstoff oder Sauerstoff abgebaut wird. Durch den Verlust der Oktettstruktur am Heteroatom ist aber eine wichtige Voraussetzung zum Ablauf von Folgereaktionen geschaffen wie z. B. die Auslösung von Polymerisationen im Sinne einer Redoxkatalyse oder Ablösung eines Alkyl-Restes vom Stickstoff oder Sauerstoff.

So stellte de Haas³⁾ bereits 1895 fest, daß auch einfache tertiäre Amine durch Einwirkung von Kaliumpermanganat zu sekundären und primären Aminen entalkyliert werden. Fries⁴⁾ fand, daß die Kernsubstitution bei der Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin über Perbromide erfolgt und daß bei besetzter o- und p-Stellung zunächst eine Alkyl-Gruppe vom Stickstoff abgespalten wird, bevor das Halogen die letzte o-Stellung besetzen kann.



Eine ähnliche Entalkylierung beschreibt Wieland⁵⁾ bei der Umsetzung von Dimethyl-p-anisidin mit Brom. Über das Merichinon bildet sich das Perbromid des Holochinons, das unter Abspaltung des am Sauerstoff

²⁾ Willstätter, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1473 [1908].

³⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 14, 166 [1895].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 346, 128 [1906].

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 712 [1913].