

Nous avons remis à une autre note¹ les considérations relatives à une généralisation possible, basée sur le phénomène de «double torsion» découvert par M. GARRIDO², ainsi que les remarques sur la place des systèmes décrits ici entre les systèmes de cristallographie usuelle et les systèmes de symétrie d'un discontinuum^{3, 4}.

¹ M. MATSCHINSKI, Bull. Soc. franç. Min. Crist. Vol. LXXV., n° 1-3, 161 (1952).

² J. GARRIDO, Z. Krist. [A] 95, 189 (1936).

³ K. WEISSENBERG, *Die allgemeine geometrische Strukturtheorie der Materie*, dans: *Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik*, publié par F. AUERBACH et W. HORT, vol. 4, 2^e partie (Verlag Barth, Leipzig, 1931), p. 154-271.

⁴ P. NIGGLI, Z. Krist. 63, 172 (1926).

Summary

An investigation was made of the kinds of symmetry of crystalline groups (crystalloids) with infinite symmetry axes. The experiments give symmetry elements (Fig. 1a, 1c, 1d) with which a total of 89 forms can be constructed correspondingly. The most important of these forms are reproduced in Figure 2, 1-15. They belong to 10 classes of symmetry which are shown in Table II. The fact that the holohedric and the hemiedric classes correspond to one another makes it possible to order these 10 classes into 4 systems (not counting the fifth, an asymmetric system). In Table III, a general survey of the systems and classes is given, together with examples of forms from each class. Finally examples deriving from experiments corresponding to these theoretical schemes, are given.

Molekülgrößenbestimmungen an makromolekularen Stoffen (Kritik und Vergleich der Methoden)

Von G. V. SCHULZ¹, Mainz

I. Einleitung

Das Molekulargewicht ist eine der wichtigsten charakteristischen Größen eines makromolekularen Stoffes, von welcher alle weiteren Stoffeigenschaften mehr oder weniger stark mitbestimmt werden. Die Weiterentwicklung der präparativen, physikalischen und physiologischen Chemie der makromolekularen Stoffe ist daher von dem Ausbau und der Präzisierung der Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung abhängig. Es hat sich ferner gezeigt, daß dieselben Methoden, welche zur Ermittlung des Molekulargewichts benutzt werden, wichtige Möglichkeiten bieten, um weitere molekulare Eigenschaften zu bestimmen, wie die Gestalt der Moleküle, ihre innere Beweglichkeit und ihre energetische Wechselwirkung mit den Molekülen von Lösungsmitteln. Im folgenden wird ein Überblick über den heutigen Stand der Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung gegeben, wobei besonderer Wert darauf gelegt wird, die Grenzen der verschiedenen Methoden abzuschätzen und sie in ihren Ergebnissen miteinander zu vergleichen.

Wir verfügen heute über eine ganze Anzahl voneinander unabhängiger Methoden, die in absolute und relative Methoden einzuteilen sind. In die Auswertung einer Absolutmethode gehen neben leicht bestimm- baren Stoffkonstanten (wie Dichte, Brechungsindex usw.) nur universelle Konstanten ein, wie die Gaskonstante oder die Loschmidtsche Zahl. Zur Zeit stehen drei Absolutmethoden zur Verfügung.

1. *Die osmotische Methode.* Da der osmotische Druck in erster Linie nur von der Teilchenzahl abhängt, liefert

er unabhängig von der speziellen Auswertungsmethode einen bestimmten Durchschnittswert des Molekulargewichts. Der Verfasser schlug vor, diesen Wert als «mittleres Molekulargewicht» zu bezeichnen und ihn dadurch aus den Durchschnittswerten der anderen Methoden herauszuheben. Man bezeichnet ihn auch als Zahlendurchschnitt (number average). Es ist der allein brauchbare Durchschnittswert, wenn man das Molekulargewicht mit stöchiometrischen Zahlenwerten in Beziehung setzen will sowie bei reaktionskinetischen und thermodynamischen Untersuchungen. – Aus den Abweichungen vom van-t'Hoff'schen Gesetz, die bei osmotischen Messungen an makromolekularen Stoffen fast allgemein auftreten, kann man Schlüsse über die Gestalt der gelösten Teilchen sowie ihrer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ziehen.

2. *Ultrazentrifuge und Diffusion.* Diese Methode spricht auf die Masse der Teilchen an. Bei polymolekularen Stoffen werden die Teilchen verschiedener Größe im Zentrifugalfeld auseinandergezogen, so daß man durch diese Methode Aufschluß über Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit des untersuchten Stoffes bekommt. Ferner liefert die Methode den molekularen Reibungsfaktor f , der Aufschluß über die Gestalt der gelösten Teilchen gibt.

3. *Die Lichtzerstreuung.* Diese jüngste Methode ist der mannigfaltigsten Anwendungen fähig. Sie liefert bei polymolekularen Stoffen einen Durchschnittswert, der nahe dem Gewichts-durchschnitt (weight average), und je nach Stärke der Uneinheitlichkeit mehr oder weniger weit über dem mittleren Molekulargewicht liegt. Durch genaue Vermessung der Wellenlängen- und Winkelabhängigkeit des Streulichts erhält

¹ Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz.

man Aufschluß über die räumlichen Abmessungen der gelösten Teilchen. Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit liefert Angaben über die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und Assoziationszustände. Versuchstechnik und Theorie dieser Methode sind noch stark im Fluß.

Von den relativen Methoden ist am wichtigsten die von STAUDINGER eingeführte viskosimetrische. Sie ist sehr einfach und genau durchzuführen; die Auswertung ist jedoch erst nach Eichung durch eine Absolutmethode möglich.

Bevor wir zur Beschreibung der einzelnen Methoden übergehen, muß noch einiges über die Polymolekularität gesagt werden, eine Eigenschaft makromolekularer Stoffe, welche bei jeder exakten Molekulargewichtsbestimmung berücksichtigt werden muß.

II. Polymolekularität¹

Viele makromolekulare Stoffe bestehen aus zahlreichen Komponenten verschiedenen Molekulargewichts. Da die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung auf diese als Polymolekularität bezeichnete Eigenschaft in verschiedenartiger Weise ansprechen, muß hier das Wichtigste über ihre quantitative Behandlung erwähnt werden.

Wir stellen uns vor, daß wir ein Gemisch verschiedener Polymerer vor uns haben. Es sei hierin m_P der Massenanteil der Komponente mit dem Polymerisationsgrad P (das heißt, in 1 g Gemisch sei m_P Gramm der Komponente mit dem Polymerisationsgrad P enthalten). Offenbar ist dann

$$\sum_{P=1}^{\infty} m_P = 1. \quad (1)$$

Ferner ist m_P/M die Molzahl dieser Komponente in 1 g Gemisch, wobei M deren Molekulargewicht bedeutet. Weiterhin ist $M = PM_g$, wobei M_g das Molekulargewicht des Grundmoleküls ist. Dann sind in einem Grundmol (das heißt M_g Gramm) des Gemisches

$$n_P = \frac{m_P}{P} \quad (2)$$

Mole der Komponente mit dem Polymerisationsgrad P . Die Summe

$$\bar{n} = \sum_{P=1}^{\infty} n_P = \sum_{P=1}^{\infty} \frac{m_P}{P} \quad (3)$$

gibt an, wieviel Mole polymerer plus monomerer Substanz in einem Grundmol Gemisch vorhanden sind.

Die Zahlen m_P bzw. n_P sind Funktionen des Polymerisationsgrades P , welche wir mit $H(P)$ bzw. $h(P)$ bezeichnen:

$$m_P = H(P), \quad (4a)$$

$$n_P = \frac{H(P)}{P} = h(P). \quad (5a)$$

Haben wir eine lückenlose Reihe von Polymerisationsgraden in dem zu untersuchenden Stoff vor uns – wie es bei synthetischen Hochpolymeren fast ausnahmslos der Fall ist –, dann ist es zweckmäßig, den Polymerisationsgrad als stetig veränderliche Größe zu betrachten. Wir sagen dann, dm ist der Massenanteil aller Komponenten, deren Polymerisationsgrad zwischen P und $P + dP$ liegt. Die Funktionen (4) und (5) erhalten dann die Form

$$dm = H(P) dP, \quad (4b)$$

$$dn = h(P) dP = \frac{H(P)}{P} dP. \quad (5b)$$

Man bezeichnet $H(P)$ als Massenverteilungs- und $h(P)$ als Häufigkeitsverteilungsfunktion. In Abbildung 1 ist

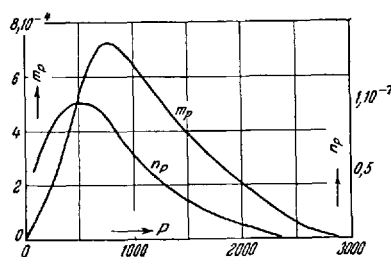


Abb. 1. Massenverteilungsfunktion (m_P) und Häufigkeitsverteilungsfunktion (n_P) eines Polystyrols¹.

eine spezielle Funktion dieser Art, die häufig bei synthetischen Hochpolymeren auftritt, graphisch dargestellt¹. Ihre mathematische Formulierung lautet

$$H(P) = \frac{1n^2 \alpha}{2} P^2 \alpha^P, \quad (6a)$$

$$h(P) = \frac{1n^2 \alpha}{2} P \alpha^P. \quad (6b)$$

Hierin ist α eine Zahl, die dicht unter 1 liegt (zum Beispiel 0,99). Setzt man (6) in (4) oder (5) ein, so kann man den Massenanteil bzw. die Molzahl jedes einzelnen Polymeren im Gemisch berechnen.

Das mittlere Molekulargewicht \bar{M} definiert man zweckmäßig als diejenige Zahl, durch welche eine gegebene Menge des Stoffes zu dividieren ist, um die darin enthaltene Anzahl Mole zu erhalten. Gehen wir von einem Grundmol aus, so ist daher unter Berücksichtigung von (3)

$$\bar{M} = \frac{M_g}{\bar{n}}. \quad (7)$$

Der mittlere Polymerisationsgrad $\bar{P} = \bar{M}/M_g$ ist dann

$$\bar{P} = \frac{1}{\bar{n}} = \frac{1}{\sum_{P=1}^{\infty} n_P}. \quad (8)$$

Führt man die Verteilungsfunktion nach (5) oder (6) ein, so kommt man zu der mathematisch sehr über-

¹ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. [B] 32, 27 (1936); 47, 155 (1940); J. makromol. Chem. 1, 131 (1943).

¹ G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. 43, 47 (1939) (Polystyrol II).

sichtlich zu handhabenden Formulierung

$$\bar{P} = \frac{1}{\int_1^{\infty} h(P) dP} \quad (9)$$

Der so definierte mittlere Polymerisationsgrad wird von denjenigen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden erhalten, die auf die Teilchenzahl in einer gegebenen Lösung ansprechen, also insbesondere von den osmotischen Methoden (osmotischer Druck, Kryoskopie, Ebullioskopie). Eine Methode, die unmittelbar auf die Größe der Teilchen anspricht (Viskosimetrie, Lichtzerstreuung) liefert einen anderen Durchschnittswert, der – wie der Verfasser zeigte –, der Gleichung

$$P_w = \sum P^2 n_P = \int_{P=1}^{\infty} P^2 h(P) dP \quad (10)$$

gehört. Bei einheitlichen Stoffen ist $\bar{P} = P_w$; bei uneinheitlichen Stoffen ist stets $\bar{P} < P_w$ ¹.

Von etwas anderen Vorstellungen ausgehend definieren LANSING und KRAEMER² zwei Durchschnittswerte, den *Zahldurchschnitt*

$$P_n \equiv \frac{\sum c_i}{\sum c_i / P_i} \quad (11)$$

und den *Gewichtsdurchschnitt*

$$P_w \equiv \frac{\sum c_i P_i}{\sum c_i} \quad (12)$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß die Durchschnittswerte (11) und (12) mit den in den Gleichungen (8) und (10) definierten übereinstimmen.

Man denkt sich den Stoff in Lösung mit der Gesamtkonzentration c_0 ; P_i und c_i sind der Polymerisationsgrad und die Konzentration der i -ten Komponente. Offenbar ist der Massenanteil der i -ten Komponente $m_i = c_i/c_0$ und die Molzahl der i -ten Komponente in einem Grundmol des Stoffes $n_i = m_i/P_i$. Ferner ist $\sum m_i = 1$. Daraus ergibt sich

$$P_n = \frac{\sum c_i/c_0}{\sum c_i/c_0 \cdot 1/P_i} = \frac{\sum m_i}{\sum m_i/P_i} = \frac{1}{\sum n_i} \quad (13)$$

$$P_w = \frac{\sum c_i/c_0 \cdot P_i}{\sum c_i/c_0} = \frac{\sum m_i P_i}{\sum m_i} = \sum P_i^2 n_i \quad (14)$$

Vergleicht man die Gleichungen (13) bzw. (14) mit (8) bzw. (10), so erkennt man, daß $P_n = \bar{P}$ ist und P_w bei beiden Definitionen übereinstimmt.

LANSING und KRAEMER definieren noch einen dritten Durchschnittswert

$$P_z = \frac{\sum c_i P_i^2}{\sum c_i P_i} \quad (15)$$

der bei der Auswertung von Messungen mit der Ultrazentrifuge eine Rolle spielt.

III. Die osmotische Methode

Die halbdurchlässige Membran wird heute meistens auf Zellulosebasis hergestellt. Man geht zum Beispiel von Kollodiumlösung aus, trocknet diese in geeigneter Form ein und kann die so gewonnene Mem-

bran unmittelbar für wässrige Lösungen verwenden¹. Je nach den Trocknungsbedingungen ist die Durchlässigkeit verschieden stark. Durch Denitrierung gewinnt man aus einer solchen Membran eine Membran aus reiner Zellulose, welche für fast alle organischen Lösungsmittel verwendbar ist. Auch Cellophanmembranen werden benutzt, deren Durchlässigkeit durch verschiedene Vorbehandlungen abgestuft werden kann².

Die einfachste Osmometerform ist ein Säckchen aus dem Membranmaterial, welches oben verschlossen und mit einem Steigrohr versehen ist. Neuerdings verwendet man jedoch immer ausschließlich flache Membranen, welche in eine aus festem Material hergestellte Zellenkonstruktion eingespannt sind³. Das hat den Vorteil, daß das Volumen der Lösung schärfer definiert ist und daß ferner flache Membranen genauer zu reproduzieren sind. Die Lösung der Membranfrage ist offenbar um so einfacher, je höher das zu bestimmende Molekulargewicht ist. Verhältnismäßig leicht bestimmbar sind Molekulargewichte über 20 000. Darunter treten mit abnehmendem Molekulargewicht zunehmende Schwierigkeiten auf, welche der osmotischen Methode in der Gegend von 10 000 eine bisher nur selten überschrittene Grenze setzen.

Die Auswertung geschieht nach der van't-Hoff'schen Gleichung

$$\phi = \frac{RTc}{M} \quad \text{bzw.} \quad M = \frac{RTc}{\phi} \quad (16)$$

(ϕ = osmotischer Druck, c = Konzentration in g/l). Auf Grund von Gleichung (16) wäre nur eine osmotische Messung bei einer bestimmten Konzentration nötig, um das Molekulargewicht zu erhalten. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß dieses nur selten möglich ist, da ϕ und c im allgemeinen nicht den einfachen linearen Zusammenhang der Gleichung (16) haben. Mit einiger

Tabelle I
Osmotischer Druck von Serumalbumin in isoelektrischer Lösung (BURK⁴)

c g/l Lösungsmittel	ϕ cm H ₂ O	ϕ/c
7,8	2,39	0,306
12,5	4,01	0,320
27,9	8,53	0,306
28,2	8,68	0,308
33,8	10,80	0,319
34,9	10,91	0,313
41,8	13,1	0,311
89,8	27,84	0,310
124,5	37,69	0,302

¹ R. E. MONTONNA und T. L. JILK, J. phys. Chem. **45**, 1374 (1941).

² S. R. CARTER und B. R. RECORD, J. Chem. Soc. **1939**, 660, 664.

³ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. [A] **176**, 317 (1936). – F. M. FUOSS und M. MEAD, J. phys. Chem. **47**, 59 (1943). – J. JULLANDER, Ark. Kem. Mineral. Geol. [A] **21**, 3./4. Teil, Nr. 8 (1946). – H. HELLFRITZ, Makromol. Chem., **7**, 184 (1951).

⁴ N. F. BURK, J. Biol. Chem. **98**, 353 (1932).

¹ W. KERN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1439 (1935).

² W. D. LANSING und E. O. KRAEMER, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1369 (1935).

Annäherung gilt (16) nur bei Proteinen in isoelektrischer Lösung, deren Moleküle weitgehend isodiametrisch sind (Ovalbumin, Serumalbumin, vgl. Tabelle I).

In der Regel steigt bei makromolekularen Stoffen ϕ stärker als linear mit der Konzentration an. Am deut-

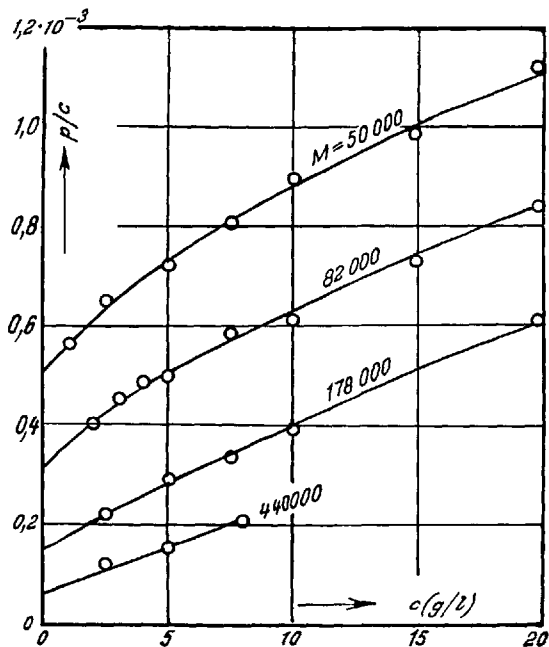


Abb. 2. Reduzierter osmotischer Druck (p/c) in Abhängigkeit von der Konzentration bei Nitrozellulosen in Azeton¹.

lichsten erkennt man das, wenn man graphisch den reduzierten osmotischen Druck p/c gegen die Konzentration aufträgt, wie es in den Abbildungen 2 und 3 für

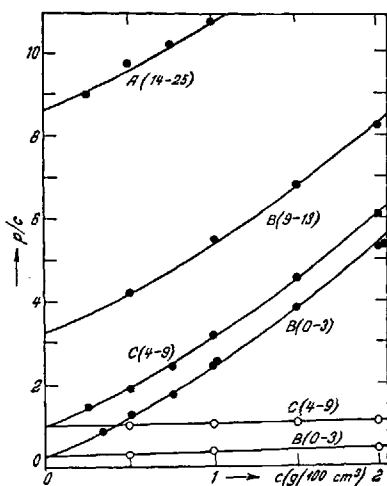


Abb. 3. Reduzierter osmotischer Druck in Abhängigkeit von der Konzentration bei Polyisobutylenen in Cyclohexan (•) und Benzol (○)².

verschiedenartige Systeme geschehen ist. Wie man aus Tabelle 1 erkennt, ist bei den Proteinen der Anstieg der

Kurven sehr schwach und oft kaum bemerkbar, dagegen ist er sehr erheblich bei den linearen Polymeren Nitrozellulose¹ und Polyisobutylen². In solchen Fällen geht man bei der Berechnung des Molekulargewichtes von der Annahme aus, daß diejenigen Einflüsse, welche die Abweichungen von der idealen Gleichung (16) verursachen, bei abnehmender Konzentration allmählich verschwinden. Man bildet dann – am einfachsten durch graphische Extrapolation – den Grenzwert von p/c für die Konzentration 0 und setzt diesen in (16) ein. Dann erhält man das Molekulargewicht nach der Gleichung

$$M = \frac{RT}{\lim_{c \rightarrow 0} p/c} \quad (17)$$

Über den Anstieg der p/c -Kurven bei Hochpolymeren ist theoretisch sehr viel gearbeitet worden, teils um die Extrapolation mit größerer Sicherheit ausführen zu können, teils weil man hieraus Aufschluß über den Lösungszustand und andere Eigenschaften der Makromoleküle erhält. Rein empirisch kann man den osmotischen Druck als Potenzreihe von c darstellen und erhält dann

$$p = \frac{RT}{M} c + B c^2 + C c^3 + \dots \quad (18a)$$

bzw.

$$\frac{p}{c} = \frac{RT}{M} + Bc + Cc^2 + \dots \quad (18b)$$

Ist der Konzentrationsbereich nicht zu groß, so kann man oft mit einiger Näherung das dritte Glied vernachlässigen; die Kurven steigen dann linear an und

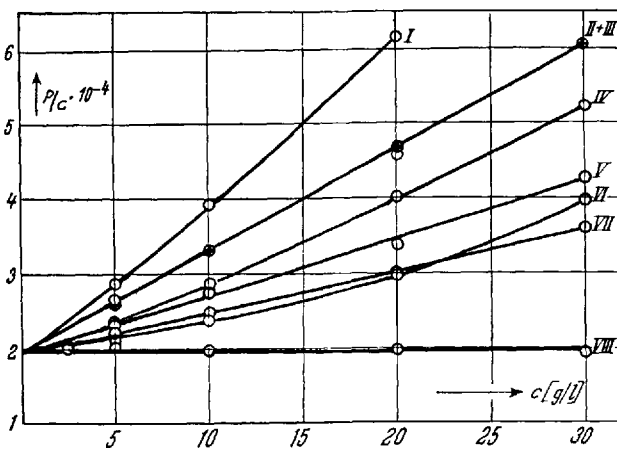


Abb. 4. Osmotische Kurven (wie Abb. 2 und 3) an Polymethacrylsäure-Methylester in verschiedenen Lösungsmitteln; (Molekulargewicht: 138000).

I Chloroform	V Toluol
II Dioxan	VI Diäthylketon
III Benzol	VII Azeton
IV Tetrahydrofuran	VIII m-Xylol

lassen sich leicht zur Konzentration 0 zurückextrapolieren. Die Extrapolation ist dann besonders einfach, wenn die Kurvenschar einer polymerhomologen Reihe

¹ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. 176, 317 (1936).

² P. J. FLORY, J. Amer. Chem. Soc. 65, 372 (1943).

¹ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. 176, 317 (1936).

² P. J. FLORY, J. Amer. Chem. Soc. 65, 372 (1943).

parallel ist, das heißt, wenn B unabhängig vom Molekulargewicht ist. Das ist beim Polyisobutylen zwar annähernd der Fall (Abb. 3), jedoch ist es nicht die Regel. Im allgemeinen nimmt B mit zunehmendem Molekulargewicht ab. B ist ferner sehr stark abhängig vom Lösungsmittel, wie zuerst DOBRY bemerkt hat¹. Eine neue Meßreihe von H. DOLL aus unserem Institut ist in Abbildung 4 dargestellt². Wesentlich ist, daß das erste Glied in Gleichung (18) vom Lösungsmittel unabhängig ist; hieraus geht hervor, daß das Molekulargewicht eine eindeutige Konstante des gelösten Stoffes ist. Je schlechter das Lösungsmittel, um so kleiner B .

Die Deutung der beschriebenen Abweichungen vom Idealverhalten geht von der Thermodynamik und ihrer Grundlage, der statistischen Mechanik, aus. Bezeichnen wir mit $\Delta\mu_1$, Δh_1 und Δs_1 das chemische Potential des Lösungsmittels in der Lösung, die differentielle Verdünnungswärme und die differentielle Verdünnungsentropie, so gelten die Gleichungen

$$\Delta\mu_1 = -p \bar{v}_1 \quad (19)$$

und

$$\Delta\mu_1 = \Delta h_1 - T \Delta s_1 \quad (20)$$

(\bar{v}_1 partielles Molvolumen des Lösungsmittels in der Lösung). In einer «athermischen» Lösung ist $\Delta h_1 = 0$ und somit

$$p = \frac{1}{\bar{v}_1} \Delta s_1. \quad (21)$$

Ein Spezialfall der athermischen Lösung ist die ideale Lösung, in welcher

$$\Delta s_1 = R \ln x_1 = -R \ln (1 - x_2) \quad (22a)$$

ist. Ist der Molenbruch x_2 des gelösten Stoffes sehr klein, so wird

$$\Delta s_1 = R x_2 = R \frac{n_2}{n_1} \quad (22b)$$

und unter Verwendung von (21)

$$p = \frac{n_2}{n_1 \bar{v}_1} RT, \quad (23)$$

(n_1 und n_2 sind die Molzahlen von Lösungsmittel und Gelöstem). Da $n_1 \bar{v}_1$ gleich dem Gesamtvolumen ist, ist Gleichung (23) mit der von VAN T'HOFF (16) identisch.

Die für eine ideale Lösung charakteristische Eigenschaft, daß die Größe $B = 0$ ist, ist, wie aus obigem hervorgeht, von zwei Bedingungen abhängig: Es muß $\Delta h_1 = 0$ sein, und Δs_1 muß der Gleichung (22) gehorchen. Hat B einen endlichen Wert, so kommen also hierfür von vornherein zwei Ursachen in Frage. Bei Lösungen von Linearpolymeren wird B anscheinend überwiegend durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bestimmt. Hohe Werte von B gehen mit stark exothermer Verdünnungswärme parallel. Bei Proteinlösungen ist wahrscheinlich $\Delta h_1 \approx 0$; hier sind die Abweichungen von der Idealität daher überwiegend durch das Glied $T \Delta s_1$ bestimmt. Neuere statistische Rechnungen³ zeigten nun, daß bereits ein merklicher positiver B -Wert auftritt, wenn die gelösten Teilchen größer als die Lösungsmittel-

moleküle sind. Noch höhere B -Werte treten auf, wenn die Teilchen langgestreckt sind. Man kann daher unter Umständen aus dem osmotisch gemessenen B -Wert das Achsenverhältnis langgestreckter Proteinmoleküle berechnen (Globulin, Myosin)^{1,2}.

In früheren Arbeiten wurde aus dem Anstieg der p/c -Kurven vielfach nach einer vereinfachten van-der-Waalschen Gleichung die Größe der Solvathülle berechnet. Die neueren theoretischen Ansätze zeigten jedoch, daß diese anschauliche Deutung von zweifelhaftem Wert ist, wenn auch die daraus abgeleiteten Gleichungen oft von praktischem Nutzen bei der Extrapolation sind.

Die untere Grenze für osmotische Messungen liegt, wie schon gesagt, zur Zeit bei etwa 10000–20000, die obere Grenze bei etwa 10^6 . Höhere Molekulargewichte geben zu geringe osmotische Effekte. Die osmotische Methode liefert unmittelbar das mittlere Molekulargewicht bzw. den mittleren Polymerisationsgrad nach (8), was als ein besonderer Vorteil anzusehen ist. Die anderen Durchschnittswerte, zum Beispiel P_w , lassen sich unmittelbar kaum verwenden, weil sie nicht auf die Teilchenzahl bezogen sind. So käme man zum Beispiel zu ganz falschen Werten, wenn man unter Verwendung von P_w statt \bar{P} irgendwelche stöchiometrischen Verhältnisse (zum Beispiel Endgruppengehalt) berechnen wollte. Auch bei reaktionskinetischen und thermodynamischen Untersuchungen ist nur \bar{P} verwendbar.

IV. Ultrazentrifuge und Diffusion³

Die von SVEDBERG ausgearbeitete Methode beruht darauf, daß man zwei verschiedene Bewegungszustände der gelösten Teilchen untersucht:

1. Eine erzwungene Bewegung in einem starken Zentrifugalfeld. Als Maßzahl gewinnt man hierbei die Sedimentationskonstante s , das ist die Geschwindigkeit, welche die Teilchen in einem Zentrifugalfeld der Stärke 1 erhalten. Definitionsgemäß ist daher

$$s = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x} \quad (24)$$

(x = Abstand vom Rotationszentrum, dx/dt die gemessene Geschwindigkeit der sedimentierenden Moleküle, ω = Winkelgeschwindigkeit). Das Molekulargewicht hängt mit s nach der Gleichung

$$M = \frac{s f}{1 - V \rho} \quad (25)$$

zusammen (V = partielles spezifisches Volumen der gelösten Substanz, ρ = Dichte der Lösung).

Hierbei bleibt der molekulare Reibungsfaktor f , das ist der Reibungswiderstand, den 1 Mol der Teilchen bei der Geschwindigkeit 1 erfahren, unbestimmt.

¹ A. DOBRY, J. Chim. Phys. 32, 50 (1935); Koll. Z. 81, 190 (1937). – Vgl. ferner: H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. Chem. Ges. 70, 1577 (1937).

² G. V. SCHULZ und H. DOLL, Z. Elektrochem. 56 (1952), im Druck.

³ G. V. SCHULZ, Z. Naturforsch. 2a, 27, 411 (1947). – M. L. HUGGINS, J. phys. Colloid Chem. 52, 248 (1948).

¹ G. V. SCHULZ, Z. Naturforsch. 2a, 27, 411 (1947). – M. L. HUGGINS, J. phys. Colloid Chem. 52, 248 (1948).

² H. PORZEHL und H. H. WEBER, Z. Naturforsch. 5b, 75 (1950).

³ Vgl. The SVEDBERG und K. O. PEDERSEN, Die Ultrazentrifuge (Steinkopf, Dresden und Leipzig 1940).

2. Die freiwillige Bewegung der Diffusion, welche nach dem Fickschen Gesetz

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{dc}{dx} F \quad (26)$$

die Diffusionskonstante D liefert (durch die Fläche F treten in der Zeiteinheit dn/dt Mole hindurch). Wie EINSTEIN ableitete, ist für eine ideale Lösung

$$D = \frac{RT}{f} \quad (27)$$

Setzen wir das in (25) ein, so erhalten wir die Gleichung von SVEDBERG

$$M = \frac{R T s}{D (1 - V \rho)} \quad (28)$$

in welcher auf der rechten Seite nur experimentell bestimmbare Größen stehen.

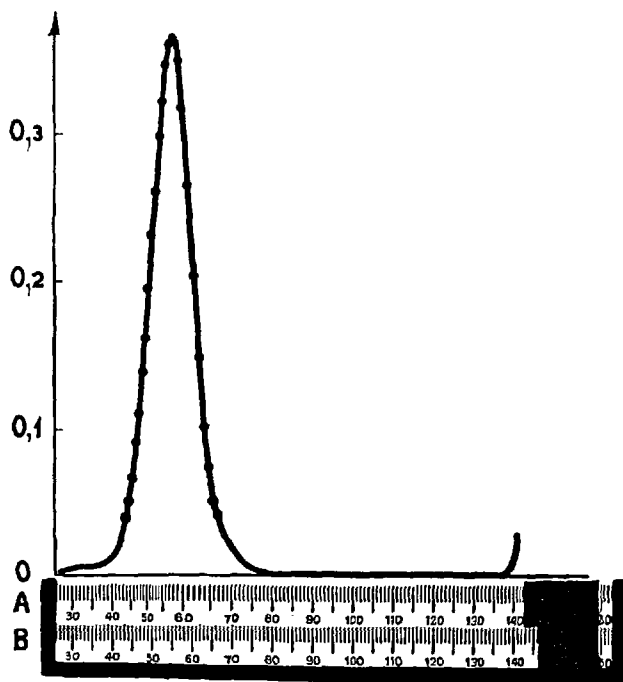


Abb. 5. Sedimentationskurve mit Skala (A) und Referenzskala (B) eines Proteins¹.

Auf experimentelle Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden (es sei auf das Buch von SVEDBERG und PEDERSEN verwiesen). Eskommt darauf an, sowohl bei der Sedimentation wie bei der Diffusion den Konzentrationsverlauf, bzw. den Verlauf des Konzentrationsgradienten dc/dx , in einer entsprechenden Zelle zu verschiedenen Zeiten nach Versuchsbeginn zu messen. Am genauesten ist die von LAMM ausgearbeitete Methode, bei welcher eine Skala durch die Lösung (senkrecht zur Richtung der Sedimentation bzw. Diffusion) hindurchphotographiert wird. Die Skalenstriche werden dabei derart verschoben, daß der Betrag der Verschiebung dem Konzentrationsgradienten

dc/dx an der betreffenden Stelle direkt proportional ist. Einfacher, aber nicht so genau ist die Töplersche Schlierenmethode, welche eine Lichtmarke an der Stelle des maximalen Konzentrationsgradienten liefert, die sich bei der Sedimentation mit der Geschwindigkeit dx/dt längs der Zelle verschiebt. Eine neuerdings vielfach verwendete Methode von PHILPOT-SVENSSEN liefert durch einen optischen Trick direkt eine Kurve, die den Konzentrationsgradienten für jede Stelle der Zelle angibt.

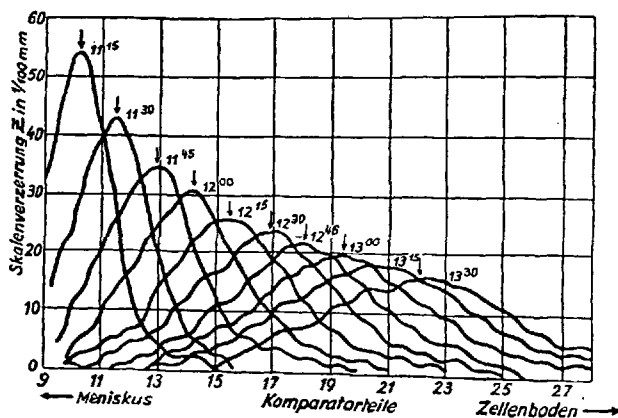


Abb. 6. Sedimentationsdiagramm eines Polystyrols in Methylisopropylketon zu verschiedenen Zeiten nach Beginn der Zentrifugierung¹.

Die Abbildungen 5 bis 7 zeigen 3 Sedimentationsaufnahmen, Abbildung 5 das Diagramm eines molekular einheitlichen Proteins. Die Kurve ist sehr schmal;

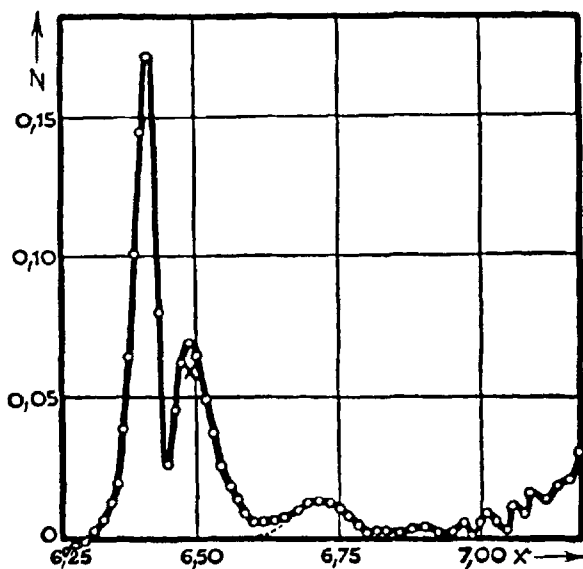


Abb. 7. Sedimentationsdiagramm von menschlichem Serum (paucimolekulares System)².

das bedeutet, daß innerhalb einer kleinen Wegstrecke die Konzentration der sedimentierenden Substanz vom

¹ J. HENGSTENBERG und G. V. SCHULZ, Makromol. Chem. 2, 5 (1948).

² Vgl. The SVEDBERG und K. O. PEDERSEN, *Die Ultrazentrifuge* (Steinkopf, Dresden und Leipzig 1940).

² Vgl.: The SVEDBERG und K. O. PEDERSEN, *Die Ultrazentrifuge* (Steinkopf, Dresden und Leipzig 1940).

Wert 0 auf den Wert der Anfangskonzentration ansteigt. Während der Sedimentation tritt durch Diffusion eine Verbreiterung der Gradientenkurve ein. In Abbildung 6 sind Sedimentationskurven eines polymolekularen Stoffes dargestellt, welcher Komponenten sehr verschiedenen Molekulargewichtes und damit verschiedener Sedimentationsgeschwindigkeit enthält. Die Gradientenkurve ist dadurch stark verbreitert. Als Maß der Geschwindigkeit verwendet man die Verschiebung des Maximums der Kurve in der Zeiteinheit. Abbildung 7 zeigt ein System, das aus mehreren Komponenten mit stark unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten besteht, deren jede ein deutliches Maximum hat (Serum)¹.

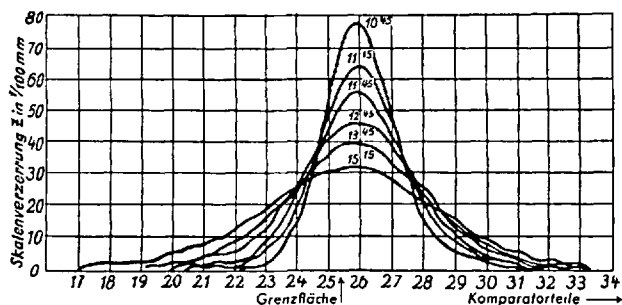


Abb. 8. Diffusionsdiagramm eines Polystyrols in Methylisopropylketon zu verschiedenen Zeiten nach Beginn der Diffusion (die Grenzfläche liegt bei dem Abszissenwert 26)².

Rechnet man für einen bestimmten Stoff den s -Wert für verschiedene Konzentrationen aus, so erhält man einen Gang. Da die Svedbergsche Gleichung exakt nur für ideale Lösungen gilt, muß man ähnlich wie beim osmotischen Druck den s -Wert, der zur Konzentration 0 gehört, durch Extrapolation ermitteln.

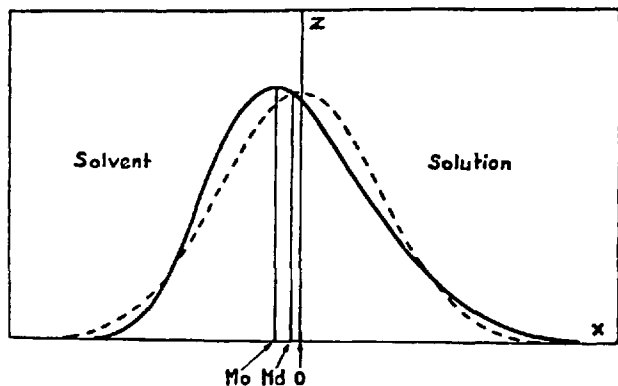


Abb. 9. Schiefes Diffusionsdiagramm einer Zellulose. O ist die Lage der ursprünglichen Grenzfläche, Md = die Flächenhalbierende, Mo der Punkt der maximalen Verzerrung³.

In den Abbildungen 8 und 9 sind Gradientenkurven von Diffusionsmessungen dargestellt. Man erkennt, wie

sich die Schicht, in der sich der Konzentrationsausgleich vollzieht, allmählich verbreitert. Für ideale Lösungen ergeben sich Gaussche Fehlerkurven, aus deren Höhe H und Fläche A die Diffusionskonstante nach der Gleichung

$$D = \frac{A^2}{4\pi t H^2} \quad (29)$$

zu berechnen ist. Nichtideale Lösungen sowie solche, die aus mehreren Komponenten bestehen, zeigen Abweichungen von dieser Gestalt. Mathematisch sind diese schwer zu fassen, da sich eine Reihe von Einflüssen überlagern:

1. Die Polymolekularität.

2. Die Abweichung vom van-t'Hoff'schen Gesetz, da die treibende Kraft bei der Diffusion der osmotische Druck ist.

3. Die innere Reibung der Lösung, die mit der Konzentration anwächst.

Überwiegt der Einfluß 2, so treten oft schiefe Gradientenkurven auf (Abb. 8). Die unter 2 und 3 genannten Einflüsse lassen sich wieder durch Extrapolation nach der Konzentration 0 eliminieren. Schwerer ist der unter 1 genannte Einfluß zu erfassen. Bei asymmetrischen Kurven wertet man nach einem Vorschlag von GRALÉN¹ etwas anders als nach (29) mit der sogenannten Momentenmethode aus, auf die hier nur kurz hingewiesen sei.

Die Frage nach der Durchschnittswertbildung ist bei der hier geschilderten Methode etwas schwierig. Die Art des Durchschnitts hängt stark von der Art der Auswertung ab, wie JULLANDER² in einer ausführlichen Arbeit zeigte. Bei den üblichen Auswertungsverfahren erhält man einen Wert, der nahe beim Gewichtschnitt (10) liegt. Sehr aussichtsreich erscheint es, aus der Verbreiterung der Sedimentationskurve (vgl. Abb. 6) die Verteilungsfunktion (4) bzw. (6) zu berechnen. Die noch nicht ganz überwundene Schwierigkeit liegt jedoch darin, daß man dann für die Auswertung die Viskosität an jeder Stelle der Zelle kennen muß.

Da die UZ-Methode auf anderen Prinzipien beruht als die osmotische Methode, ist ein Vergleich beider Methoden von großem Wert, da hierdurch eine gegenseitige Kontrolle ermöglicht wird. In Tabelle II sind Molekulargewichtsbestimmungen an Proteinen dargestellt. Man sieht, daß die Übereinstimmung recht gut ist. Bei den höhermolekularen Proteinen bestehen allerdings noch Diskrepanzen zwischen beiden Methoden, was wohl daran liegt, daß in den verschiedenen Laboratorien nicht ganz identische Präparate verwendet wurden.

Tabelle III zeigt einen Vergleich an einer Reihe von Polystyrolen. Da die osmotische Methode das mittlere Molekulargewicht, dagegen die Ultrazentrifuge un-

¹ Vgl: The SVEDBERG und K. O. PEDERSEN, *Die Ultrazentrifuge* (Steinkopf, Dresden und Leipzig 1940).

² J. HENGSTENBERG und G. V. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 2, 5 (1948).

³ NILS GRALÉN, Diss. (Uppsala 1944).

¹ NILS GRALÉN, Diss. (Uppsala 1944).

² J. JULLANDER, *Archiv Chem. Mineral. Geol.* [A] 21, 1 (1946).

Tabelle II

Molekulargewicht einiger Proteine nach der osmotischen Methode und aus Sedimentation und Diffusion bestimmt¹⁾

Protein	Osmotisch	Sedimentation und Diffusion
Eialbumin	40 000–46 000	44 000
Pepsin	36 000	35 000
Zein	39 000	40 000
Hämoglobin (Pferd)	67 000	68 000
Serumalbumin . . .	73 000	70 000
Serumglobulin . .	174 000	167 000

gefähr den Gewichtschnitt liefert, sollten bei polymolekularen Stoffen die *UZ*-Werte über den osmotischen liegen. Die Tabelle zeigt, daß dieses im allgemeinen der Fall ist, wobei die Abweichung – wenigstens annäherungsweise – ein Maß für die Uneinheitlichkeit ist (vgl. auch den Abschnitt VI).

Tabelle III

Vergleich der Molekulargewichte von Polystyrolen²

Osmotisches Molekulargewicht		<i>M</i> aus Sedimentation und Diffusion in Methylisopropylketon
in Toluol	in Methylisopropylketon	
75 000	–	103 000
95 000	–	94 000
178 000	–	196 000
195 000	190 000	161 000
192 000	–	218 000
380 000	390 000	370 000
443 000	–	410 000
1 150 000	870 000	1 200 000

Die Fehlergrenze der *UZ*-Methode liegt bei einheitlichen Stoffen wohl unter $\pm 5\%$, muß jedoch bei polymolekularen Stoffen wegen der Breite der *s*-Kurven und der Unsicherheiten der Extrapolation auf bis zu $\pm 10\%$ bei unfractionierten bzw. schlecht fraktionierten Stoffen eingeschätzt werden. Im Gegensatz zur osmotischen Methode ist der Bereich bestimmbarer Molekulargewichte bei der *UZ*-Methode nach oben hin praktisch unbegrenzt. Nach unten zu liegt die Grenze zur Zeit bei etwa 10000. Durch Konstruktion rascher laufender Rotoren könnte er nach unten hin erweitert werden.

V. Die Lichtstreuungsmethode

Diese Methode beruht auf der Messung der Intensität, welche das von einer Lösung seitlich gestreute Licht besitzt (Tyndall-Effekt). Diese hängt außer von leicht bestimmbarer physikalischen Konstanten vom Molekulargewicht bzw. der Größe der gelösten Mole-

küle ab. Die Messung kann photoelektrisch oder optisch, zum Beispiel mit dem Pulfrich-Photometer mit Nephelometeraufsatz der Firma Zeiß, geschehen. Für exakte Messungen baut man letzteres zweckmäßig so um, daß die Beobachtungsrichtung senkrecht auf der Richtung des Primärstrahlers steht¹. Nutzt man die in diesem Effekt liegenden Möglichkeiten voll aus, so mißt man die Streulichtintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ (in Lösung) und vom Beobachtungswinkel ϑ und bestimmt ferner den Einfluß des Polarisationswinkels. Man erhält hierdurch die Möglichkeit, außer der Masse auch die räumlichen Abmessungen der gelösten Teilchen zu bestimmen.

Für Teilchen, die in allen Dimensionen wesentlich kleiner als die Wellenlänge sind ($< 0,05 \lambda$), hat RAYLEIGH die Theorie gegeben. Der durch die Streuung bedingte Extinktionskoeffizient einer Lösung ist danach

$$\tau = 24 \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{NV^2}{\lambda^4}, \quad (30)$$

wobei n_1 bzw. n_0 der Brechungsindex des gelösten Stoffes bzw. des Lösungsmittels ist und sich in 1 cm^3 Lösung N einzelne Teilchen mit dem Volumen V befinden. Eine einfache Umrechnung² ergibt für das Molekulargewicht die Gleichung

$$M = K_t \frac{\tau}{c} \quad (31)$$

mit

$$\frac{1}{K_t} = \frac{24 \pi^3}{N_L \varrho^2 \lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (32)$$

wobei c die Konzentration in g/cm^3 , ϱ die Dichte und N_L die Loschmidtsche Zahl bedeuten. DEBYE³ leitete auf Grund der Schwingungstheorie von SMOLUCHOWSKI und anderer die formal etwas abweichende Gleichung

$$\frac{\tau}{c} = H M \quad (33)$$

ab, wobei

$$H = \frac{32 \pi^3}{3} \frac{n_0^2}{N_L \lambda^4} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 \quad (34)$$

(n = Brechungsindex der Lösung) ist. Es läßt sich leicht zeigen, daß $H = 1/K_t$ ist, wenn der Brechungsindex des Lösungsmittels nur wenig vom Brechungsindex der Lösung abweicht.

Bei Anwendung der obigen Gleichungen hat man sich zunächst zu überzeugen, ob die Moleküle den Voraussetzungen der Rayleighschen Gleichung genügen, das heißt wesentlich kleiner als λ sind. Das kann auf zwei Weisen geschehen, indem man entweder nachprüft, ob $\tau \sim 1/\lambda^4$ ist, oder ob die Winkelabhängigkeit der Streuintensität proportional dem Faktor $(1 + \cos^2 \vartheta)$ ist, wie RAYLEIGH ableitete. Hat man das Zutreffen dieser beiden Bedingungen (oder wenigstens einer von

¹ Nach E. J. COHN und J. J. EDSALE, *Aminoacids, Peptides and Proteins* (Reinhold, New York 1943).

² J. HENGSTENBERG und G. V. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 2, 5 (1948).

¹ R. S. STEIN und P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.* 68, 159 (1946).

² G. V. SCHULZ, *Z. physik. Chem.* 194, 1 (1944).

³ P. DEBYE und P. P. DEBYE, *J. appl. Phys.* 15, 338 (1944).

ihnen) sichergestellt, so kann man ohne Bedenken die Gleichungen (30) bis (34) verwenden.

Man hat hierbei allerdings zu berücksichtigen, daß auch die Rayleighschen bzw. Debyeschen Gleichungen nur für ideale Lösungen streng gültig sind. Ist dieses nicht der Fall, so muß man wie bei den anderen hier beschriebenen Methoden den τ/c -Wert nach der Konzentration O zurückextrapolieren (vgl. Abb. 10). Trägt man nun c/τ gegen die Konzentration auf, so erhält man, wie DEBYE erstmals zeigte, Geraden, deren Steigung den doppelten Betrag des osmotischen B -Wertes hat [vgl. Gl. (18b)].

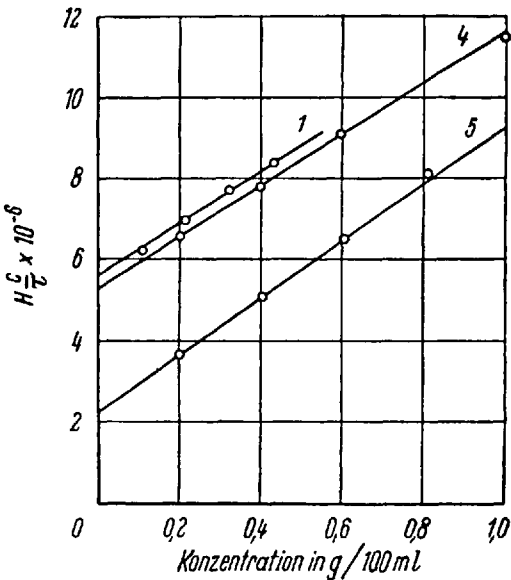


Abb. 10. Lichtstreuung einiger Polystyrolösungen in Methyläthylketon in Abhängigkeit von der Konzentration¹. Molekulargewichte: (1) 178 000, (4) 190 000, (5) 445 000.

Bei Stoffen mit annähernd kugelförmigen Teilchen (Glykogene und eine größere Anzahl von Proteinen) ist der Anstieg so gering, daß man in mäßigen Konzentrationen die Gleichungen (31) bzw. (33) ohne Extrapolation anwenden kann.

Die zur Auswertung notwendige Konstante K_t bzw. H kann man auf empirische Weise ermitteln, indem man für eine Stoffklasse (zum Beispiel Proteine) die Streuung eines oder mehrerer Vertreter von bekanntem Molekulargewicht mißt. So haben PUTZEYS und BROSTEAUX² Amandin, dessen Molekulargewicht mit der Ultrazentrifuge bestimmt war, als Standardpräparat verwendet und mit der hierbei erhaltenen Konstante eine Reihe weiterer Molekulargewichte von Proteinen bestimmt. Auf demselben Wege bestimmte BÜCHER³ das Molekulargewicht der Enolase. Die Lichtstreuungsmethode wird hierbei als Relativmethode benutzt, wobei ihr voller Wert noch nicht zur Geltung kommt.

Als Absolutmethode benutzte sie erstmals SCHULZ¹, indem er für Glykogene den K_t -Wert nach (32) aus der Dichte und den Brechungsindizes berechnete. Mit Hilfe dieser Konstante konnte er aus den Streuwerten von STAUDINGER² die Molekulargewichte von Glykogenen direkt berechnen, wobei sich eine überraschend gute Übereinstimmung mit den osmotischen Molekulargewichten ergab (vgl. Tabelle IV). DOTY, ZIMM und MARK³ prüften in derselben Weise, fußend auf den Ableitungen von DEBYE, die Methode an Polystyrolen.

Tabelle IV
Vergleich der Molekulargewichte aus Lichtzerstreuung und osmotischem Druck

Glykogene in Wasser ¹		Polystyrole in Methyl-äthylketon ³	
<i>M</i> (Streuung)	<i>M</i> (osmotisch)	<i>M</i> (Streuung)	<i>M</i> (osmotisch)
450 000	440 000	95 000	100 000
700 000	665 000	107 000	91 000
1 400 000	1 350 000	178 000	172 000
1 700 000	1 700 000	182 000	198 000
1 800 000	1 800 000	250 000	200 000
2 200 000	2 100 000	445 000	400 000

Sind die räumlichen Abmessungen der Teilchen in einer oder mehreren Dimensionen vergleichbar mit der Wellenlänge, so tritt eine Schwächung des Streulichts gegenüber dem durch die Rayleighsche Gleichung bestimmten Wert ein. Dieser durch eine innermolekulare Interferenz bedingte Effekt nimmt in gesetzmäßiger Weise mit dem Beobachtungswinkel ϑ zu. Er führt zu zwei beobachtbaren Erscheinungen: Mißt man τ bei 2 Wellenlängen λ_1 und $\lambda_2 > \lambda_1$, so ist das «relative Streuverhältnis»

$$\varphi_{\text{rel}} \equiv \frac{\tau_1 \lambda_1^4}{\tau_2 \lambda_2^4} < 1,$$

(35)

während es nach der Rayleighschen Gleichung (kleine Teilchen) gleich 1 sein muß¹. Ferner ist, solange die Rayleighsche Gleichung gilt, die bei verschiedenen Winkeln gemessene Streuintensität symmetrisch zur 90°-Richtung. Bei größeren Teilchen wird die Streuintensität ausgeprägt asymmetrisch, wie Abbildung 11 für Stäbchensole zeigt⁴.

Aus der Bestimmung des relativen Streuverhältnisses bzw. des «Unsymmetriekoeffizienten» erhält man einen Korrekturfaktor, der es erlaubt, auch dann Molekulargewichte aus Streulichtmessungen zu bestimmen, wenn die Rayleighsche Gleichung versagt. Ferner ergeben diese Messungen außerordentlich wertvolle Einblicke in die Gestalt der Moleküle. Diese können noch

¹ P. M. DOTY, B. H. ZIMM und H. MARK, J. Chem. Phys. 13, 159 (1945).

² P. PUTZEYS und J. BROSTEAUX, Trans. Far. Soc. 31, 1314 (1935).

³ TH. BÜCHER, Biochem. biophys. acta 1, 466, 477 (1947).

¹ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. 194, 1 (1944).

² H. J. STAUDINGER und I. HAENEL-IMMENDÖRFER, J. makromol. Chem. 1 (1943) 185.

³ P. M. DOTY, B. H. ZIMM und H. MARK, J. Chem. Phys. 13, 159 (1945).

⁴ G. OSTER, P. M. DOTY und B. H. ZIMM, J. Am. Chem. Soc. 69, 1193 (1947).

dadurch weiter ausgebaut werden, daß man den Polarisationszustand des Streulichts mißt. Doch würde die ausführliche Besprechung dieser Methodik und ihrer Ergebnisse den Rahmen dieses Artikels überschreiten¹.

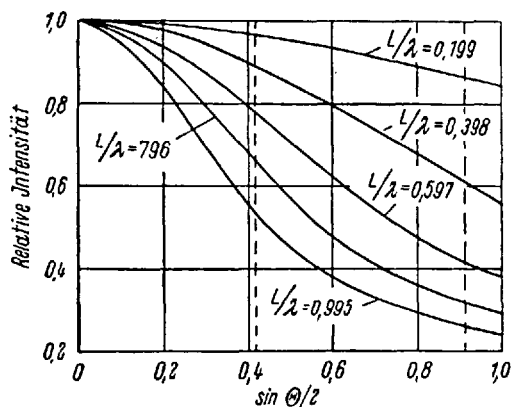


Abb. 11. Abhängigkeit der Streuintensität vom Beobachtungswinkel (Θ) für Stäbchen verschiedener Länge L^2 .

Der Anwendungsbereich der Streulichtmethode ist nach großen Molekulargewichten hin praktisch unbegrenzt. Nach kleinen Molekulargewichten hin wird die Methode wegen der abnehmenden Größe des Effekts störanfälliger (zum Beispiel durch optische Unreinheit der Lösungen), so daß die Schwelle 100 000 bisher noch selten unterschritten wurde. Der Durchschnittswert, den diese Methode liefert, ist genau gleich dem Gewichtsduchschnitt (10)³. Daher liefert sie bei polymolekularen Stoffen höhere Werte als die osmotische Methode. Aus der Abweichung der mit beiden Methoden erhaltenen Molekulargewichte kann man daher wichtige Aufschlüsse über die Polymolekularität erhalten.

VI. Die viskosimetrische Methode

Diese von STAUDINGER eingeführte Methode macht sich die Erscheinung zunutze, daß Stoffe mit Fadenmolekülen die Viskosität eines Lösungsmittels, in dem sie aufgelöst sind, schon in verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen beträchtlich erhöhen, und zwar um so stärker, je höher ihr Molekulargewicht ist. Die Methode ist nur für Stoffe mit linearen Molekülen anwendbar. Für Proteine, deren Moleküle zu mehr oder weniger globulären Partikeln zusammengefaltet sind, oder Glykogene, deren Moleküle stark verzweigt sind, ist die Methode nicht anwendbar.

Als Maßzahl für das viskosimetrische Verhalten eines Stoffes dient die Viskositätszahl Z_η (in der angelsächsischen Literatur als «intrinsic viscosity $[\eta]$ » bezeichnet). Sie ist durch den Ausdruck

$$Z_\eta \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (36)$$

definiert. Die spezifische Viskosität ergibt sich aus der Viskosität der Lösung (η_L) und des reinen Lösungsmittels (η_0) durch die Gleichung

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_L - \eta_0}{\eta_0} \quad (37)$$

Da η_{sp} dimensionslos ist, hat Z_η die Dimension einer reziproken Konzentration. Die Konzentration c wird in Masse/Volumen gerechnet, wobei das Volumen in cm^3 , 100 cm^3 oder Liter angegeben wird. Es wäre zweckmäßig, sich auf die physikalisch klar definierten Einheiten cm^3 (bzw. ml) und Liter zu beschränken.

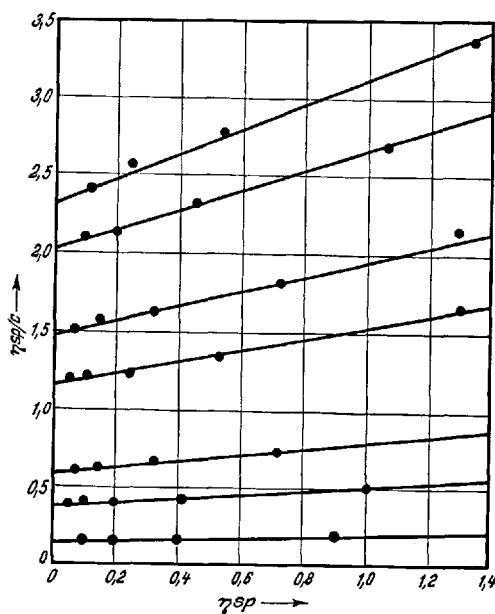


Abb. 12. η_{sp}/c gegen η_{sp} bei Nitrocellulose verschiedenen Molekulargewichts in Azeton (SCHULZ und HUSEMANN)¹.

Da für einen gegebenen Stoff in einem bestimmten Lösungsmittel η_{sp}/c von der Konzentration abhängt, ist wie bei den anderen Verfahren auch hier eine Extrapolation auf die Konzentration 0 notwendig. Man macht das am besten graphisch, wobei man eine solche Auftragung wählt, bei welcher möglichst lineare Kurven auftreten. Zwei Verfahren haben sich bewährt, nämlich die Auftragung von $(\log \eta)/c$ gegen c , und die Auftragung von η_{sp}/c gegen η_{sp} . Für letztere Auftragung zeigt Abbildung 12 ein Beispiel. Sie scheint sehr allgemein anwendbar zu sein und wird mathematisch in der von SCHULZ und BLASCHKE² aufgestellten Gleichung

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = Z_\eta (1 + K_\eta \eta_{sp}) \quad (38)$$

¹ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, J. prakt. Chem. 148, 136 (1941). – G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, J. makromol. Chem. 1, 197 (1943); Z. physik. Chem. [B] 52, 1 (1942). – G. V. SCHULZ und G. SING, J. prakt. Chem. 161, 161 (1943).

² G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, J. prakt. Chem. 158, 136 (1941). – G. V. SCHULZ, F. BLASCHKE und E. HUSEMANN, J. makromol. Chem. 1, 197 (1943); Z. physik. Chem. [B] 52, 1 (1942). – G. V. SCHULZ, F. BLASCHKE und G. SING, J. prakt. Chem. 161, 161 (1943).

¹ Vgl. hierüber: H. STUART, Angew. Chem. 62, 351 (1950).

² G. OSTER, P. M. DOTY und B. H. ZIMM, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1193 (1947).

³ Das gilt allerdings nur für den Bereich, in dem die Rayleighsche Gleichung gilt. Für größere Teilchen verschiebt sich der Durchschnitt in Richtung des Zahlendurchschnitts.

formuliert, in welcher die Konstante K_η meist in der Umgebung des Wertes 0,29 liegt. – Bei der viskosimetrischen Methode ist ferner darauf zu achten, daß Z_η vom Lösungsmittel abhängt.

Da die Viskosimetrie eine Relativmethode ist, ist sie nur verwendbar, wenn durch Vergleich mit einer Absolutmethode ein Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht festgestellt wird. Das ist generell nicht möglich, jedoch zeigt es sich, daß im allgemeinen innerhalb einer polymerhomologen Reihe in einem bestimmten Lösungsmittel jeweils ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Z_η und M (bzw. P) besteht. Um diesen aufzufinden, hat man sich eine Eichkurve herzustellen. Im einfachsten Fall ist der Zusammenhang linear; dann gilt die Gleichung von STAUDINGER

$$Z_\eta = K_m P. \quad (39)$$

Sehr häufig gilt die Gleichung von KUHN:

$$Z_\eta = K' P^\alpha \quad \text{bzw.} \quad Z_\eta = K M^\alpha, \quad (40)$$

wie erstmals HOUWINK¹ an Messungen von STAUDINGER und WARTH² nachgewiesen hatte. Auf Grund theoretischer Untersuchungen von DEBYE, KIRKWOOD und andern soll der Exponent α noch vom Polymerisationsgrad abhängig sein. Versuche, welche dieses zu bestätigen scheinen, sind aber noch mit einer gewissen Vorsicht aufzunehmen, da sie entweder experimentell nicht ganz ohne Bedenken sind oder an Stoffen aufgestellt wurden, deren Moleküle in undurchsichtiger Weise verzweigt sind, so daß man keine polymerhomologen Reihen im eigentlichen Sinne vor sich hat (zum Beispiel Polystyrole, vielleicht auch Zellulosederivate aus Holz).

Bezüglich der Größe der Molekulargewichte ist die viskosimetrische Methode weder nach oben noch nach unten begrenzt. Bei polymolekularen Stoffen erhält man den Gewichtschnitt nach (10), wenn die Staudingersche Gleichung gilt. Gilt die Kuhnsche Gleichung, so erhält man einen «viskosimetrischen Durchschnitt»³, der je nach der Größe des α -Wertes mehr oder weniger (jedoch nicht sehr viel) unter dem Gewichtschnitt liegt.

Da der Verfasser kürzlich eine ausführliche Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse gegeben hat³, soll hier nur kurz auf Einzelheiten eingegangen sein. Für Polysaccharide bis zum Polymerisationsgrad von etwa 1500 scheint sehr allgemein die Staudingersche Gleichung zu gelten, ferner nach neueren Untersuchungen von BATZER⁴ bei Polyoxysäuren bis zum Molekulargewicht von etwa 40000. Für polymere Vinylverbindungen gilt sehr allgemein die Kuhnsche Gleichung mit Exponenten α zwischen 0,6 und 0,8, ebenso für Polyamide bis zum Molekulargewicht 15000. Bei Polystyrolen ist die viskosimetrische Molekular-

gewichtsbestimmung nur anwendbar, wenn man die Werte laufend mit einer Absolutmethode nachkontrolliert, da sie noch nicht endgültig geklärte Unterschiede in ihrem molekularen Bau (Verzweigungen, Vernetzungen, Knickstellen) haben, die sie zu keiner echten polymerhomologen Reihe machen¹.

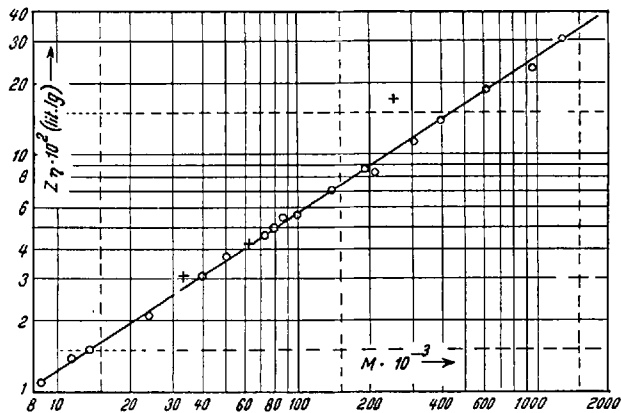


Abb. 13. Viskositätszahl in Abhängigkeit vom osmotisch bestimmten Molekulargewicht bei Polyisobutylon² in Diisobutylen.

Zur Erläuterung des Gesagten seien Messungen an zwei polymerhomologen Reihen angeführt, die einen besonders großen Bereich überdecken. Abbildung 13 zeigt eine Meßreihe von FLORY² an Polyisobutylenen, die sich über einen großen Bereich von Molekulargewichten erstreckt. Hier ist Z_η gegen das osmotisch bestimmte Molekulargewicht im doppelt logarithmischen Netz aufgetragen. Bei Gültigkeit der Gleichung (40) erhält man dann entsprechend

$$\log Z_\eta = \log K + \alpha \log M$$

eine Gerade mit der Neigung α . Gilt die Staudingersche Gleichung, dann ist die Neigung der Geraden 45°.

Eine Kombination von fünf voneinander ganz unabhängigen Meßreihen an fraktionierten Polymethacrylsäuremethylestern ist in Abbildung 14a und b dargestellt. Man hat hier einen vollständigen Vergleich aller in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methoden vor sich. Die obere Kurve enthält osmotische Messungen aus vier verschiedenen Laboratorien, die keine systematische Abweichung voneinander zeigen. Die Streuung beruht zum Teil auf der experimentellen Streuung, zum anderen, wahrscheinlich größeren Teil darauf, daß die Präparate in ihrer molekularen Uneinheitlichkeit verschieden sind (verschieden gut fraktioniert) und daß die Mittelwertbildung – wie oben gezeigt – bei der osmotischen Methode anders als bei der viskosimetrischen ist. In der unteren Kurve sind Lichtstreuungsmessungen und solche mit Ultrazentrifuge und Diffusion gegen die Viskositätszahlen aufgetragen. Man sieht, daß die beiden Methoden untereinander recht gut übereinstimmen, jedoch gegen die osmotische eine systematische Abweichung von etwa 15 bis 25% zeigen. Das beruht darauf, daß Lichtzer-

¹ R. HOUWINK, J. prakt. Chem. 157, 15 (1940).

² H. STAUDINGER und H. WARTH, J. prakt. Chem. 155, 261 (1940).

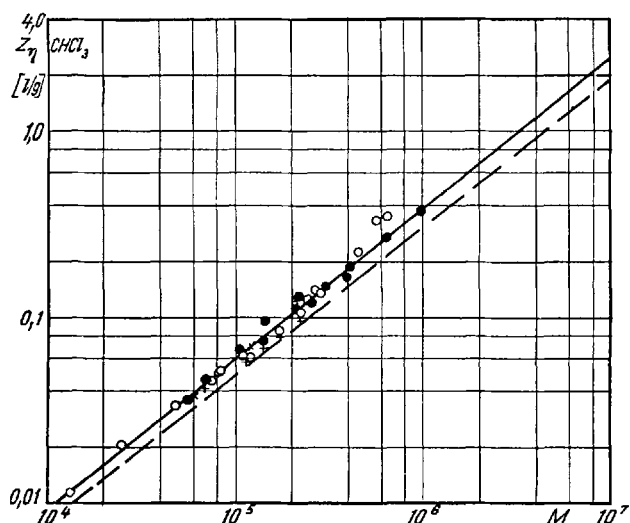
³ G. V. SCHULZ, Koll. Z. 115, 90 (1949).

⁴ H. BATZER, Makromol. Chem. 5, 5 (1950).

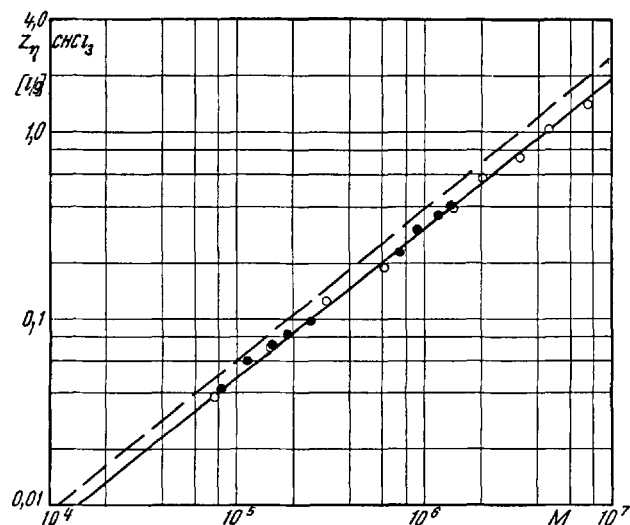
¹ G. V. SCHULZ, Makromol. Chem. 3, 146 (1949).

² P. J. FLORY, J. Amer. Chem. Soc. 65, 372 (1943).

streuung und Ultrazentrifuge den Gewichts-durchschnitt liefern, der bei polymolekularen Stoffen stets höher als der osmotisch bestimmte Mittelwert (Zahlen-durchschnitt) ist.



A. Osmotische Messungen gegen Viskositätszahl: ○ SCHULZ-DINGLINGER¹; ● BAXENDALE²; + BISCHOFF³; × DOELL (unveröffentlicht).



B. Molekulargewichte aus Lichtstreuung η (BISCHOFF³), sowie Ultrazentrifuge und Diffusion (MEYERHOFF⁴) gegen Viskositätszahl.

Abb. 14. Vergleich von 4 Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung an Polymethakrylsäure-Methylester.

Die geringere Streuung der unteren Kurve (verglichen mit der osmotischen) ist eine Folge davon, daß Lichtstreuung, Ultrazentrifuge und Viskosität annähernd den gleichen Durchschnitt für das Molekulargewicht ergeben, so daß sich die wechselnde Polymolekularität der Präparate auf diese drei Methoden gleichartig auswirkt. Aus der Differenz der beiden Kurven von Abbildung 14 kann man Schlüsse über die

Polymolekularität der untersuchten Präparate ziehen. Es ergibt sich hierbei, daß ihre molekulare Uneinheitlichkeit ziemlich erheblich sein muß.

VII. Ausblick

Im Vorangegangenen glaube ich gezeigt zu haben, daß der Forschung heute eine ganze Reihe gut durchgearbeiteter Methoden zur Verfügung steht, um Molekulargewichte bis zu beliebiger Höhe zu bestimmen. Leider klafft zur Zeit noch eine Lücke zwischen den niedermolekularen und den makromolekularen Stoffen: Die Molekulargewichte zwischen 1000 und 10000 machen noch sehr erhebliche Schwierigkeiten. Die kryoskopische Methode führt bei Molekulargewichten über 1000 häufig zu bisher noch nicht aufgeklärten, aber genau reproduzierbaren Fehlresultaten, so daß vor ihrer unkontrollierten Anwendung dringend abgeraten werden muß¹. Aussichtsreicher erscheint es, die Ebullioskopie und Dampfdruckerniedrigung in den hemikolloiden Bereich hinein weiterzuentwickeln.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, die molekulare Verteilungsfunktion polymolekularer Stoffe zu bestimmen. Ein vom Verfasser ausgearbeitetes und viel angewandtes Verfahren der quantitativen Fraktionierung² ist leider etwas zeitraubend. Außerdem wäre es gut, die mit ihm gewonnenen Ergebnisse durch eine unabhängige Methode kontrollieren zu können, um schließlich zu ebenso sicheren Ergebnissen zu kommen wie bei der Bestimmung des mittleren bzw. durchschnittlichen Molekulargewichts. Vielleicht wird dieses durch eine Weiterentwicklung der Ultrazentrifugemethode gelingen.

Die interessanteste Anwendung der hier beschriebenen Methoden geht aber dahin, die Gestalt der Moleküle, ihre innere Beweglichkeit und die energetischen Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen untereinander und mit den Molekülen der Lösungsmittel zu erforschen. Darüber konnten in diesem Bericht nur Andeutungen gemacht werden. Indessen handelt es sich hierbei um ein Forschungsgebiet, dessen Bearbeitung die wichtigsten Aufschlüsse über das physikalisch-chemische und physikalische Verhalten der synthetischen und natürlichen makromolekularen Stoffe zu geben verspricht.

Summary

A survey is given of the most important methods for determination of molecular weight (osmotic pressure, ultracentrifuge and diffusion, light scattering, viscosity). All the methods require an extrapolation to zero concentration in order to use equations valid for ideal solutions. Furthermore the polymolecularity of the examined substance must be considered, since each method yields a characteristic average of molecular weight differing from the others. The present limits of the methods are given and their results compared.

¹ H. STAUDINGER, W. KERN und CH. D'HERRERA, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2346 (1935); vgl. auch J. V. BREITENBACH und A. J. RENNER, Mh. Chem. 81, 454 (1950).

² G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. [B] 47, 155 (1940);

¹ G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, J. prakt. Chem. 158, 137 (1941).

² J. H. BAXENDALE, S. BYWATER und M. G. EVANS, J. polymer. Sci. 1, 237 (1946).

³ J. BISCHOFF, Diss. (Lüttich 1950).

⁴ G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, Makromol. Chem. 7, 294 (1951).