

9. Über das Sedimentationsverhalten von Nitrocellulosefraktionen und die daraus ableitbare Molekelform

von H. Mosimann.

(I. XI. 42.)

Eine Reihe von Nitrocellulosefraktionen wurden auf ihr Sedimentationsverhalten in der *Svedberg*'schen Ultrazentrifuge untersucht. Die Untersuchung solcher fadenförmiger Makromolekeln in Lösung hat ergeben¹⁾, dass das Sedimentationsverhalten durch die Molekelgestalt stark kompliziert wird.

Bevor näher auf diese Frage eingegangen wird, soll einiges Grundsätzliche der Zentrifugierungsmethodik kurz erwähnt werden. Da die Sedimentationsgeschwindigkeit einer Substanz eine vom angewendeten Zentrifugalfeld abhängige Grösse ist, reduziert man die experimentell beobachtete Sedimentationsgeschwindigkeit dx/dt auf die Einheit des Zentrifugalfeldes. Diese reduzierte Sedimentationsgeschwindigkeit bezeichnet man mit dem Namen Sedimentationskonstante. Die Sedimentationskonstante s ist also durch die Gleichung bestimmt²⁾:

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

x = Abstand vom Rotationszentrum.

t = Zeit

ω = Winkelgeschwindigkeit

Da bei der Ausführung der Bestimmungen die Temperatur nicht konstant ist, sondern innerhalb einiger Grade schwankt, so reduziert man die Sedimentationskonstante auf die Viskosität und die Dichte des Lösungsmittels bei 20° durch entsprechende Korrekturfaktoren. Verwendet man organische Lösungsmittel, wo die Viskosität ebenfalls wesentlich mit dem hydrostatischen Druck in der Zentrifugenzelle variiert, muss auch dieser Einfluss entsprechend berücksichtigt werden³⁾.

Wünscht man das Sedimentationsverhalten in verschiedenen Lösungsmitteln zu vergleichen, so kann man alle Sedimentationskonstanten auf eine gemeinsame Basis umrechnen nach

$$[s] = \frac{\eta V s}{1 - V \rho} \quad (2)$$

V = spezifisches Volumen der gelösten Substanz

ρ = Dichte des Lösungsmittels

η = Viskosität des Lösungsmittels

¹⁾ *T. Svedberg* und *K. O. Pedersen*, Die Ultrazentrifuge, Steinkopff, (1940) S. 380ff. In der Folge als UZ bezeichnet.

²⁾ UZ, S. 6.

³⁾ *R. Signer* und *H. Mosimann*, wird demnächst publiziert.

d. h. man reduziert die Sedimentationskonstante auf die Einheit der Viskosität und die Einheit der Dichtedifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel¹⁾. Diese Grösse [s] ist mit dem Namen „Eigensedimentationskonstante“ bezeichnet worden. Die Untersuchungen von *Signer* und *Gross* am Polystyrol²⁾ haben gezeigt, wie gerade die Bestimmung der Eigensedimentationskonstanten wertvolle Einblicke in das Lösungsverhalten des Polystyrols in verschiedenen Lösungsmitteln zu tun gestattet.

Die hier ausgeführten Untersuchungen wurden an Nitrocellulosefraktionen vorgenommen, die von *Signer* und *Fivian* hergestellt wurden³⁾. Fünf dieser Fraktionen werden hier näher in Betracht gezogen. Es handelt sich um nitrierte amerikanische Linters. Die Substanzen werden wie in *Fivian's* Arbeit bezeichnet. Alle Einzelheiten über die Nitrierung können dort nachgesehen werden. In der Tabelle I werden einige charakteristische Daten über diese fünf Substanzen zusammengestellt.

Tabelle I.

Substanz	Ausgangsmaterial und Herstellung	N-Gehalt in %	$s_{\text{Aceton}} \times 10^{13}$	$D_{20^\circ \text{ Aceton}} \times 10^7$	Molekulargewicht
II	Entfettete ungebleichte Linters, unfraktioniert	12,00	30	2,0	613000
I/2 c ₁₊₂	gebleichte Linters, fraktioniert	11,99	18	3,7	199000
I/6		12,26	12,0		80200
I/7		12,09	8,7		30000
V/3	gebleichte Linters mit NH ₃ abgebaut, fraktioniert	10,50	5,2	35,0	6200

Die Molekulargewichte von I/6 und I/7 sind nach der Methode des Sedimentationsgleichgewichts bestimmt worden⁴⁾, die der drei andern Substanzen durch Bestimmung der Sedimentations- und Diffusionskonstanten nach der Gleichung (3)

$$M = \frac{RT \cdot s}{(1 - V \rho) D} \quad (3)$$

Hier bedeuten R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, D die Diffusionskonstante; die andern Grössen haben die vorher angegebenen Bedeutungen. Man sieht also, dass sich die Serie der fünf

¹⁾ UZ, S. 388.

²⁾ R. *Signer* und H. *Gross*, Helv. **17**, 59 (1934).

³⁾ W. *Fivian*, Diss. Bern 1939.

⁴⁾ H. *Mosimann*, Erscheint in einer nächsten Nummer dieser Zeitschrift.

Substanzen über einen Molekulargewichtsbereich von zwei Zehnerpotenzen erstreckt.

Als Lösungsmittel für die Untersuchungen dienten Aceton, Cyclohexanon, Amylacetat und Methylalkohol. In der folgenden Tabelle II sind einige Konstanten dieser Lösungsmittel zusammengestellt, welche für die Zentrifugierungen wichtig sind.

Tabelle II.

Lösungsmittel	Dichte ^{20°} _{4°}	Viskosität	dn/dc × 10 ⁵
Aceton	0,792	0,00303	110
Methylalkohol	0,793	0,00592	130
Amylacetat	0,873	0,0089	85
Cyclohexanon	0,948	0,0242	55

Da die Sedimentationskonstante durch die Gleichung¹⁾

$$s = \frac{M(1 - V\rho)}{f} \quad f = \text{molarer Reibungsfaktor} \quad (4)$$

gegeben ist, so sieht man, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit einer Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln unter sonst gleichen Bedingungen sehr stark variieren muss.

Den Verlauf der Sedimentation registrierte man immer photographisch und benützte dazu die *Lamm'sche* Skalenmethode²⁾. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe ($\lambda = 436 \text{ m}\mu$). Da die bei der Skalenmethode registrierte Skalenstrichverschiebung dem Brechungsindexinkrement dn/dc proportional ist, so ist es nach obigen Zahlen klar, dass Cyclohexanon in dieser Hinsicht das ungünstigste Lösungsmittel ist, da die Skalenstrichverschiebungen bei kleinen Nitrocellulosekonzentrationen sehr gering werden, und eine genaue Lage des schwachen Konzentrationsgradienten sich nicht mehr ermitteln lässt. Die obigen dn/dc -Werte gelten für eine Nitrocellulose mit 12,2 % Stickstoff.

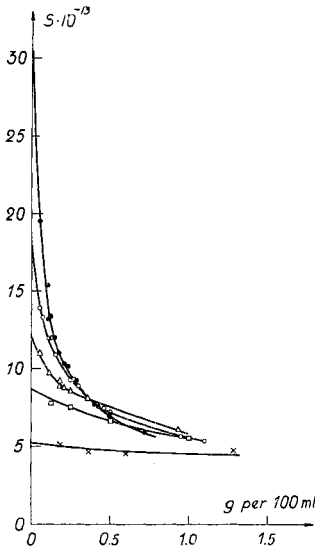
Für die spezifisch schweren Lösungsmittel verwendete man immer die grösstmöglichen Zentrifugalfelder (ca. 70 000 Umdrehungen per Minute, entsprechend ungefähr 340 000 g), dagegen bei sehr verdünnten Lösungen in den leichten Lösungsmitteln ging man mit der Umdrehungsgeschwindigkeit nicht über ca. 50 000 Umdrehungen per Minute, entsprechend $\sim 130 000 \text{ g}$.

Die Sedimentationskonstanten von Substanzen mit Fadennolekeln zeigen einen starken Gang mit der Konzentration. (Vgl. Fig. 1.) Eine quantitative Deutung dieses Verhaltens auf Grund hydrodynamischer Ansätze steht noch aus³⁾. Die Erfahrung lehrt,

¹⁾ UZ, S. 6. ²⁾ UZ, S. 226.

³⁾ Vgl. *J. M. Burgers*, Proc. Nederl. Akad. Wetensch. **44**, 1045 und 1077 (1941); **45**, 9 und 126 (1942).

dass die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstante mit steigendem Verhältnis von Länge zu Breite L/d der Partikel zunimmt. Mit steigender Verdünnung nähert sich das Verhalten einer solchen Lösung dem einer idealen Lösung, und die gegen die Konzentration Null hin extrapolierten Sedimentationskonstanten stellen für die Substanz charakteristische Grössen dar. Sie werden z. B. zur Molekulargewichtsberechnung nach der oben angegebenen Formel verwendet, wenn man die Diffusionskonstante der Substanz ebenfalls kennt. Diese extrapolierten Sedimentationskonstanten für die fünf Substanzen sind in der Tabelle I angegeben.



Die Sedimentationskonstanten
als Funktion der Konzentration.

- = Fraktion II
- = Fraktion I/2 c_{1+2}
- △ = Fraktion I/6
- = Fraktion I/7
- × = Fraktion V/3

Fig. 1.

Während die Extrapolation der Kurven, die die Beziehung zwischen Sedimentationskonstante und Konzentration darstellen, bei schwach gekrümmten Kurven, entsprechend verhältnismässig geringen L/d , einfach ist, wird sie bei Substanzen mit grossem L/d sehr unsicher, wenn die Kurven bei kleinen Konzentrationen fast parallel zur Ordinate verlaufen. Es ist hier sehr wichtig, die Sedimentationskonstanten bis zu den grösstmöglichen Verdünnungen zu bestimmen. Doch wachsen hier die experimentellen Schwierigkeiten für eine relativ sichere Bestimmung ganz bedeutend, besonders bei niederviskosen Lösungsmitteln. Da nun aber nach dem oben Gesagten wegen des Brechungsindexinkrements gerade diese Lösungsmittel besonders günstig sind, muss man die Experimente bei niederen Umdrehungszahlen ausführen, wo die Temperaturschwankungen während der Sedimentation und folglich auch die Gefahr für Konvektionen geringer sind. Bei hochmolekularen Substanzen kann man

bis zu etwa 0,05 g per 100 ml heruntergehen, bei niedermolekularen aber nur bis zu etwa 0,1 g per 100 ml, da hier die durch die Diffusion und auch durch die Polydispersität bedingte Verbreiterung des Gradienten bei kleineren Konzentrationen schon so stark ist, dass der Gipfel im Sedimentationsdiagramm¹⁾ kurze Zeit nach dem Beginn des Versuchs sich stark verflacht und schliesslich verschwindet. Die Genauigkeit der extrapolierten Sedimentationskonstanten ist für die verschiedenen Substanzen ungleich. Für die hochmolekularen Substanzen dürften sie mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ bestimmt sein; bei den zwei niedermolekularen Substanzen I/7 und V/3 dürften es doch $\pm 5\%$ sein. Das Diagramm über die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten zeigt ferner die Eigentümlichkeit, dass die Kurven für die drei hochmolekularen Substanzen einander schneiden, ähnlich wie es seinerzeit *Signer* und *Gross*²⁾ für die Polystyrole fanden. Leider konnte der Verlauf der den hochmolekularen Nitrocellulosen entsprechenden Kurven nicht nach grösseren Konzentrationen hin ausgedehnt werden, da die Lösungen zu zäh waren. Man sieht aber doch, dass sämtliche Kurven nahe aneinander vorbeilaufen. Schon in einer ca. 0,8-proz. Lösung unterscheidet sich die Sedimentationskonstante einer hochmolekularen Nitrocellulose nicht von der einer niedermolekularen. Bereits bei geringen Konzentrationen müssen sich bei hochmolekularen Produkten die einzelnen Molekeln bei der Sedimentation stark behindern.

Während dieser Verlauf der Beziehung zwischen Sedimentation und Konzentration theoretisch noch nicht gedeutet ist, wurde von *Burgers*³⁾ der Versuch unternommen, den Wert der Sedimentationskonstanten bei unendlicher Verdünnung für ellipsoidförmige, starre Partikel herzuleiten. Hierbei wird jedes Teilchen als massives, nicht solvatisiertes, langgestrecktes Rotationsellipsoid der Länge L und des Durchmessers d behandelt. Sedimentiert ein solches Teilchen parallel zur kleinen Achse, so erhält man

$$s = \frac{M(1 - V\varrho)}{2\pi\eta NL} \left(\ln \frac{L}{d} + 0,19 \right) \quad (5)$$

Hier bedeutet N die *Avogadro'sche Zahl*. Erfolgt die Sedimentation dagegen parallel zur grossen Achse, so wird der Wert nur halb so gross. Da wir uns vorstellen dürfen, dass keine Richtung bei der Sedimentation irgendwie bevorzugt ist, so können wir einen Mittelwert einsetzen. Dies ist nur berechtigt, wenn während der Sedimentation keine Orientierung der Partikel eintritt.

Um dies zu untersuchen, liess man vier Proben einer Lösung von II ($c = 0,4$ g per 100 ml) bei verschiedenen Umdrehungszahlen sedi-

¹⁾ UZ, S. 258ff.

²⁾ *R. Signer* und *H. Gross*, *Helv.* **17**, 59 (1934).

³⁾ *J. M. Burgers*, 2nd Report on Viscosity and Plasticity, Chap. 3, Amsterdam 1938.

mentieren, nämlich 30 000, 40 000, 49 000 und 69 000 Umdrehungen per Minute, entsprechend mittleren Feldern von 60 000, 110 000, 165 000 und 340 000 g. Wegen der sehr langgestreckten Molekelform war bei dieser hochmolekularen Substanz am ehesten ein Effekt zu erwarten, wenn er überhaupt auftritt. Die vier Versuche gaben folgende Sedimentationskonstanten:

Tabelle III.

30 000 U/min	$7,5 \times 10^{-13}$
40 000 „	$7,9 \times$ „
49 000 „	$7,5 \times$ „
69 000 „	$7,7 \times$ „

Die Sedimentationskonstanten sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Orientierung der Partikel während der Sedimentation kann deshalb als ausgeschlossen gelten. Dies ist auch leicht zu verstehen, da die *Brown'sche* Bewegung solcher Molekeln sehr intensiv ist im Vergleich zur geringen Orientierungstendenz bei der Sedimentation.

Signer und *von Tavel*¹⁾ haben diese Formel von *Burgers* bei der Untersuchung von Methylcellulosefraktionen verwendet. Sie fanden dass die beobachteten Sedimentationsgeschwindigkeiten mit denen übereinstimmen, die man für ganz gestreckte Molekeln nach der Formel von *Burgers* berechnet. Die Methylcellulosen hatten jedoch nur relativ kleine Molekulargewichte. Da in den Nitrocellulosen eine Reihe von Substanzen mit viel stärker variierenden Molekulargewichten vorliegt, so soll diese Berechnung hier ebenfalls durchgeführt werden. Man nimmt also an, die Molekel sei ein starrer Stab. Die Länge eines Glucoserestes in der Stabrichtung beträgt 5,15 Å, wie aus röntgenographischen Untersuchungen bekannt ist²⁾. Die totale Länge der Molekel ist unter diesen Voraussetzungen $M/G \times 5,15$ Å, wenn G das Gewicht einer nitrierten Glucoseeinheit beträgt. Für die Breite des Trinitrats kann man einen mittleren Wert von 11 Å annehmen. Man findet nämlich die Dimensionen der Elementarzelle $a = 13$, $c = 8,9$ Å und den Winkel β nahe 90°. Die Elementarzelle enthält allerdings zwei Molekeln. In der Richtung von a füllt eine Molekel jedoch beinahe die ganze Zellbreite, dagegen ist die Molekel in der c -Richtung schmaler als 8,9 Å. Der Mittelwert von 11 Å kann etwas zu hoch sein; doch kann es sich, besonders für die gelöste Molekel mit eventueller geringer Solvatation, nicht um einen wesentlichen Betrag handeln. Die Berechnung der mittleren Breite der Molekeln aus dem Molekularvolumen ist nicht zuverlässiger. Man braucht ja hierzu den Wert des spezifischen Volumens, das aber

¹⁾ *R. Signer* und *P. von Tavel*, *Helv.* **21**, 535 (1938).

²⁾ Vgl. *Meyer-Mark*, *Hochpolymere Chemie* II, S. 291 ff., Leipzig, Verlagsgesellschaft, 1940.

für die feste und nicht für die gelöste Substanz experimentell bestimmbar ist. G berechnet man unter Berücksichtigung des in Tabelle I angegebenen Stickstoffgehaltes. Ausgehend von diesen Werten, werden die in Tabelle IV abgegebenen Sedimentationskonstanten berechnet.

Tabelle IV.

Substanz	M	G	L in Å	L/d gestreckter Teilchen	$s_{ber} \times 10^{13}$ für gestr. Teilchen	$s_{exp} \times 10^{13}$	L/d aus der beobachteten Sedimentationsgeschwindigkeit nach <i>Burgers</i>
II	613 000	265	11912	1083	14,5	30	~ 320
I/2 c_{1+2}	199 000	265	3868	352	12,1	18	~ 210
I/6	80 200	269	1535	140	10,5	12,0	~ 140
I/7	30 000	266	582	53	9,1	8,7	~ 60
V/3	6 200	243	129	12	4,9	5,2	~ 15

Beim Vergleich der experimentellen und berechneten Sedimentationskonstanten sieht man, dass bei den kleinen Molekulargewichten die Übereinstimmung wie bei *Signer* und *von Tavel's* Untersuchung befriedigend ist. Bei Molekulargewichten über 100 000 wird dann aber die Differenz zwischen berechneten und experimentell gefundenen Werten grösser und grösser. Diese Abweichungen können auf verschiedene Weise gedeutet werden. Es ist erstens möglich, dass die hydrodynamische Formel des Reibungswiderstandes von Rotationsellipsoiden noch gewisser Korrekturen bedarf. Eine zweite Annahme ist die, dass die Formel streng anwendbar ist. Dann können die grossen Nitrocellulosemolekeln nicht in gestreckter Form in Lösung vorliegen. Sie müssen vielmehr im Mittel so stark gekrümmt sein, dass ihre Sedimentation um 30—50% rascher erfolgt als die von gestreckten Stäben. Leider fehlen die Formeln für die Sedimentationsgeschwindigkeiten von gekrümmten, etwa halbkreis- bis kreisförmigen oder gewellten Teilchen. Man kann natürlich zu jeder beobachteten Sedimentationsgeschwindigkeit das L/d eines Ellipsoides berechnen, das diese beobachtete Sedimentationsgeschwindigkeit besässe. Für die Substanz II ergibt sich ein L/d von 320, für die Substanz I/2 c_{1+2} der Wert 210, usw. Auch diese Betrachtungsweise zeigt, dass die wirklichen Molekeln dieser beiden Substanzen nicht gestreckt vorliegen können.

Es stehen aber auch noch andere Möglichkeiten zur Verfügung, die Form der Molekeln abzuschätzen. Man kann zuerst von Ergebnissen ausgehen, welche ebenfalls bei der Ultrazentrifugierung gewonnen werden. Aus den gefundenen Sedimentationskonstanten und dem Molekulargewicht der Substanzen kann man das Reibungs-

verhältnis f/f_0 bestimmen¹⁾. (Vgl. Tabelle V, zweite Kolonne.) f/f_0 bedeutet das Verhältnis des Reibungswiderstandes einer wirklichen Molekel zu dem einer unhydratisierten massiven Kugel gleichen Gewichts. Aus diesem Reibungsverhältnis kann man ebenfalls das Achsenverhältnis der Partikel berechnen²⁾. Für Kugelmolekeln muss f/f_0 den Wert 1 haben. Für von der Kugelform abweichende Gestalt oder bei Hydratation der Partikel erhält man immer $f/f_0 > 1$. Selbstverständlich können auch Kombinationen der beiden Effekte vorkommen. Wir nehmen an, die Hydratation spiele eine geringe Rolle und die ganze Grösse der Abweichung des f von f_0 sei durch eine rotationsellipsoidische Form bedingt. Unter dieser Voraussetzung erhält man die in Tabelle V wiedergegebenen Werte von L/d .

Tabelle V.

Substanz	f/f_0	L/d
II	6,9	290
I/2 c_{1+2}	5,4	188
I/6	4,6	144
I/7	3,2	57
V/3	1,7	16

Man sieht beim Vergleich der Tabellen IV und V, dass die L/d aus f/f_0 für die drei niedermolekularen Substanzen gut übereinstimmen mit den L/d ganz gestreckter Teilchen. Für V/3, I/6 und I/7 liegen die L/d aus den f/f_0 etwas über den theoretisch möglichen. Dies kann aber hier auf kleinen experimentellen Ungenauigkeiten beruhen. Für die beiden hochmolekularen Substanzen liegen dagegen die aus f/f_0 bestimmten L/d wesentlich tiefer als die Werte für vollständig gestreckte Teilchen. Sie liegen dagegen sehr nahe bei den Werten, wie sie nach der *Burgers'schen* Gleichung berechnet werden. Diese Übereinstimmung bedeutet nichts anderes, als dass die hydrodynamischen Ableitungen von *Burgers* und *Herzog* und Mitarbeitern auf den gleichen Prinzipien beruhen. Die beiden Berechnungsweisen führen also zu der Auffassung, dass die niedermolekularen Nitrocellulosen relativ gestreckt seien. Dagegen kommen bei den hochmolekularen Substanzen mehr gewellte oder spiralige Formen vor. Bei den kurzen Molekeln verhindern die grossen Estergruppen mit ihren Dipolen offenbar eine starke Verbiegung der Molekeln. Sie wirken wie Puffer und lassen nur relativ kleine Deformationen zu. Bei sehr grossen Molekeln können sich dagegen die einzelnen kleinen freien Dreh- und Biegebarkeiten addieren, so dass relativ lang-

¹⁾ UZ, S. 35ff.

²⁾ R. O. Herzog, R. Illig und H. Kudar, Z. physikal. Ch. [A] **167**, 329 (1933); F. Perrin, J. Phys. Rad. [VII] **7**, 1 (1936).

gestreckte, aber nicht stabförmige Gebilde resultieren. Diese Auffassung über die wahrscheinlichsten Formen kleiner und grosser Nitrocellulosemolekeln findet man bereits in der Diss. *Fivian*.

Burgers hat ebenfalls das Viskositätsverhalten ellipsoidförmiger Partikel theoretisch zu erfassen gesucht¹⁾. Danach ist es möglich, aus den Werten der spezifischen Viskosität bei grossen Verdünnungen Rückschlüsse auf das Achsenverhältnis der Teilchen zu ziehen. Für Ellipsoide, mit der langen Achse als Rotationsachse, und beim Vorliegen starker *Brown'scher* Bewegung gilt

$$\frac{\eta_{sp}}{cV} = A_{II} \quad (6)$$

c bedeutet hier die Konzentration in g per Milliliter, V das partielle spezifische Volumen und A_{II} eine Funktion des Achsenverhältnisses der Ellipsoide. In der Arbeit von *Burgers* ist die Funktion graphisch dargestellt und man kann zu gefundenen A_{II} die entsprechenden Achsenverhältnisse ablesen.

Viskositätsmessungen dieser Substanzen in Butylacetat hat *Fivian* durchgeführt²⁾. Er charakterisiert seine Fraktionen durch die Viskositätszahlen VZ. Die Viskositätszahl ist

$$VZ = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad C = \text{Konzentration in Grundmolen.} \quad (7)$$

Die Viskositätszahlen sind vom Lösungsmittel abhängig. Uns interessieren die VZ in Aceton, welche sich aber aus denen in Butylacetat auf Grund umfangreicher Messungen von *Staudinger* berechnen lassen. Er gibt die K_m -Konstanten der Nitrocellulosen in Butylacetat und Aceton zu 14×10^{-4} beziehungsweise 11×10^{-4} an. Für das A_{II} erhalten wir demnach die Beziehung

$$A_{II} = VZ \frac{11 \times 10^{-4}}{14 \times 10^{-4}} \frac{1000}{G \cdot V}$$

VZ ist die Viskositätszahl in Butylacetat.

Die Tabelle VI gibt eine Zusammenstellung über die so erhaltenen L/d.

Tabelle VI.

Substanz	VZ	L/d
II	670	560
I/2 _{c₁₊₂}	226	300
I/6	70	160
I/7	30	95
V/3	3,5	18

¹⁾ *J. M. Burgers*, 2nd Report on Viscosity and Plasticity, Chap. 3, Amsterdam 1938.

²⁾ *W. Fivian*, Diss. Bern 1939.

Vergleicht man die viskosimetrischen L/d der Tabelle VI mit den Werten für ganz gestreckte Teilchen der Tabelle IV, so ist auch hier die Übereinstimmung auf den ersten Blick für die niedermolekularen Substanzen nicht schlecht, abgesehen vielleicht vom Wert für I/7. Ähnliches fanden *Signer* und *von Tavel*, l. c., an den niedermolekularen Methylcellulosen. Doch sind alle für die niedermolekularen Nitrocellulosen ermittelten L/d aus der Viskosität grösser als die der ganz gestreckten Teilchen, und zwar z. T. ganz bedeutend, was ja vollkommen unmöglich ist, da es keine „negative Knäuelung“ geben kann. Für die hochmolekularen Nitrocellulosen dagegen liegen die viskosimetrischen L/d auch unter denen gestreckter Teilchen, aber sie sind doch bedeutend grösser als die aus der Sedimentation gewonnenen. Es sieht aus, wie wenn alle viskosimetrisch erhaltenen Werte etwa 30 % zu gross wären; doch darf dies mit Sicherheit nur für die niedermolekularen Produkte behauptet werden. Man vergleiche übrigens auch mit der Tabelle IX der Methylcellulosen, die aus der Arbeit von *Signer* und *von Tavel* und der Dissertation von *Wissler*¹⁾ zusammengestellt ist. Auch dort finden sich L/d aus der Viskosität, die grösser sind als die der maximal gestreckten Teilchen.

Auch Messungen der Strömungsdoppelbrechung erlauben die Bestimmung des Achsenverhältnisses anisodiametrischer Teilchen¹⁾. Auf die Theorie und die Ausführung der Messungen kann hier nicht eingegangen werden. Von den fünf hier besprochenen Fraktionen hat *Wissler*¹⁾ die drei hochmolekularen mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung charakterisiert und ihre Achsenverhältnisse bestimmt. Bei der Berechnung der Resultate standen ihm seinerzeit nur die von *Fivian* bestimmten viskosimetrischen Molekulargewichte zur Verfügung. Die Resultate mussten deshalb umgerechnet werden, als die mit Hilfe der Ultrazentrifuge bestimmten Molekulargewichte bekannt waren. Diese so korrigierten Werte sind in der Tabelle VII angegeben.

Tabelle VII.

Fraktion	L/d
I/6	90
I/2 c ₁₊₂	150
II	222

Diese Werte liegen etwa 25 % unter den aus der Sedimentation bestimmten. Der Gang ist aber ganz analog. Auch nach diesen Messungen kann kein Zweifel darüber bestehen, dass die Abweichung von der gestreckten Molekelform von I/6 bis II zunimmt.

¹⁾ *J. M. Burgers*, 2nd Report on Viscosity and Plasticity, Chap. 3, Amsterdam 1938. Übersicht bei *Wissler*, Diss. Bern 1940, ferner *O. Snellman* und *Y. Björnsthål*, Koll.-chem. Beih. 52, 403 (1941).

In der folgenden Tabelle VIII sind nochmals die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen L/d und L für die verschiedenen Fraktionen zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Substanz	M	$L/d_{\text{röntg. L}}$ für gestr. Teilchen		$L/d_{\text{sed. L}^1}$		$L/d_{\text{visk. L}^2}$		$L/d_{\text{str. L}^3}$	
II	613 000	1083	11912	290	4352	560	6750	222	3650
I/2 _{c₁₊₂}	199 000	352	3868	188	2246	300	3066	150	1980
I/6	80 200	140	1535	144	1380	160	1486	90	1050
I/7	30 000	53	582	57	538	95	756	—	—
V/3	6 200	12	129	16	140	18	152	—	—

Diese Zahlen sind in der Figur 2 noch graphisch dargestellt. Man gewinnt aus diesen Zusammenstellungen den Eindruck, dass die viskosimetrisch bestimmten L/d sicher zu gross sein müssen. Für die drei niedermolekularen Substanzen erhält man ja Werte, die bedeutend grösser sind als die theoretisch möglichen, aus den Röntgeninterferenzen berechneten. Es scheint, als ob sämtliche Werte um

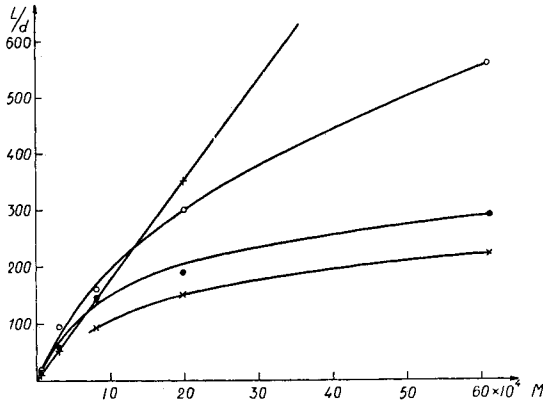


Fig. 2.

Die nach verschiedenen Methoden bestimmten Achsenverhältnisse L/d als Funktion des Molekulargewichts.

- + aus den Röntgeninterferenzen berechnet,
- aus der Sedimentation berechnet,
- aus der Viskosität berechnet,
- × aus der Strömungsdoppelbrechung berechnet.

etwa 30 % zu gross wären. Die L/d aus der Strömungsdoppelbrechung liegen im Durchschnitt etwa 25 % unter denen aus den Sedimentationsversuchen. Die bei den Sedimentationsversuchen bei kleinen

¹⁾ L aus dem Partikelvolumen $V = \frac{4 \pi}{3} a b^2$ berechnet. a und b = Halbachsen des Ellipsoids.

Molekulargewichten erhaltenen Achsenverhältnisse liegen ebenfalls etwas über den theoretisch möglichen Werten. Doch sind die Differenzen äusserst gering, so dass davon ohne weiteres abgesehen werden kann. Dagegen haben wir keine Möglichkeit, zu beurteilen, welchen von diesen Werten die grössere Zuverlässigkeit zukommt. Etwas steht aber nach den neuen experimentellen Ergebnissen ganz ausser Zweifel: die absolut starre Stabform der Molekeln, wie sie früher von *Staudinger* postuliert wurde¹⁾, ist ebenso ausgeschlossen wie die statistische Knäuelung der Molekeln nach *Kuhn*²⁾. Nach den Ergebnissen scheint uns am wahrscheinlichsten, dass die Nitrocellulosemolekeln in Lösung mässig biegsam sind. Kurze Fadenmolekeln, von der Grösse von ungefähr 10 Glucoseeinheiten, liegen vorwiegend in gestreckter Form vor. Bei langen Molekeln addieren sich dagegen die kleinen Beträge der möglichen Krümmungen, so dass gebeugte, schraubenförmige oder wellenförmige Gebilde resultieren, aber keine Knäuel. Diese ausgezeichnete Gestalt kann zustandekommen durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel³⁾ oder durch eine geringe Valenzbeweglichkeit am Glucosidsauerstoff.

Signer und *von Tavel*⁴⁾ untersuchten früher relativ niedermolekulare Methylcellulosefraktionen. Zum Vergleich mit den Nitrocellulosen seien die Resultate hier auch zusammengestellt, wobei noch die Daten der Strömungsdoppelbrechung aus der *Wissler*'schen Dissertation (l. c.) entnommen sind.

Tabelle IX.

M	L/d _{röntg.} für gestr. Teilchen	L/d _{sed.}	L/d _{visk.}	L/d _{str.}
(72 000)	218	200	186	120
38 100	116	112	138	113
24 300	75	80	111	72
14 100	46	53	77	—

Man findet ziemlich gute Übereinstimmung mit dem, was für niedermolekulare Nitrocellulosen gefunden wurde. Die L/d ganz gestreckter Teilchen und die aus der Sedimentation gewonnenen folgen einander gut. Bei den kleinsten Molekulargewichten liegen ebenfalls die aus den Sedimentationsversuchen gewonnenen Werte

¹⁾ *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932. *Staudinger* ist seither von seiner ursprünglichen Auffassung abgegangen und nimmt auch an, dass die Fadenmolekeln biegsam seien. Vgl. z. B. *H. Staudinger*, Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1940.

²⁾ *W. Kuhn*, Koll. Z. **68**, 2 (1934).

³⁾ Vgl. *R. Signer*, Faraday **32**, Part. 1, 296 (1936), insbesondere die Ausführungen S. 305 und 306.

⁴⁾ *R. Signer* und *P. von Tavel*, Helv. **21**, 535 (1938).

etwas über denen gestreckter Teilchen. Die Viskosität gibt auch hier relativ zu hohe Werte bei kleinen Molekulargewichten. Dann sinkt aber beim höchsten Molekulargewicht der Wert unter den aus der Sedimentation erhaltenen. Die Werte aus der Strömungsdoppelbrechung für die beiden niedermolekularen Fraktionen schliessen sich den nach den andern Methoden an. Für die höchste Fraktion erhält man aber fast den gleichen Wert wie für die zweithöchste, trotz einer Verdoppelung des Molekulargewichts. Hier scheint offenbar bei den Methylcellulosen eine Komplikation einzutreffen, die vielleicht mit dem Lösungszustand der Methylcellulosen in Beziehung steht. Doch kann man auch denken, dass das Molekulargewicht der höchstmolekularen Fraktion fehlerhaft bestimmt ist und dass dadurch auch die Achsenverhältnisse unrichtig werden. Auch bei diesem Cellulosederivat müssen offenbar die gleichen Verhältnisse herrschen wie bei den Nitrocellulosen; die niedermolekularen Molekeln sind relativ gestreckt, während die höhermolekularen Produkte ebenfalls schwach gebeugte oder wellenförmige Gebilde darstellen. Ganz allgemein gelten wohl für alle Cellulosederivate dieselben Verhältnisse, wie ein Vergleich mit früheren Messungen lehrt¹⁾.

Verhalten der Nitrocellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Ausgedehntere Messungen wurden ausser in Aceton in Amylacetat und Cyclohexanon ausgeführt. In Methylalkohol wurde von den hier angegebenen Substanzen einzig I/6 untersucht. Die folgende Tabelle X zeigt eine Zusammenstellung der Resultate von I/6 für die vier genannten Lösungsmittel.

Tabelle X.

Lösungsmittel	d_{4}^{20}	$s \times 10^{13}$	V	η_{abs}	$[\eta] \times 10^{15}$
Aceton	0,792	12,0	0,51	0,00303	3,1
Methylalkohol . .	0,793	7,0	(0,54)	0,00596	3,9
Amylacetat . . .	0,873	4,0	0,55	0,0089	3,8
Cyclohexanon . .	0,948	1,1	0,59	0,0242	3,6

In der zweiten Kolonne sind die experimentell bestimmten, nach der Konzentration Null hin extrapolierten Sedimentationskonstanten für die verschiedenen Lösungsmittel angegeben. Nach der Gleichung (2) wurden sie dann in die Eigensedimentationskonstanten umgerechnet, die in der letzten Kolonne zusammengestellt sind. Man kann sehen, dass die Eigensedimentationskonstanten für sämtliche Lösungsmittel befriedigend übereinstimmen. Die gefundenen Differenzen lassen sich leicht durch die Unsicherheit erklären, die

¹⁾ UZ, S. 392.

den Bestimmungen der spezifischen Volumina und der Sedimentationskonstanten anhaftet. Kleine Differenzen können natürlich auch durch geringe Unterschiede in der Solvatation der Partikel bedingt sein. Diese Verhältnisse gelten nicht nur für eine Substanz, I/6, sondern für alle untersuchten Substanzen. Als Beispiel sei noch II erwähnt.

Lösungsmittel	$s \times 10^{13}$	$[\eta] \times 10^{15}$
Aceton	30	7,8
Amylacetat	6,5	6,1
Cyclohexanon . . .	2,0	6,5

Auch hier ist es ganz deutlich, dass keine grundlegenden Unterschiede in den Grössen der Eigensedimentationskonstanten vorkommen.

Signer und *Gross*¹⁾ konnten bei ihren Untersuchungen über das Polystyrol in verschiedenen organischen Lösungsmitteln feststellen, dass sich die Lösungsmittel in zwei deutlich verschiedene Klassen einteilen lassen, denen auch deutlich verschiedene Eigensedimentationskonstanten zukommen. In der einen Klasse befanden sich solche Lösungsmittel, die das Polystyrol normal lösten und molekulare Lösungen ergaben. Für diese Klasse stimmten die Eigensedimentationskonstanten praktisch überein. In der andern Klasse befanden sich schlechte Lösungsmittel für Polystyrol. Die Eigensedimentationskonstanten waren hier viel grösser, ferner war das Streulicht dieser Lösungen beträchtlich und die Viskosität abnorm niedrig. Alle diese Eigenschaften deuten einen besonderen Lösungszustand an. Entweder sind die Molekeln zu grösseren Aggregaten zusammengelagert oder einzeln in Lösung, aber dann stark und dicht geknäuel. Die Tatsache, dass bei den Nitrocellulosen die Eigensedimentationskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln gleich sind, kann auch als Beweis dafür gelten, dass der Lösungszustand der Nitrocellulosemolekeln gleich ist in den vier genannten Lösungsmitteln. Ferner dürfen wir auch den Schluss ziehen, dass die Form der Molekeln in allen Fällen ungefähr die gleiche ist. Starke Formverschiedenheiten müssten sich in einer Ungleichheit der experimentellen Sedimentationskonstanten kundtun nach Gleichung (4), was sich dann ebenfalls bei der Umrechnung in die Eigensedimentationskonstanten erkennen liesse.

Diese Arbeit wurde am physikalisch-chemischen Institut der Universität Uppsala ausgeführt. Dem Vorsteher des Instituts, Herrn Professor *The Svedberg*, und seinen Mitarbeitern möchte ich herzlich danken für die Hilfe und Ratschläge, die sie mir gaben. Herrn Professor *Rudolf Signer* in Bern möchte ich meinen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Untersuchung, für die Überlassung von Präparaten und für Diskussion

¹⁾ *R. Signer* und *H. Gross*, Helv. **17**, 59 (1934).

der behandelten Fragen. Die Durchführung der Untersuchung wurde durch Unterstützung seitens der *Rockefeller-Stiftung* und der *Ingeniörsvetenskapsakademi (IVA)* ermöglicht.

Zusammenfassung.

Es werden fünf Nitrocellulosefraktionen, deren Molekulargewichte sich über einen Bereich von 6000 bis 600 000 erstrecken, auf ihr Sedimentationsverhalten in der Ultrazentrifuge untersucht. Wie in früheren Arbeiten über fadenförmige Molekeln konnte eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten beobachtet werden. Diese ist umso stärker, je grösser das Molekulargewicht bzw. das Achsenverhältnis der sedimentierenden Partikel ist.

Die nach verschiedenen Methoden, Sedimentation, Viskosität, Strömungsdoppelbrechung, bestimmten Achsenverhältnisse werden miteinander verglichen. Es kann aus diesen Resultaten mit Sicherheit geschlossen werden, dass die niedermolekularen Nitrocellulosen in Lösung nahezu gestreckte Molekeln haben, dass aber die hochmolekularen Nitrocellulosen davon abweichende Molekelformen aufweisen und mehr gewellte Gebilde darstellen. Eine Knäuelung ist aber ausgeschlossen. Es scheint ferner wahrscheinlich, dass die viskosimetrische Methode der Bestimmung von Achsenverhältnissen zu hohe Werte liefert.

Die Untersuchung der Nitrocellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln lässt keine Unterschiede im Lösungszustand feststellen. Man hat es mit molekular dispergierten Systemen zu tun.

Uppsala, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

10. Zinkbestimmung in Aluminiumlegierungen

von A. Cohen.

(4. XI. 42.)

Vor einigen Monaten habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ eine Mitteilung über die elektrolytische Bestimmung des Zinks in Aluminiumlegierungen veröffentlicht. In der Zwischenzeit sind zwei weitere Arbeiten über Zinkbestimmung in Aluminiumlegierungen erschienen. Die eine, von *R. Bauer* und *I. Eisen*²⁾ behandelt vorwiegend die Bestimmung als Zinktetrarhodanomercurat(II) ($\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$). In der anderen Publikation befasst sich *K. Steinhäuser*³⁾ eingehend mit der von mir veröffentlichten Vorschrift. Beim Vergleich dieser Methode mit der Quecksilberrhodanidmethode stellt *Steinhäuser* fest, dass die

¹⁾ *A. Cohen*, *Helv.* **25**, 325 (1942).

²⁾ *R. Bauer* und *I. Eisen*, *Metall und Erz* **39**, 100 (1942).

³⁾ *K. Steinhäuser*, *Aluminium* **24**, 175 (1942).