

ZUM GÜLTIGKEITSBEREICH DER RAYLEIGHSCHEN GLEICHUNG
 (MOLEKULARGEWICHTE AUS DER LICHTZERSTREUUNG
 VON LINEARKOLLOIDEN)

von

THEODOR BÜCHER

Kaiser Wilhelm Institut für Zellphysiologie, Liebenberg (Mark), Deutschland

Die Lichtzerstreuung kolloidaler Lösungen ist allgemein eine Funktion vieler Variabler, die teils Eigenschaften der lichtzerstreuenden Teilchen (Volumen, Gestalt, Anisotropie, Leitfähigkeit, Refraktionsindex, Konzentration), teils Eigenschaften der erregenden Strahlung (Einfallsinkel, Frequenz, Polarisationsgrad) sind.

Die allgemeine Form dieser Funktion ist noch nicht bekannt; die umfassenderen Theorien weisen auf äusserst verwickelte Zusammenhänge.

Für einen Grenzfall jedoch, unter der Voraussetzung, dass runde, isotrope, dielektrische Teilchen klein gegen die Wellenlänge der erregenden Strahlung und in grosser Verdünnung suspendiert seien, gibt es eine einfache Beziehung, die RAYLEIGHSche Gleichung.

$$J = J_0 \frac{24 \pi^3}{\lambda^4} NV^2 \left[\frac{\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 - 1}{\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 + 2} \right]^2 \quad (1)$$

(J_0 = erregende Intensität, J = zerstreuete Intensität, N = Zahl der Teilchen im ml, V = Volumen eines Teilchens [ml], n, n_0 Brechungsindizes der Teilchen und des Lösungsmittels, λ = Wellenlänge der erregenden Strahlung im Vakuum [cm]).

In einer RAYLEIGHSchen Lösung ist also die Lichtzerstreuung proportional dem Quadrat des Volumens der dispergierten Teilchen. Dies ermöglicht die Bestimmung des Molekulargewichts, denn man kann substituieren

$$NV^2 = \frac{M \cdot c}{N_L \cdot d^2} \quad (2)$$

(N_L = LOSCHMIDTSche Zahl, M = Molekulargewicht [g/Mol], c = Konzentration des Kolloids [g/ml], d = Dichte des Kolloids [g/ml]).

Will man diese Beziehung zur Molekulargewichtsbestimmung benutzen, dann muss man bedenken, dass die Voraussetzungen unter denen sie abgeleitet ist, bei realen Lösungen niemals völlig erfüllt sind. Es ist daher wichtig zu wissen, wie weit man sich praktisch vom Idealfall entfernen darf.

Ich teile im Folgenden Messungen zu dieser Fragestellung mit, die sich mit dem Einfluss der Gestalt und der Konzentration von Makromolekülen auf die Lichtzerstreuung Literatur S. 482.

befassen. Es wurden Lösungen des Kugelproteins Edestin und der Polymerisationskolloide Polystyrol und Polyvinylpyrrolidon mit monochromatischem Licht durchstrahlt und die Lichtzerstreuung nach der in der voranstehenden Arbeit mitgeteilten Methodik mit der Lichtzerstreuung eines Glasstandards verglichen.

Die Versuche wurden dadurch ermöglicht, dass mir Herr Dr J. HENGSTENBERG, I. G. Farbenindustrie A.G. Werk Ludwigshafen, Substanzen einheitlichen und sicher bekannten Polymerisationsgrades zur Verfügung gestellt hat.

Das Ergebnis meiner Untersuchungen ist, dass man auch bei Substanzen, deren Gestalt extrem von der Kugelform abweicht, die RAYLEIGHSche Gleichung zur Bestimmung des Molekulargewichts verwenden darf. Bis hinauf zu erstaunlich hohen Molekulargewichten liegt der Formfehler innerhalb der allgemeinen Fehlergrenzen.

Vorbedingung ist jedoch, dass die übrigen RAYLEIGHSchen Bedingungen erfüllt sind. Dies gilt besonders für die Verdünnung.

Unter den Bedingungen der angewandten Methodik sollte nach (1) und (2) in einer RAYLEIGHSchen Lösung der Quotient

$$\frac{J}{J_s c}$$

(J = Photostrom mit der Versuchslösung, J_s = Photostrom mit dem Standard (proportional zu J_0), c = Konzentration),

den ich spezifische Lichtzerstreuung nenne, bei Lösungen ein und derselben Substanz konstant sein. Aus verschiedenen, weiter unten diskutierten, Ursachen heraus ist dies jedoch bei methodisch tragbaren Verdünnungsgraden bei den wenigsten Substanzen der Fall. Besonders eindrucksvoll sind die Diskrepanzen bei Linearkolloiden.

Man bekommt aber Werte, die mit den wirklichen Molekulargewichten übereinstimmen, wenn man die spezifische Lichtzerstreuung nach der Konzentration extrapoliert und den Grenzwert in die RAYLEIGHSche Gleichung einsetzt.

Unter Berücksichtigung dieser Sachlage ergibt sich aus (1) und (2) die Modifikation der RAYLEIGHSchen Gleichung, mittels der ich das Molekulargewicht aus der Lichtzerstreuung berechne

$$M = KF \lim_{c \rightarrow 0} \frac{J}{J_s c}. \quad (3)$$

Darin ist F ein Faktor, dessen Betrag durch die Konstanten des Kolloids und des Lösungsmittels gegeben ist

$$F = \left[\frac{d}{n_o^2 \frac{\left(\frac{n}{n_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n}{n_o}\right)^2 + 2}} \right]^2, \quad (3a)$$

K eine Apparaturkonstante, die durch Eichung des verwendeten Standards bei der verwendeten Lichtfrequenz mit Lösungen eines Kolloides mit sicher bekanntem Molekulargewicht bestimmt wird. Bei Eichung mit Edestin ($M = 300\,000$, $F = 37.1$) fand ich für den in dieser Arbeit verwendeten Glasstandard $1/1$

$$K = 13.5 \text{ ml/Mol}$$

MESSUNGEN

In Abbildung 1 ist die spezifische Lichtzerstreuung vier verschiedener, in sich einheitlicher Polystyrolfraktionen, gelöst in Methylisopropylketon, gegen die Konzentration aufgetragen.

Dabei wurde für die spezifische Lichtzerstreuung ein logarithmischer Maßstab gewählt, da dann oberhalb einer gewissen Verdünnung die einzelnen Kurven geradlinig verlaufen. Dies erleichtert die Extrapolation.

Die Grenzwerte der spezifischen Lichtzerstreuung für die Konzentration Null und die sich aus diesen nach (3) ergebenden Molekulargewichte (Vergleichssubstanz Edestin) findet man in Tabelle I. Sie sind dort den Werten gegenübergestellt, die Herr Dr. J. HENGSTENBERG aus der Sedimentation und der Diffusion (in einem Fall ausserdem aus osmotischen Messungen) erhalten hat.

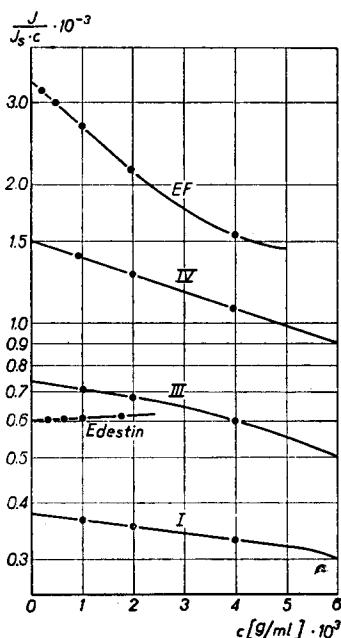


Abb. 1

Abb. 1. Spezifische Lichtzerstreuung von Polystyrolen ($F = 19.8$) und von Edestin ($F = 37.1$).

$$K = 13.5. \text{ Ordinate (logarithmisch): } \frac{J_s}{J_s c} \cdot 10^{-3}, \text{ Abscisse: } c[\text{g/ml}] \cdot 10^3$$

Abb. 2. Spezifische Lichtzerstreuung von Polyvinylpyrrolidonen bei verschiedenen Temperaturen.

$$\text{Ordinate (logarithmisch): } \frac{J_s}{J_s c} \cdot 10^{-3}, \text{ Abscisse: } c[\text{g/ml}] \cdot 10^3$$

Die Übereinstimmung bewegt sich bei den Fraktionen I, III und IV innerhalb, bei Fraktion EF am Rande der Fehlergrenzen.

Die Lichtzerstreuung von Polyvinylpyrrolidonen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen zeigt Abbildung 2*. Man ersieht aus dieser, dass die Lichtzerstreuung

* Ein schriftliches Exposé über diese Versuche wurde den Herren Professoren STAUDINGER und BRILL auf ihren Wunsch im Frühjahr 1943 übergeben.

dieser Lösungen mit der Temperatur variiert, und zwar in steigendem Masse mit steigendem Polymerisationsgrad und steigender Konzentration. Der Effekt ist reversibel.

TABELLE I

MOLEKULARGEWICHTE AUS DEN GRENZWERTEN DER SPEZIFISCHEN LICHTZERSTEUUNG VON POLYSTYROLEN

$$n = 1.67, n_0 = 1.388, d = 1.10 \text{ g/ml} : F = 19.8; K = 13.5$$

Präparat	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{J}{J_s c}$	Molekulargewicht aus der Lichtzerstreuung	Molekulargewicht aus der Sedimentation und Diffusion
I	$0.375 \cdot 10^3$	100 000	101 000
III	$0.74 \cdot 10^3$	198 000	171 000
IV	$1.50 \cdot 10^3$	400 000	374 000 (osmotisch: 377 000)
EF	$3.30 \cdot 10^3$	880 000	1 100 000

Bemerkenswert ist, dass die Grenzwerte der spezifischen Lichtzerstreuung für die Konzentration Null unabhängig von der Temperatur sind. Tabelle II enthält diese Grenzwerte für sechs verschiedene Fraktionen von Polyvinylpyrrolidon. Den aus diesen nach (3) sich ergebenden Molekulargewichten sind die Grenzviskositäten (Spalte 1) und — soweit verfügbar — die Molekulargewichte aus der Sedimentation und Diffusion gegenübergestellt.

TABELLE II

MOLEKULARGEWICHTE AUS DEN GRENZWERTEN DER SPEZIFISCHEN LICHTZERSTREUUNG VON POLYVINYL PYRROLIDONEN

$$n = 1.586, n_0 = 1.335, d = 1.29 : F = 36.5; K = 13.5$$

Präparat (Eigenviskosität)	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{J}{J_s c}$	Molekulargewicht aus der Lichtzerstreuung	Molekulargewicht aus der Sedimentation und Diffusion
KW 26	$0.041 \cdot 10^3$	20 200	21 200
KW 33H	$0.090 \cdot 10^3$	44 300	46 100
KW 33F	$0.112 \cdot 10^3$	55 200	—
KW 39	$0.178 \cdot 10^3$	87 700	75 600
KW 61	$0.94 \cdot 10^3$	462 000	—
KW 75	$1.4 \cdot 10^3$	690 000	—

DISKUSSION

I. Gestalt der lichtzerstreuenden Teilchen

In Erweiterung der RAYLEIGHSchen Theorie hat R. GANS Formeln für die Lichtzerstreuung an Ellipsoiden aufgestellt. Aus diesen geht hervor², dass die Abweichungen gegenüber der RAYLEIGHSchen Beziehung selbst für die Extremfälle der unendlich dünnen Scheibe und des unendlich dünnen Stabes nur geringfügig sind, wenn man es mit dielektrischen Teilchen zu tun hat, deren Abmessungen klein gegen die Wellenlänge sind. Nach GANS ist also K in Gleichung (3) in erster Näherung nicht eine Funktion der Gestalt der lichtzerstreuenden Teilchen.

Diese wichtige Aussage der Theorie wird bestätigt durch meine Messungen an Polystyrolen, denn der Vergleich der Lichtzerstreuung des Fadenkoloids mit der Licht-Literatur S. 482.

zerstreuung eines Kugelproteins, also einer Substanz mit wesentlich verschiedener Molekülgestalt, Dichte und Brechungsindex, ergibt befriedigende Übereinstimmung der Molekulargewichte.

Dies gilt zumindest für die ersten drei Fraktionen der Tabelle I. Beim Vergleich der Werte ist zu bedenken, dass die Mittelwertsbildung bei der Lichtzerstreuungsmethode nicht arithmetisch ist, sondern den einzelnen Teilchen das statistische Gewicht ihres Molekulargewichts beimisst. Da Polymerisationskolloide niemals völlig monodispers zu erhalten sind, sollte man mit der Lichtzerstreuung einen höheren Wert messen, als mit Methoden, die arithmetisch mitteln. Danach sollte man vermuten, dass der Wert für die Fraktion EF mit einem methodischen Fehler behaftet ist. Dieser könnte seinen Grund darin haben, dass die Abmessungen der Teilchen der Fraktion EF nicht mehr klein genug gegen die Wellenlänge sind. In diesem Fall wäre der grösste Durchmesser schätzungsweise $1/6 \lambda$ das sind 1000 Å.

2. Konzentration der lichtzerstreuenden Teilchen

Nicht nur die RAYLEIGHSche Gleichung sondern auch die umfassenderen Theorien der Lichtzerstreuung sind für den Sonderfall abgeleitet, dass die einzelnen Teilchen sich gegenseitig optisch nicht beeinflussen, das heisst für den Zustand idealer Unordnung.

Der Zustand idealer Unordnung wird im Allgemeinen auch der Zustand maximaler Lichtzerstreuung sein, da dann alle optischen Phasenbeziehungen fehlen.

Er wird umso schwieriger zu erreichen sein,

1. je geringer der Abstand zwischen den einzelnen Teilchen ist,
2. je grösser die intermolekularen Kräfte sind,
3. je geringer die Temperatur ist,
4. je geringer die Symmetrie der Teilchen ist.

Eine Betrachtung der Kurven dieser und der voranstehenden Mitteilung lässt erkennen, dass man nur bei Substanzen mit hohem Molekulargewicht (das Messungen bei hohen Verdünnungen erlaubt) und mit grosser molekularer Symmetrie (Edestin, Abb. 1 hier, Tab. III vorn) die maximale spezifische Lichtzerstreuung direkt messen kann.

Im Allgemeinen ist man jedoch auf Extrapolation nach der Konzentration angewiesen. Dabei ist es ein günstiger Umstand, dass bei grossen Verdünnungen ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der spezifischen Lichtzerstreuung und der Konzentration besteht.

Ich möchte in diesem Zusammenhang besonders auf die Versuche mit Polyvinylpyrrolidonen bei verschiedenen Temperaturen hinweisen, (Abb. 2), die dafür sprechen, dass die Extrapolation, die ich ausgeführt habe, nicht willkürlich ist.

Die Extrapolation ist um so sicherer, je grösser die Verdünnungsgrade sind, bei denen gemessen wird. Die Messungen werden aber unsicher, wenn die Gesamtstreuung der Lösung in die Größenordnung der Eigenstreuung des Lösungsmittels rückt. Ich habe mir zur Regel gemacht, die Versuchslösungen nicht weiter zu verdünnen, wenn die Gesamtstreuung der Lösung kleinere Werte als den zehnfachen Betrag der Eigenstreuung des Lösungsmittels erreicht.

Die so definierte Grenzverdünnung liegt umso höher,

1. je geringer die Eigenstreuung des Lösungsmittels ist,
2. je höher das Molukargewicht der untersuchten Substanz ist,
3. je grösser die Differenz zwischen den Refraktionsindizes von Lösungsmittel und Substanz ist.

Der letztere Punkt entscheidet oft über die Anwendbarkeit der Methode.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Prüfung der methodischen Sicherheit der Molekulargewichtsbestimmungen aus der Lichterstreuung werden Messungen an Lösungen extrem geformter Polymerisationskolloide vorgenommen.

Es zeigt sich eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Werte. Die Extrapolation ist jedoch durchführbar. Die so ermittelten Molekulargewichte von Fadenkolloiden aus der Lichterstreuung stimmen mit denen überein, die mit den bislang üblichen Methoden gewonnen worden sind.

SUMMARY

The validity of molecular weight determinations by measuring light scattering has been examined by measurements on solutions of polymerisation colloids of extreme shape.

The values obtained much depend on the concentration, but an extrapolation can be carried out. In this way the molecular weights of thread-like colloids are found to agree with those obtained by the methods used hitherto.

RÉSUMÉ

Pour contrôler la valeur de la méthode de détermination du poids moléculaire à partir de la diffusion de la lumière, des mesures ont été faites sur des solutions de colloïdes, résultant d'une polymérisation. Les valeurs obtenues dépendent fortement de la concentration. Néanmoins, il est possible d'extrapoler. Les poids moléculaires de colloïdes à particules très allongées, ainsi déterminés à partir de la lumière diffusée, correspondent avec ceux que l'on obtient à l'aide des méthodes utilisées habituellement jusqu'ici.

LITERATUR*

- ¹ Vgl. die Zusammenfassende Diskussion bei W. LOTMAR, *Helv. Chim. Acta*, 21 (1938) 792, 953.
² ISNARDI, *Ann. der Physik*, 62 (1920) 573.

Eingegangen den 19. Juni 1947

* Nachtrag bei der Korrektur (20. Oktober 1947)

Infolge der Wirkungen und der Nachwirkungen des Krieges ist die vorliegende Arbeit unter beschränkten Bedingungen abgefasst worden. Infolgedessen ist mir die Kenntnis einer Arbeit von G. V. SCHULZ³ entgangen, die sich mit der Lichterstreuung von Polystyrolen und dem Vergleich der aus der Lichterstreuung erhaltenen Molekulargewichte mit osmotisch ermittelten Molekulargewichten befasst, auf die mich Herr A. EUCKEN freundlicherweise aufmerksam gemacht hat.

G. V. SCHULZ veröffentlicht Messungen, die er bereits im Jahre 1936 am STAUDINGERSchen Institut gemacht hat. Das Ergebnis dieser Messungen steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der voranstehenden Arbeit, denn SCHULZ findet, dass der Grenzwert der spezifischen Lichterstreuung nicht nur vom Molekulargewicht sondern auch vom „Verzweigungsgrad“, also von der Gestalt, seiner Polystyrole abhängig sei.

In der Tat beweigt sich die Übereinstimmung nur bei drei von den vierzehn Polystyrolfraktionen, die G. V. SCHULZ gemessen hat, innerhalb der Fehlerngrenzen, während bei den übrigen die Diskrepanzen zwischen optisch und osmotisch bestimmtem Molekulargewicht bis zu 250 % betragen.

Proportionalität zwischen der Lichterstreuung und der Viskosität der einzelnen Fraktionen, die SCHULZ findet, führt zu der Annahme (bei Zugrundelegung der STAUDINGERSchen Anschauungen über den Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht), dass die Lichterstreuung nicht proportional dem Molekulargewicht des ganzen Moleküls, sondern proportional dem Molekulargewicht der „Hauptkette“ verzweigter Polystyrole sei; eine Annahme, auf die die Versuchsergebnisse stimmen, die SCHULZ jedoch selbst als unwahrscheinlich bezeichnet, „da die Theorie der Lichterstreuung keinen Platz für einen solchen Effekt enthält“.

Sucht man nach Gründen, die nicht im Widerspruch zu der Theorie der Lichterstreuung stehen, für die Diskrepanzen zwischen den osmotisch und optisch bestimmten Molekulargewichten, dann ist nach meiner Erfahrung zu diskutieren neben methodischen Einzelheiten, die die Zuverlässigkeit der Extrapolation beeinträchtigen, der Grad der Polydispersität der von G. V. SCHULZ gemessenen Polystyrole:

Die Mittelwertsbildung bei der Molekulargewichtsbestimmung aus der Lichterstreuung ist

³ G. V. SCHULZ, *Z. f. physikal. Chemie*, B. 194 (1944), 1 (ausgeliefert Herbst 1946).

nicht arithmetisch, vielmehr zählen bei polydispersen Solen die einzelnen Anteile bei der Mittelwertsbildung in statistischen Gewicht ihres Molekulargewichts, wie aus einer Betrachtung der RAYLEIGHSchen Gleichung hervorgeht:

$$\bar{M} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots}$$

(Mittelwertsgesetz bei Lichtzerstreuung und Viskosität).

Anders bei der osmotischen Methode, die alle Teilchen unabhängig von ihrer Grösse zählt:

$$\bar{M} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots}$$

(Mittelwertsgesetz bei der osmotischen Methode).

Aus der Anwendung dieser methodischen Eigenheiten auf die Probleme der Arbeit von G. V. SCHULZ ergeben sich die folgenden Fragen:

1. Man sollte bei polydispersen Solen, und alle Fraktionen von Polymerisationskolloiden sind mehr oder weniger polydispers, aus der Lichtzerstreuung höhere Molekulargewichte finden, als mit der osmotischen Methode. G. V. SCHULZES Werte aus der Lichtzerstreuung liegen jedoch durchweg und grösstenteils ganz beträchtlich niedriger als die osmotisch bestimmten, und man muss fragen, ob er den richtigen Wert für die Apparaturkonstante einsetzt, zumal er die Eichung seines Standards nicht selbst vornimmt, sondern einen Wert einsetzt, den die Herstellerfirma angibt⁴.

2. Die Viskosität polydisperser Sole ergibt sich aus dem gleichen, unarithmetischen Mittelwertsgesetz wie deren Lichtzerstreuung. Dies ist bemerkenswert, denn G. V. SCHULZ findet, dass Viskosität und Lichtzerstreuung proportional sind. Wenn Proportionalität herrscht zwischen Lichtzerstreuung und Viskosität, nicht dagegen zwischen diesen und den osmotischen Werten, dann ist zu fragen, ob die Diskrepanzen wohl infolge wesentlich differierender Mittelwertsbildung durch Uneinheitlichkeit der untersuchten Präparate zustande kommen. Sollte dies die Ursache des Effekts sein, dann wäre damit auch die Theorie der Verzweigung der Polystyrole ihrer wesentlichen experimentellen Grundlage beraubt. Es ist zu bedenken, dass es eine Eigenart des Mittelwertsgesetzes, dem Lichtzerstreuung und Viskosität gehorchen, ist, dass bereits geringe Anteile relativ höheren Molekulargewichts einen grossen Einfluss auf den Effekt haben. Eine Bestätigung der osmotisch erhaltenen Molekulargewichte auf der Ultrazentrifuge wird aller Voraussicht nach die Entscheidung bringen.

⁴ G. V. SCHULZ misst mit dem Nephelometeraufsatz zum Pulfrichphotometer.

Eingegangen den 18. November 1947