

70. Die Form und Grösse von Methyl-cellulose-Molekeln in Lösung, abgeleitet aus Messungen mit der Ultrazentrifuge und dem Viskosimeter

von R. Signer und P. v. Tavel.

(2. IV. 38.)

Während die Frage nach dem Teilchenbestand der Lösungen hochmolekularer Stoffe heute weitgehend im Sinne des Vorliegens isolierter Makromolekeln abgeklärt ist, gehen die Auffassungen über die Grösse und Form der Fadenmolekeln noch auseinander¹⁾. In der Überzeugung, dass diese Probleme nur unter geeigneter Erweiterung der experimentellen Basis gelöst werden können, wurden von einem der Verfasser (*Signer*) an der von der *Staudinger*'schen Schule wohluntersuchten Stoffreihe der Polystyrole, Messungen der Strömungsdoppelbrechung²⁾ und der Sedimentation im Ultrazentrifugalfeld³⁾ durchgeführt. Dabei konnten besonders bei der Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit einige überraschende Beobachtungen gemacht werden, die sich mit der Auffassung gestreckter Fadenmolekeln schwer vereinbaren liessen⁴⁾. Eine gewisse Erklärung fanden diese Erscheinungen in der von *Staudinger* und *Schulz* gewonnenen Erkenntnis, dass viele Polystyrole keine Linear-kolloide darstellen, sondern aus verzweigt gebauten, dreidimensionalen Makromolekeln bestehen⁵⁾. Es trat also von neuem das Problem auf, richtige unverzweigte Fadenmolekeln mit der Ultrazentrifuge usw. zu untersuchen. Derartige Messungen haben in jüngster Zeit eine gesteigerte Bedeutung auch dadurch erhalten, dass die theoretische Seite der Probleme vor allem durch *J. M. Burgers* in Delft stark gefördert wurde. Dieser Autor hat vorhandene hydrodynamische Ansätze über die Bewegung kleiner gestreckter Teilchen, die in viskosen Flüssigkeiten suspendiert sind, kritisch gesichtet und durch eigene Ableitungen und Berechnungen in wertvollster Weise ergänzt, so dass nunmehr ein lückenloses Formelmateriale vorliegt, um aus Viskositäts-

¹⁾ *Staudinger* betrachtet die Fadenmolekeln als ziemlich starre gestreckte Stäbe. Vgl. sein Buch: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin, *Springer* 1932, S. 79. *W. Kuhn* ist der Meinung, dass es sich um geknäuelte, ihre Form dauernd ändernde Teilchen handle. Vgl. *Z. angew. Ch.* **49**, 858 (1936).

²⁾ Vgl. *R. Signer* und *H. Gross*, *Z. physikal. Ch.* [A] **165**, 161 (1933).

³⁾ Vgl. *R. Signer* und *H. Gross*, *Helv.* **17**, 59, 335 und 726 (1934).

⁴⁾ Vgl. hierüber die Ausführungen von *R. Signer* in *Faraday* **32**, 296 (1936).

⁵⁾ *H. Staudinger* und *G. V. Schulz*, *B.* **68**, 2320 (1935). Vgl. auch *R. Signer*. Die Strömungsdoppelbrechung verschieden stark verzweigter Polystyrole. *Helv.* **19**, 897 (1936).

und Sedimentationsmessungen die Teilchendimensionen zu erschliessen¹⁾.

Die vorliegende Abhandlung berichtet über Messungen an wässerigen Lösungen von Methyl-cellulosen²⁾. In einem ersten Abschnitt werden Versuchseinzelheiten mitgeteilt, während ein zweiter die Diskussion der Ergebnisse enthält. Die Herstellung der Präparate und ihre physikalischen und analytischen Eigenschaften sind in der vorstehenden Abhandlung beschrieben³⁾.

Die hier veröffentlichten Messungen mit der Ultrazentrifuge, sowie Bestimmungen an Acetyl-cellulosen, die anderwärts veröffentlicht werden⁴⁾, wurden im Frühjahr 1937 im physiko-chemischen Institut der Universität Upsala durchgeführt. Die Autoren sprechen Herrn Prof. *The Svedberg* und seinen Mitarbeitern für die Grosszügigkeit mit der ihnen Apparate, methodische Erfahrungen und Hilfskräfte zur Verfügung gestellt wurden, ihren wärmsten Dank aus.

I. Experimentelles.

A. Sedimentationsgleichgewichte der Methyl-cellulosen.

Bei drei Methyl-cellulosen (Fraktionen Ib, IIc und IVa) wurden durch Bestimmung der Sedimentationsgleichgewichte die mittleren Molekülgrössen unter Variation der Konzentration und des Zentrifugalfeldes bestimmt⁵⁾. Da die Produkte weder im sichtbaren noch im ultravioletten Spektralbereich selektiv absorbieren, wurden die Konzentrationen in der rotierenden Zelle mit Hilfe der *Lamm'schen* Skalenmethode bestimmt⁶⁾. Dazu mussten die Brechungsinkremente der Lösungen ermittelt werden. ($n_1 - n_0$, das sind die Differenzen der Brechungsindices von Lösung und Lösungsmittel.) Für wässrige Lösungen mit 1 g Substanz in 100 cm³ ergaben sich für die Wellenlänge 436 m μ die Werte der Tabelle 1.

¹⁾ *J. M. Burgers*. Second Report on Viscosity and Plasticity, Amsterdam 1937. Verhandel. Akad. Wetenschappen, Amsterdam (1937), S. 114—183.

²⁾ Der Aufbau der Cellulose bietet eine gewisse Gewähr für das Vorliegen unverzweigt-kettiger Molekeln. Dass zu Methyl- und nicht zu Acetyl- oder Nitro-Derivaten gegriffen wurde, hat folgenden Grund: Methyl-cellulosen sind in Wasser löslich, womit ein Dispersionsmittel gegeben ist, dessen Teilchen wesentlich kleiner sind als die Bausteine der Fadenmolekel. Das Volumen einer C₆-Einheit ist ca. 7 mal grösser als das einer einzelnen Wassermolekel. Auch bei einer gewissen Association des Lösungsmittels liegen demnach in dieser Hinsicht günstigere Verhältnisse vor als bei den Styrollösungen in Chloroform, Toluol etc. Bei diesen sind die Molekeln des Dispersionsmittels nahezu von gleichem Volumen wie die Bausteine der Fadenmolekel und es tritt die Frage auf, ob bei der hydrodynamischen Behandlung eines solchen Systems mit einer gewissen Gleitung zu rechnen ist, welche die Verhältnisse kompliziert. Ein derartiger Effekt wurde bei der Besprechung der raschen Sedimentation der Polystyrole früher diskutiert. Vgl. *Faraday* **32**, 296 (1936).

³⁾ Vgl. *Helv.* **21**, 530 (1938).

⁴⁾ Vgl. Diss. *F. Opderbeck*, Bonn 1938.

⁵⁾ Das Prinzip der Methode wird hier als bekannt vorausgesetzt. Es sei diesbezüglich auf folgende Publikationen von *The Svedberg* verwiesen: *Koll. Z.* **67**, 1 (1934) und *B.* **67**, [A] 117 (1934).

⁶⁾ Vgl. *O. Lamm*, *Z. physikal. Ch.* **138**, 313 (1928) und **143**, 177 (1929).

Tabelle 1.
Brechungsinkremente der Methyl-cellulosen¹⁾.

Fraktionen	Methoxylgehalt	$(n_1 - n_0) \times 10^5$
Ib	31,7	132
IIc	28,8	134
IVa	22,6	139

Die Berechnung von Molekel-Gewichten aus dem Sedimentationsgleichgewicht ist ferner an die Bedingung geknüpft, dass die Produkte keine niedermolekularen Verunreinigungen und keine sehr grob dispersen Anteile besitzen. Beide Forderungen waren bei allen Fraktionen erfüllt²⁾. Im Folgenden wird eine Molekelgewichtsbestimmung ausführlich angegeben.

Substanz: Methyl-cellulose IIc

Anfangskonzentration: 2,18 g im Liter

Partielles spezifisches Volumen: $v = 0,717 \text{ cm}^3$

$n_1 - n_0$ der Lösung: $29,2 \times 10^{-5}$

Temperatur: $20,0^\circ$

Dicke der Flüssigkeitsschicht im Rotor: 1,20 cm

Entfernung des Zellbodens von der Rotationsachse: 5,95 cm

Entfernung des Flüssigkeitsmeniskus von der Rotationsachse: 5,48 cm

Frequenz des Rotors: 200 Umdrehungen pro Sekunde

Die Konzentrationsverschiebungen während der Gleichgewichtseinstellung wurden durch Photographieren eines 9,00 cm hinter der

Tabelle 2.

Teilstrichverschiebungen etc. bei einer Molekelgewichtsbestimmung aus dem Sedimentationsgleichgewicht.

x	z	$n_1 - n_0$	$\frac{dn}{dx}$	$M_{w,x}$	$\frac{z_2 x_1}{z_1 x_2}$	$M_{z,x}$
5,51		16,4	38,2	22 700		
5,55	41,0	18,1	43,0	23 000		
5,60	48,0	20,4	50,3	23 600	1,160	28 600
5,65	55,5	23,1	58,2	23 900	1,146	26 000
5,70	64,5	26,3	67,6	24 200	1,152	26 700
5,75	76,0	29,9	79,6	24 800	1,168	29 100
5,80	92,5	34,3	96,9	26 100	1,207	34 900
5,85	112,5	39,7	117,9	27 200	1,206	34 500
5,90	151,0	46,4	158,2	31 000	1,331	52 200
5,92		49,9	188,6	34 200		
$M_w = 26 100$					$M_z = 35 800$	

¹⁾ Die Angaben verdanken wir Herrn Dr. A. Polson, der die Refraktionen im Zusammenhang mit Diffusionsmessungen an Methyl-cellulosen bestimmte. Der Methoxylgehalt äussert sich auch im Brechungsinkrement.

²⁾ Vgl. Abschnitt B., Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit.

Zelle angebrachten, feingeteilten Masstabes verfolgt. Das Gleichgewicht zwischen Diffusion und Sedimentation stellte sich in 8 Tagen ein. In der Tabelle 2 sind in der ersten Kolonne die Orte in der Zelle festgelegt (charakterisiert durch die Entfernungen x in cm von der Rotationsachse), an denen der Brechungsindexgradient der Lösung bestimmt wurde. Dieser wird durch die Verschiebung der Teilstriche des Masstabes in μ gemessen. (z -Werte der zweiten Kolonne). Aus den z -Werten lässt sich der Brechungsindex oder der Wert $n_1 - n_0$ an jeder Stelle der Zelle bestimmen (dritte Kolonne). Damit ist auch $\frac{dn}{dx}$ an jeder Stelle der Zelle bestimmt (vierte Kolonne). Unter Verwendung zusammengehörender x , $n_1 - n_0$ und $\frac{dn}{dx}$ Werte lassen sich mit der Formel:

$$M_{w,x} = \frac{R \cdot T \cdot \frac{dn}{dx}}{(1 - \rho \cdot v) \omega^2 \cdot x (n_1 - n_0)}$$

Molekulargewichte $M_{w,x}$ bestimmen (Kolonne 5). Ein Gang dieser Werte deutet auf Polydispersität hin¹⁾. Aus den Einzelwerten $M_{w,x}$ lässt sich nach *W. D. Lansing* und *E. O. Kraemer* ein Mittelwert M_w errechnen²⁾. Dieser beträgt bei der vorliegenden Messung 26100.

Er ist definiert durch die Gleichung:

$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum w_i}$$

n_i bedeutet die Zahl der Teilchen mit dem Molekulargewicht M_i ; w_i ist das Gewicht aller Teilchen der Molekelgröße M_i .

Der Wert M_w würde sich mit jeder selbst mittelnden experimentellen Methode ergeben, die auf die Masse der Teilchen anspricht. Neben M_w können bei polydispersen Stoffen noch andere Mittelwerte definiert und experimentell ermittelt werden, so etwa M_n und M_z .

$$M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}}$$

ist der Wert, der sich bei allen experimentellen Methoden ergibt, bei denen die Teilchenzahl festgestellt wird (Osmotischer Druck usw.)³⁾.

$$M_z = \frac{\sum n_i \cdot M_i^3}{\sum n_i \cdot M_i^2} = \frac{\sum w_i \cdot M_i^2}{\sum w_i \cdot M_i}$$

¹⁾ Vgl. *The Svedberg*, Z. physikal. Ch. **121**, 65 (1926). Über diese Erscheinung bei den Polystyrolen vgl. *Helv.* **17**, 335 (1934).

²⁾ *Am. Soc.* **57**, 1369 (1935).

³⁾ Dass osmotisch und viskosimetrisch ermitteltes Durchschnittsmolekulargewicht voneinander abweichen, wurde schon von *Staudinger*, von *Kern* und *Schulz* betont. Vgl. Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin, *Springer*, 1932, S. 169. Ferner *B.* **68**, 1439 (1935) und *Z. physikal. Ch.* [B] **32**, 27 (1936).

ergibt sich aus den ultrazentrifugalen Messungen nach der Gleichung

$$M_{z,x} = \frac{2 \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{z_2 \cdot x_1}{z_1 \cdot x_2}}{(1 - \rho \cdot v) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}$$

Aus der Gleichgewichtseinstellung der Tabelle 2 ergibt sich M_z zu 35800 und M_n zu 19500.

Bei monodispersen Substanzen ist $M_n = M_w = M_z$. Je mehr die Werte entsprechend der Ungleichung $M_n < M_w < M_z$ auseinanderliegen, umso polydispenser ist das Material. Bei einer Molekulargewichtsverteilung, wie sie die nicht fraktionierte Methylcellulose zeigt (Fig. 3 der vorstehenden Publikation), ist das Verhältnis von M_n zu M_z ca. 4. Die Fraktionierung hat also zu einheitlicheren Produkten geführt.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse aller Gleichgewichtseinstellungen der drei Methyl-cellulosen zusammengestellt.

Tabelle 3.

M_w - und M_z -Werte der verschiedenen Gleichgewichtseinstellungen.

Fraktion	Konz. am Anfang in g pro Liter	Frequenz des Rotors in Umdr. pro Sec.	M_w	M_z
IVa	2,34	172	14 500	17 600
		200	13 700	14 500
IIc	2,18	172	24 200	45 200
		200	26 100	35 800
	2,82	172	24 400	39 900
		200	22 800	36 600
Ib	1,77	172	36 100	65 000
		202	40 200	57 000

Tabelle 4 enthält für jede Substanz das arithmetische Mittel aus den einzelnen Molekulargewichtsbestimmungen. Diese Größen werden in Abschnitt II bei der Diskussion der Molekeldimensionen verwendet. Ihre Fehlergrenze dürfte innerhalb $\pm 5\%$ liegen.

Tabelle 4.

Mittelwerte der Molekulargewichte.

Fraktion	Mittelwert von M_w
IVa	14 100 \pm 500
IIc	24 300 \pm 1 000
Ib	38 100 \pm 2 000

B. Sedimentationsgeschwindigkeiten der Methyl-cellulosen.

Auch bei den Bestimmungen der Sedimentationsgeschwindigkeit wurde die *Lamm'sche* Refraktionsmethode verwendet. Alle Methyl-cellulosen zeigen sehr langsame Sedimentation, so dass starke Zentrifugalfelder verwendet werden müssen. (65 000 Umdrehungen des Rotors pro Minute.) Tabelle 5 gibt einen Versuch wieder.

Tabelle 5.

Bestimmung der Sedimentationskonstanten der Methyl-cellulose I_{a1}, Konzentration: 0,8 g im Liter.

Zeit nach erreichter Umdrehungszahl des Rotors in Minuten	Distanz der sedimentierenden Molekeln von der Rotations-Achse. x in cm	dx	Umdrehungen des Rotors pro Minute	ϑ° in der Zelle	$s_{20} \times 10^{13}$
80	5,780				
110	5,826	0,046	64 900	28,4	0,79
140	5,872	0,046	64 500	28,1	0,80
170	5,912	0,040	64 100	28,0	0,70
200	5,955	0,043	63 900	27,9	0,75
230	5,996	0,041	64 200	27,9	0,72

Mittelwert von s_{20} 0,75

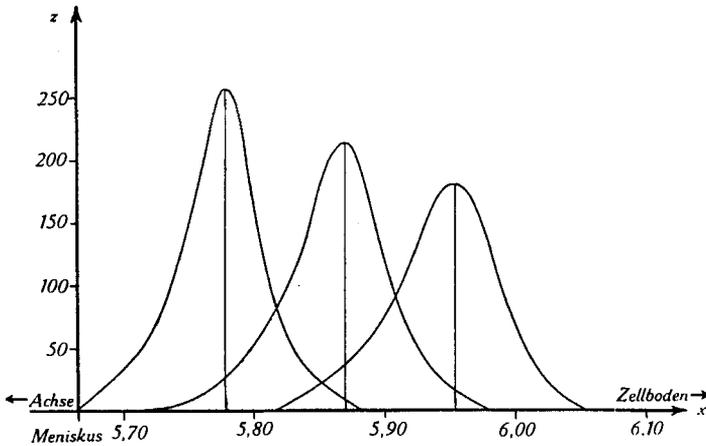


Fig. 1.

Konzentrationsgradienten in der Zentrifugenzelle bei der in Tabelle 5 angegebenen Bestimmung der Sedimentationskonstanten. z = Teilstrichverschiebung in μ . Skalenabstand von der Mitte der Zentrifugenzelle = 2,0 cm. Wellenlänge = 436 m μ . Vergrößerung des optischen Systems = 1,021.

Fig. 1 zeigt die Konzentrationsverteilung in der Zelle nach 80, 140 und 200 Minuten. Die Fehlergrenze bei der Bestimmung der Sedimentationskonstanten kann trotz der langen Versuchsdauer auf weniger als $\pm 5\%$ veranschlagt werden. Die aus den Kurven (vgl. Fig. 1) berechneten Konzentrationen stimmen in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenze mit den durch Einwage der Substanz ermittelten überein.

Beim Produkt I_{a_1} wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten untersucht (vgl. Fig. 2). Bei Mengen von 0—5 g im Liter ist die Sedimentationskonstante unabhängig von der Konzentration. Bei höheren Konzentrationen sinkt sie ab. Auch bei

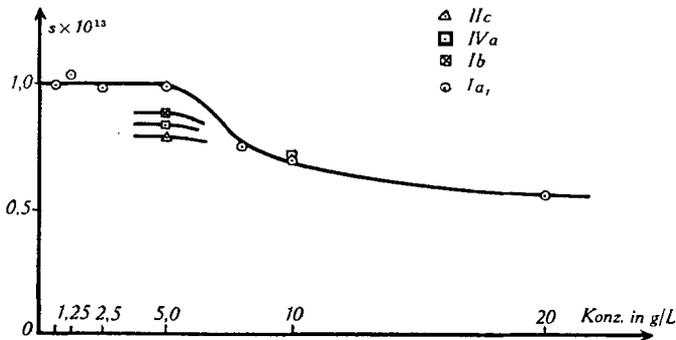


Fig. 2.

Sedimentationskonstanten von vier Methyl-cellulose-Fractionen in Abhängigkeit von der Konzentration.

osmotischen Messungen deutet sich zwischen 0,5 und 1% eine Änderung des Lösungszustandes an¹⁾. Auffallend ist der kleine Unterschied in der Sedimentationsgeschwindigkeit der hoch- und niedermolekularen Methyl-cellulosen. Die Produkte mit durchschnittlichen Molekulargewichten 14000 und ca. 80000 (IV_a und I_{a_1}) haben Sedimentationsgeschwindigkeiten von 0,8 und $1,0 \times 10^{-13}$ cm/sec. Bei diesem geringen Unterschied spielt natürlich der verschiedene Methoxylgehalt eine gewisse Rolle, der mit zunehmendem Molekulargewicht den Faktor $(1 - \rho \cdot v)$ kleiner werden lässt. Angesichts der kleinen Unterschiede in den Sedimentationsgeschwindigkeiten kleiner und grosser Molekeln und bei der ziemlich intensiven Diffusion ist es nicht möglich, aus dem Sedimentationsdiagramm die Polydispersität zu bestimmen. Die Verflachung der Kurven der Fig. 1 mit der Zeit ist zum grössten Teil durch Diffusion bedingt.

II. Diskussion der Ergebnisse.

Einen ersten Anhaltspunkt über die Teilchengestalt erhält man aus den Dissymmetriefaktoren, die sich aus Molekulargewicht und

¹⁾ Vgl. G. V. Schulz, Z. physikal. Ch. [A] 177, 453 (1936).

Sedimentationsgeschwindigkeit berechnen lassen¹⁾. Sie geben an, wieviel mal der Reibungswiderstand eines kompliziert geformten Teilchens grösser ist als der eines gleich schweren, gleich dichten, aber kugelförmigen.

Eine grosse Zahl von Eiweissmolekeln sind kugelförmig, besitzen also den Dissymmetriefaktor 1. Die stärksten Abweichungen von der Kugelform, die man bei Proteinen bis jetzt angetroffen hat, sind durch den Dissymmetriefaktor 2 charakterisiert. Überraschenderweise zeigten auch die Polystyrole mit Molekelgewichten 30 000 bis 300 000 den Wert 2²⁾. Die Dissymmetriefaktoren der Methyl-cellulosen liegen wesentlich über 2, wie Tabelle 6 zeigt. Sie nehmen ferner mit wachsendem Molekulargewicht zu, wie es für Stabmolekeln zu erwarten ist.

Tabelle 6.
Dissymmetriefaktoren der Methyl-cellulosen.

Molekelgewicht	v	Sedimentationskonstante $\times 10^{13}$	Dissymmetriefaktor
14 100	0,68	0,83	3,0
24 300	0,72	0,79	3,9
38 100	0,73	0,89	4,5

Um einen genaueren Einblick in die Molekelgestalt zu erhalten, wurde folgende Berechnung durchgeführt. Aus dem Molekulargewicht und der Länge der Glucoseeinheit in den krystallisierten Cellulosederivaten (5,18 Å) lässt sich die Länge der vollständig gestreckten Molekeln berechnen. (L der Tabelle 7.) Aus dem Molekularvolumen der Substanz in Lösung ($M \cdot v$) und L lässt sich auch die Dicke d eines mit der Molekel volum- und längengleichen Rotationsellipsoides berechnen. Die Sedimentationskonstante dieses Vergleichskörpers, berechnet nach der Formel³⁾:

$$s = \frac{3(1 - \rho \cdot v) \cdot M}{8 \cdot \pi \cdot \eta \cdot N \cdot L} \left(\ln \frac{L}{d} + 0,19 \right)$$

stimmt mit der beobachteten der Methyl-cellulosen fast innerhalb der Fehlergrenze überein. Gleich grosse kugelige Teilchen hätten eine sehr viel grössere Sedimentationsgeschwindigkeit. (Vgl. Tab. 7, letzte Kolonne.)

¹⁾ Vgl. *The Svedberg*, Koll. Z. **67**, 1 (1934) und B. **67**, [A] 117 (1934).

²⁾ Die Erklärung liegt wohl darin, dass die untersuchten Produkte verzweigte Fadenmolekeln besitzen.

³⁾ Vgl. *J. M. Burgers*, loc. cit. Diese Formel gibt einen Mittelwert für längs und quer zum Zentrifugalfeld gelegene Teilchen.

Tabelle 7.

Beobachtete und für maximal gestreckte Molekeln berechnete Sedimentationskonstanten.

Molekulargewicht	Dimensionen des Rotationsellipsoides in Å		Sedimentationskonstanten · 10 ¹³		
	<i>L</i>	<i>d</i>	ber. für Ellipsoid	beob.	ber. für Kugel
14 100	410	8,6	0,87	0,83	2,5
24 300	670	9,1	0,89	0,79	3,1
38 100	1040	9,2	0,97	0,89	4,0

Es ist natürlich sehr verlockend, auf Grund dieser Werte auszusagen, die Molekeln seien tatsächlich alle in der gestreckten Form vorhanden. Wir ziehen es aber vor, die Frage nach der Molekelgestalt auf breiterer Grundlage zu diskutieren.

Erst soll geprüft werden, wie empfindlich die Sedimentationsgeschwindigkeit auf Längen- und Dickenänderungen des Vergleichskörpers anspricht. In Tabelle 8 sind Werte für drei volumgleiche Rotationsellipsoide enthalten. Man sieht, dass bei einer Variation von *L* um 100% die Sedimentationskonstante sich weit über die Fehlergrenze der Messung hinausbewegt.

Tabelle 8.

Variation der Sedimentationskonstanten volumgleicher Ellipsoide.

<i>L</i> in Å	<i>d</i> in Å	Sedimentationskonstante × 10 ¹³
205	12,2	1,35
410	8,6	0,87
820	6,1	0,56

In zweiter Linie soll geprüft werden, wie sich eine eventuelle Solvatation auf die Sedimentation auswirkt. Eine solche Vergrößerung des hydrodynamisch wirksamen Volumens ist sehr plausibel und kann zweierlei Ursachen haben. Wenn die unregelmässig geformte, mit Aus- und Einbuchtungen versehene Molekel durch ein volumgleiches Rotationsellipsoid gleicher Länge ersetzt wird, so ist es sehr wahrscheinlich, dass der Vergleichskörper einen geringeren Reibungswiderstand aufweist als das wirkliche Teilchen. Dieses bewegt sich so, wie wenn es eine grössere Dicke besässe als das glatte Ellipsoid; es ist scheinbar solvatisiert. Es gibt aber auch Anhaltspunkte dafür, dass die Methyl-cellulosepartikelchen Wassermolekeln durch chemische Kräfte binden und bei der Bewegung mit sich führen (richtige Solvathülle). Tabelle 9 gibt Aufschluss über den Einfluss der Solvatation auf die Sedimentationskonstante. Die Länge der

rotationselliptischen Teilchen wird konstant gehalten; die Dicke variiert so, dass das Ausgangsvolumen erst um 50% vergrößert, dann verdoppelt wird. Die Dichte des Wassers in der Solvathülle wird gleich der des freien Lösungsmittels angenommen. Die Tabelle zeigt, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit auf die Solvation wenig anspricht. Erst grosse Mengen mitbewegten Wassers werden sich in einer geringeren Sedimentationsgeschwindigkeit kund tun.

Tabelle 9.

Einfluss der Solvation auf die Sedimentationskonstante.

<i>L</i> in Å	<i>d</i> in Å	Volumen des Teilchens in Å ³	Sedimentationskonst. × 10 ¹³ .
410	8,6	1,0 × 15 900	0,87
410	10,5	1,5 × 15 900	0,83
410	12,2	2,0 × 15 900	0,80

Wie ändert sich die Sedimentationskonstante endlich, wenn statt gestreckter rotationselliptischer Teilchen schwach gebogene Formen vorliegen? Eine Theorie über die Bewegung solcher Teilchen liegt nicht vor, aber man wird dem wahren Verhalten sehr nahe kommen, wenn man annimmt, dass ein schwach gekrümmtes Teilchen noch ebenso langsam sedimentiert wie ein ganz gestrecktes und dass erst bei starker Krümmung die Sedimentation rascher erfolgt.

Nach diesen Bemerkungen ergibt sich folgende Deutung der Sedimentationsgeschwindigkeiten der Methyl-cellulosen: geknäuelte Molekeln sind auszuschliessen, weil die Sedimentationskonstante in der Grössenordnung mit der schlanker Ellipsoide übereinstimmt. Zwischen ganz gestreckten und schwach gekrümmten Formen kann nicht entschieden werden. Eine geringe Solvation deutet sich darin an, dass die beobachteten Sedimentationsgeschwindigkeiten einige Prozente unter den für glatte Ellipsoide berechneten liegen.

Das Bild über die Teilchenform gewinnt noch bestimmtere Züge, wenn auch die Viskosität der Lösungen berücksichtigt wird. Für Suspensionen gestreckter rotations-ellipsoidischer Teilchen mit starker *Brown'scher* Bewegung¹⁾ gilt nach *Burgers* die Beziehung

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\pi \cdot N \cdot L \cdot d^2}{6 \cdot M} \cdot A$$

¹⁾ Die Methyl-celluloselösungen zeigen keine Druckabhängigkeit der Viskosität und weisen eine Strömungsanisotropie mit Auslöschwinkeln nahe bei 45° auf, woraus hervorgeht, dass auch bei hohen Strömungsgradienten die Orientierung der Teilchen gering ist.

- η_{sp} = spezifische Viskosität
 c = Konzentration der dispersen Phase in g pro cm³
 L = Länge des Teilchens
 d = Dicke des Teilchens
 M = Molekulargewicht
 N = Avogadro'sche Zahl
 A = eine komplizierte Funktion von L/d^3

In der folgenden Tabelle sind die Längen und Dicken von Rotationsellipsoiden berechnet, welche die bei den Methyl-cellulosen beobachteten Viskositäten hervorrufen würden.

Tabelle 10.
Dimensionen der Methyl-cellulosen, bestimmt aus der Viskosität.

Molekulargewicht	L in Å	d in Å
14 100	560	7,3
24 300	870	7,9
38 100	1190	8,6

Man sieht, dass auch aus der Viskosität unter Verwendung der hydrodynamischen Beziehungen auf langgestreckte Teilchen geschlossen werden muss. Diese sind so lang und schlank, dass sie nichts anderes als die isolierten Makromolekeln und zwar in ungeknäuelter Form sein können.

Die hier mitgeteilten Experimente legen die Teilchenform und -grösse der Methyl-cellulose-Molekeln im Prinzip fest. Sie deuten aber auch an, dass sowohl die experimentelle Methodik wie die theoretische Behandlung solcher Systeme noch einer weiteren Verfeinerung bedarf, um alle Teilfragen zu lösen. So liegen z. B. noch keine Experimente vor, die zwischen ganz gestreckten und schwach gekrümmten Molekeln zu unterscheiden gestatten. Andererseits führt die Anwendung der bereits vorhandenen theoretischen Ansätze auf das vorliegende Beobachtungsmaterial zu gewissen kleineren Unstimmigkeiten, die wohl nur durch eine Verfeinerung der Theorien behoben werden können²⁾.

Chemisches Institut der Universität Bern,
Organische Abteilung.

¹⁾ Eine graphische Darstellung der Funktion sowie eine Tabelle mit Zahlenwerten von A in Abhängigkeit von L/d findet sich in der Burgers'schen Abhandlung, S. 152 und 153.

²⁾ So ist bei der niedrigst molekularen Methyl-cellulose die aus der Viskosität ermittelte Molekellänge um über 30% grösser als die nach dem Molekelgewicht maximal mögliche. Diese Molekelart ist demnach „negativ geknäuelt“.