

42. Molekulargewichts- und Polydispersitätsbestimmungen an Nitrocellulosefraktionen mit Hilfe der Sedimentationsgleichgewichts-Ultrazentrifuge

von Hans Mosimann.

(6. XI. 42.)

Bei der Untersuchung hochmolekularer Stoffe spielen die Molekulargewichts- und Polydispersitätsbestimmungen eine grosse Rolle. Für die Molekulargewichtsbestimmungen können die in der organischen Chemie gangbaren physikalisch-chemischen Methoden nicht angewendet werden. Die *Svedberg*'schen Ultrazentrifugen¹⁾ geben uns neue Untersuchungsmöglichkeiten.

In den wenigen Jahren ihres Bestehens wurde mit ihrer Hilfe ein grosses Tatsachenmaterial, besonders über Proteine gesammelt. Die mit der Ultrazentrifuge erhaltenen Resultate sind in bester Übereinstimmung mit den durch andere zuverlässige Methoden gewonnenen. Als Ergebnis kann man festhalten, dass die Eiweisskörper der Körperflüssigkeiten Molekulargewichte haben, die sich im grossen und ganzen gut in das Schema des *Svedberg*'schen Multipelgesetzes einordnen lassen, d. h. die Molekulargewichte sind Multipla von 17600. Ferner haben die Molekeln eines bestimmten Eiweisskörpers oder einer Komponente alle praktisch dieselbe Grösse, d. h. sie sind monodispers, und sie haben ferner eine von der Kugelform nicht stark abweichende Gestalt.

Von diesen biologisch wichtigen Substanzen unterscheiden sich die synthetischen Kondensations- und Polymerisationsprodukte hochmolekularer Natur durch ihre Polydispersität. Eine Probe einer solchen Substanz enthält also Molekeln von mehr oder weniger stark variierender Grösse. Auch die Naturstoffe, Cellulose und Kautschuk, sind polydispers. Zwar ist es noch nie gelungen, die native Cellulose direkt zu untersuchen. Die Überführung in den gelösten Zustand ist immer mit einem gleichzeitig vor sich gehenden Abbau verbunden, wenigstens bei allen bisher zur Verfügung stehenden Lösungsprozessen. Ausser durch die Polydispersität unterscheiden sich aber diese Stoffe von den Eiweisskörpern auch durch die Molekelform. Diese weicht von der Kugelgestalt stark ab und in vielen Fällen hat man es mit sogenannten Fadenmolekeln zu tun.

Die Eigenschaften eines aus Fadenmolekeln bestehenden Stoffes hängen stark vom Molekulargewicht und wahrscheinlich auch von der Polydispersität ab. In der Technik besteht ein grosses Interesse, eine Methode zu besitzen, die die Eigenschaften des zu verarbeitenden Stoffes schnell und zuverlässig zu kontrollieren gestattet und gleichzeitig Rückschlüsse auf die molekularen Konstanten, wie Molekular-

¹⁾ T. *Svedberg* und K. O. *Pedersen*, Die Ultrazentrifuge, Steinkopff 1940, in der Folge mit U.Z. bezeichnet.

gewicht usw. erlaubt. Für Substanzen polymerhomologer Reihen wurde von *Staudinger*¹⁾ das sogenannte Viskositätsgesetz gefunden:

$$\eta_{sp}/c = K_m M; \quad K_m = \text{Konstante}; \quad c = \text{Konzentration} \quad (1)$$

$c \rightarrow 0$

Der Grenzwert des Quotienten aus spezifischer Viskosität und Konzentration gegen unendliche Verdünnung ist ein Mass für die Molekulargrösse des gelösten Stoffes.

$$\left(\text{Spezifische Viskosität} = \frac{\eta_{\text{Lösung}}}{\eta_{\text{Lösungsmittel}}} - 1 \right)$$

Unter der Konzentration versteht *Staudinger* hier den Gehalt an Grundmolen per Liter. Die Grundmolekel ist die in einer Makromolekel sich periodisch wiederholende Gruppe, in der Cellulose der Glucoserest, im Polystyrol die Styrolmolekel usw. Die Kenntnis von K_m vorausgesetzt, erlaubt eine Serie von Viskositätsmessungen, extrapoliert gegen die Konzentration 0 hin, eine Bestimmung des Molekulargewichts der gelösten Substanz. *Staudinger* macht die Voraussetzung, dass der Stoff molekular gelöst sein muss. Ferner muss er aus Fadenmolekeln bestehen, bei denen die Vergrösserung des Molekulargewichts mit einer entsprechenden Verlängerung der Molekel einhergeht.

Dieses Gesetz wurde in der letzten Zeit hart umstritten. Hydrodynamiker unternahmen es, das empirisch gefundene Gesetz theoretisch zu untermauern. Die neueren Untersuchungen führten zu dem Resultat, dass das *Staudinger'sche* Gesetz wenigstens als Annäherung gelten kann²⁾, während frühere Berechnungen zu andern Resultaten geführt hatten. Die spezifische Viskosität ist nach allen diesen Untersuchungen eine komplizierte Funktion des Achsenverhältnisses der gelösten Molekeln. Allen hydrodynamischen Berechnungen ist gemeinsam, dass sie nur Näherungsrechnungen darstellen. Die Molekel wird durch ein gestrecktes Rotationsellipsoid repräsentiert, das einen mit dem der Molekel identischen Strömungswiderstand besitzt. Den Formänderungen während der Bewegung und den elastischen Eigenschaften trägt dieses Modell keine Rechnung. Die Aufgabe, die Molekulargewichte auf experimentellem Weg sicher zu bestimmen, wurde immer dringender. Im Anfang seiner Untersuchungen hatte *Staudinger* sein Viskositätsgesetz aus Messungen an relativ niedermolekularen Stoffen abgeleitet, deren Molekulargewichte auch durch kryoskopische Messungen bestimmt werden konnten. Gewissen spezifischen Viskositäten entsprachen gewisse Molekulargewichte und auf diese Weise bestimmte man die K_m -Konstante. In diesem Molekulargewichtsbereich war das Gesetz bestätigt und seine Gültigkeit wurde dann

¹⁾ *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, 1932.

²⁾ *I. M. Burgers*, Second Report on Viscosity and Plasticity, Amsterdam 1937; *M. L. Huggins*, J. appl. Physics **10**, 700 (1939).

auch auf höhere Molekulargewichte ausgedehnt. Die Kontrolle, ob die Extrapolation erlaubt war, konnte erst erfolgen, als die nötigen Methoden genügend entwickelt waren, z. B. Messungen des osmotischen Drucks¹⁾. Die osmotischen Messungen haben den grossen Nachteil, dass die gemessenen Steighöhen immer relativ klein sind. Bei Lösungen von Fadenmolekeln steigt ferner der osmotische Druck viel stärker als mit der ersten Potenz der Konzentration an. Eine Extrapolation der Messungen gegen die Konzentration Null hin ist notwendig. Dort sind aber die Effekte noch kleiner und die Unsicherheit entsprechend grösser. Daher kommt der ultrazentrifugalen Bestimmung eine ganz ausserordentliche Bedeutung zu.

Auf diesem Wege versuchten *Signer* und *Gross*²⁾, Beweise für oder gegen das Viskositätsgesetz zu finden. Sie untersuchten eine Serie von Polystyrolfraktionen viskosimetrisch und in der Ultrazentrifuge. Der Vergleich der Resultate und weitere osmotische Messungen und Beobachtungen der Strömungsdoppelbrechung³⁾ zeigten, dass die Polystyrolmolekeln verzweigt sind und deshalb kein geeignetes Material für eine solche Untersuchung darstellten. Je nach den Bedingungen bei der Herstellung können auch verschiedene Verzweigungsgrade erhalten werden. Bei ungleich stark verzweigten Molekeln können dem gleichen Achsenverhältnis verschiedene Molekulargewichte entsprechen.

Signer und *von Tavel*⁴⁾ haben später eine ähnliche Untersuchung an Methylcellulosen durchgeführt. Die Cellulosederivate haben vor andern den Vorteil, dass es sich bei ihnen, soviel man bis heute weiss, um unverzweigte Molekeln handelt. Bekanntlich erhält man bei der Hydrolyse von Trimethylcellulose so gut wie quantitativ 2,3,6-Trimethylglucose. Zusammen mit der Tatsache, dass die Cellobiose eine 4- β -Glucosido- $\langle 1,5 \rangle$ -Glucose $\langle 1,5 \rangle$ ist, kommt für die Cellulosemolekel daher nur die lineare Aneinanderreihung der Glucosereste in Frage. Sobald man mit einer nennenswerten Verzweigung zu rechnen hätte, müssten Dimethylglucose von den Verzweigungsstellen und Tetramethylglucose von den Kettenenden im Hydrolysat gefunden werden. Die Cellulosederivate sind also in dieser Hinsicht eher geeignet als Prüfungsmaterial für das Viskositätsgesetz. Die Methylcellulosen sind aber bei ihrer Herstellung der Einwirkung starker hydrolysierender Agentien unterworfen. Aus diesem Grunde erstreckten sich die Untersuchungen von *Signer* und *von Tavel* nur über ein relativ kleines Gebiet der Molekulargewichte (10 000 bis 40 000). Als

¹⁾ *H. Staudinger* und *G. V. Schulz*, B. **68**, 2320 (1935); *G. V. Schulz*, Z. physikal. Ch. [A] **176**, 317 (1936). Allgemeine Diskussion: Siehe *Meyer* und *Mark*, Hochpolymere Chemie, Deutsche Verlagsgesellschaft 1941.

²⁾ *R. Signer* und *H. Gross*, Helv. **17**, 59, 335, 726 (1934).

³⁾ *R. Signer*, Helv. **19**, 897 (1936).

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

Ergebnis stellten sie fest, dass eine gute Übereinstimmung zwischen den Zentrifugendaten und den hydrodynamischen Berechnungen von *Burgers* besteht¹⁾. Um diese an Methylcellulose begonnenen Untersuchungen weiterzuführen, unternahmen wir die hier beschriebenen Molekulargewichtsbestimmungen an Nitrocellulosen.

Nitrocellulosen beliebigen Nitrierungsgrades können leicht hergestellt werden. Durch Wahl passender Bedingungen kann man Präparate mit mittleren Molekulargewichten von einigen Tausend bis zu mehreren Hunderttausend erhalten. Eine Anzahl von *Fivian*²⁾ hergestellter Substanzen stand uns zu dieser Untersuchung zur Verfügung. *Fivian* hatte seine durch Fraktionierung verschieden behandelte Ausgangssubstanzen hergestellten Präparate durch die Viskositätsmessungen in Butylacetat charakterisiert und nach dem Viskositätsgesetz Molekulargewichte berechnet, wobei er die K_m -Konstante von *Staudinger* und *Sorkin*³⁾ verwendete. Die eben genannten Autoren leiteten den Wert der Konstanten aus dem Vergleich viskosimetrischer und osmometrischer Messungen an der gleichen Substanz her.

Bevor wir auf die Sedimentationsgleichgewichte der Nitrocellulosen eingehen, muss einiges über die Molekulargewichtswerte polydisperser Substanzen gesagt werden. *Lansing* und *Kraemer*⁴⁾ machten darauf aufmerksam, dass man bei Bestimmungen des Molekulargewichts polydisperser Substanzen nach verschiedenen Methoden ungleiche Resultate erhalten kann. Man muss sich bewusst sein, in welcher Weise die Mittelwerte bei den verschiedenen Bestimmungsmethoden definiert sind. Bei einer Methode wie der Steighöhenmethode zur Bestimmung des osmotischen Druckes erhält man ein Zahlenmittel sämtlicher Partikelgewichte definiert durch

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum \frac{c_i}{M_i}} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (2a)$$

Hier bedeuten c_i , M_i und n_i Konzentration, Molekulargewicht und Teilchenzahl der i -ten Komponente in der Mischung.

In anderen Fällen, wo eine Mittelung der Molekulargewichte über alle Partikelgewichte erfolgt, ist der erhaltene Molekulargewichtswert nach der folgenden Gleichung gegeben:

$$M_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (2b)$$

Einen solchen Gewichtsmittelwert gewinnt man z. B. bei der Auswertung der Molekulargewichtsbestimmungen in der Ultrazentri-

¹⁾ Betreffend Berechnungen an andern polymerhomologen Reihen vgl. *E. O. Kraemer* in: U.Z. ²⁾ *W. Fivian*, Diss. Bern 1939.

³⁾ *H. Staudinger* und *M. Sorkin*, B. **70**, 1996 (1937).

⁴⁾ *W. D. Lansing* und *E. O. Kraemer*, Am. Soc. **57**, 1369 (1935).

fuge. Ferner kann man dort auch noch einen anders definierten Mittelwert berechnen, das sogenannte z-Mittel:

$$M_z = \frac{\sum c_i M_i^2}{\sum c_i M_i} = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \quad (2c)$$

Wie man leicht einsieht, müssen für eine monodisperse Substanz alle die 3 eben genannten Mittelwerte identisch sein. Für eine polydisperse Substanz muss immer die Beziehung $M_n < M_w < M_z$ gelten.

Die Molekulargewichtsbestimmung aus Viskositätsmessungen liefert ebenfalls ein Gewichtsmittel¹⁾. Nun sind alle Gewichtsmittelwerte, wie eben erwähnt, grösser als die entsprechenden Zahlenmittelwerte. Die Diskrepanz wird um so kleiner, je weniger polydispers die in Frage stehende Substanz ist. Die Tatsache, dass die natürlichen und synthetischen polymer-homologen Stoffe alle polydispers sind, ergibt eine weitere Erschwerung bei der Nachprüfung der *Staudinger*-schen Viskositätsbeziehung. Diesem Umstand wurde nach unserer Auffassung bisher häufig zu wenig Beachtung geschenkt²⁾. Man hat das Viskositätsgesetz folgendermassen geprüft. Von den Stoffen 1, 2, 3, 4 ···· n einer polymerhomologen Reihe wurden die Werte

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_1 \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_2 \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_3 \dots \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_n$$

mit dem Kapillarviskosimeter ermittelt; ferner wurden die Molekulargewichte $M_1, M_2, M_3 \dots M_n$ osmotisch bestimmt. Man bildete die Ausdrücke:

$$\frac{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_1}{M_1} = K_{m,1}; \quad \frac{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_2}{M_2} = K_{m,2}; \quad \frac{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_3}{M_3} = K_{m,3}; \quad \dots \quad \frac{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_n}{M_n} = K_{m,n}$$

Wenn sich nun $K_{m,1} = K_{m,2} = K_{m,3} = \dots = K_{m,n}$ ergab, so hielt man das *Staudinger*'sche Viskositätsgesetz für bestätigt. Nun muss man aber berücksichtigen, dass die $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte Gewichtsmittel, die osmotischen M-Werte Zahlenmittel darstellen. Wenn der Polydispersitätsgrad aller Substanzen gleich ist, hat dieses in Beziehungsetzen eines Gewichts- und eines Zahlenmittels keine Bedenken. Wenn dagegen die Polydispersität von Substanz zu Substanz verschieden ist, haben die Ausdrücke

$$\frac{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_i}{M_i}$$

ganz verschiedene Bedeutung und aus ihrer Konstanz oder Inkonzanz kann überhaupt nicht auf eine Beziehung zwischen Molekular-

¹⁾ E. O. Kraemer, J. Franklin Inst. **231**, 1 (1941), ferner G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physikal. Ch. [B] **43**, 47 (1939).

²⁾ Vgl. auch E. Husemann und G. V. Schulz, Z. physikal. Ch. [B] **52**, 1 (1942) und G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physikal. Ch. [B] **52**, 23 (1942).

gewicht und spezifischer Viskosität geschlossen werden. Dasselbe gilt natürlich auch für die jetzt von *Husemann* und *Schulz* eingeführten Konstanten k_m für „durch Fraktionierung völlig einheitliche Produkte“. Dass die Polydispersität bei polymer-homologen Reihen bei niederen und hohen Gliedern sehr verschieden ist, geht aus vielen Beobachtungen über das Fraktionieren derartiger Stoffe hervor. Die niedermolekularen Produkte lassen sich leichter fraktionieren als die hochmolekularen und werden bei vielen Bemühungen, das Viskositätsgesetz zu prüfen, weniger polydispers vorgelegen haben als die hochmolekularen.

Man muss also, um das *Staudinger*'sche Viskositätsgesetz zu prüfen, die K_m -Werte aus der spezifischen Viskosität und M_w , dem Gewichtsmittel der Molekelgrösse, berechnen. Diesen Wert erhält man neben M_z mit der Gleichgewichts-Ultrazentrifuge.

Lansing und *Kraemer*, l. c., haben versucht, aus der Diskrepanz von M_w und M_n , resp. M_w und M_z Rückschlüsse auf die Polydispersität der untersuchten Substanz zu ziehen. Wie schon erwähnt, und wie aus den Gleichungen hervorgeht, die die Mittelwerte charakterisieren, fallen für eine monodisperse Substanz M_n , M_w und M_z zusammen und weichen dann mit steigender Uneinheitlichkeit mehr und mehr voneinander ab. Kennt man die Molekelgrössenverteilungsfunktion einer Substanz, so lassen sich M_n , M_w und M_z berechnen. Umgekehrt kann aus zwei Werten M_n und M_w , oder M_w und M_z die Verteilungsfunktion nicht eindeutig erschlossen werden, es sei denn, dass weitere mehr oder weniger willkürliche Annahmen gemacht werden. *Lansing* und *Kraemer* machen deren zwei. Die Verteilungsfunktion soll erstens nur ein Maximum besitzen und zweitens durch folgende Gleichung definiert sein:

$$dn = \frac{N}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2} \cdot dM; \quad \text{wo } y = \frac{1}{\beta} \ln \frac{M}{M_0} \quad (3)$$

Hier bedeuten N = die Gesamtzahl aller in der Substanz vorhandenen Teilchen.
 n = Zahl der Teilchen zwischen den Molekulargewichten M und $M + dM$.
 M_0 = Wert des Molekulargewichts für das Maximum der Verteilungskurve.
 β = ein die Breite der Verteilungskurve charakterisierender Parameter.

Dieser Verteilungsfunktion der Teilchenzahlen entspricht die Gewichtsverteilung

$$dw = \frac{W}{M_n \beta \sqrt{\pi}} e^{-y^2} \cdot dM \quad (4)$$

Hier ist W das Totalgewicht sämtlicher Partikel und w das Gewicht der Teilchen zwischen den Molekulargewichten M und $M + dM$.

Aus dieser Verteilung ergeben sich dann die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} M_0 &= M_p e^{0,50 \beta^2} \\ M_n &= M_p e^{0,75 \beta^2} \\ M_w &= M_p e^{1,25 \beta^2} \\ M_z &= M_p e^{1,75 \beta^2} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} M_p \text{ ist das Maximum von } dn/dM \\ \text{als Funktion von } M \end{array} \quad (5)$$

Es ist also möglich, aus je zwei dieser Molekulargewichtswerte β und damit auch die andern Molekulargewichtswerte zu berechnen. Weichen die bestimmten Molekulargewichtswerte stark voneinander ab, so erhalten wir ein grosses β . Die Molekulargewichtsverteilungskurve ist breit, die Polydispersität also gross. Wir sehen daher, dass der Wert von β uns ein Mass für die Polydispersität gibt, und er ist daher auch von *Lansing* und *Kraemer* als „Nichteinheitlichkeitskoeffizient“ bezeichnet worden.

Fig. 1 gibt M_z/M_w resp. M_w/M_n als Funktion von β .

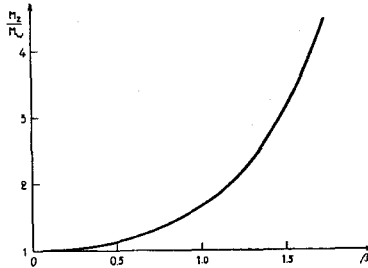


Fig. 1.

Die Beziehung zwischen $\frac{M_z}{M_w}$ und β nach der Verteilungsfunktion von *Lansing* und *Kraemer*.

Von den beiden Voraussetzungen der Autoren lässt sich in vielen Fällen wenigstens die erste mit einiger Sicherheit nachprüfen. Wären nämlich die Molekulargewichte nicht um ein Maximum, sondern um mehrere verteilt, so müsste man bei der Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit im Sedimentationsdiagramm mehrere Komponenten feststellen können¹⁾. Die Cellulosen zeigen aber in dieser Hinsicht Unregelmässigkeiten, auf die in einer späteren Publikation näher eingegangen werden soll. Die zweite Voraussetzung, ob gerade die von *Lansing* und *Kraemer* angenommene, oder eine andere Verteilungsfunktion gilt, lässt sich kontrollieren, wenn wir imstande sind, drei der Molekulargewichtswerte, z. B. M_n , M_w und M_z experimentell zu bestimmen. Es muss dann β , welches aus M_n und M_w berechnet wird, übereinstimmen mit β , berechnet aus M_w und M_z . Leider lassen sich aus ultrazentrifugalen Bestimmungen nur M_w und M_z sicher ermitteln. M_n kann unter gewissen Voraussetzungen durch Probieren bestimmt werden²⁾, was aber nicht als ein Verfahren bezeichnet werden kann, das zur Bestätigung oder Ablehnung einer Verteilungsfunktion berechtigt.

Bei den Molekulargewichtsbestimmungen in der Gleichgewichtsuptrazentrifuge wurde in allen Fällen die *Lamm*'sche Skalenmethode angewendet³⁾. Die Berechnung der Molekulargewichte erfolgte in der

¹⁾ U.Z., S. 266.

²⁾ W. D. *Lansing* und E. O. *Kraemer*, loc. cit.

³⁾ U.Z., S. 226, ferner O. *Lamm*, Nova acta Reg. Soc. Sci. Upsal. Ser. IV, **10**, Nr. 6 (1938).

bekannten Weise¹⁾, indem man aus den Skalenstrichverschiebungen $z_1, z_2 \dots$ usw. in den Abständen $x_1, x_2 \dots$ usw. das Molekulargewicht M_{zx} für verschiedene Höhen in der Zelle berechnete. M_{zx} ist dann durch die bekannte Formel

$$M_{zx} = \frac{2 RT \ln \frac{z_2 x_1}{z_1 x_2}}{(1 - V \varrho) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)} \quad (6)$$

gegeben.

Hier ist R = Gaskonstante

T = absolute Temperatur

z_1, z_2 = die den Abständen x_1 und x_2 vom Rotationszentrum entsprechenden Skalenstrichverschiebungen

ω = Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge

V = partielles spezifisches Volumen der Substanz

ϱ = Dichte der Lösung

Aus den einzelnen Werten von M_{zx} , die zu verschiedenen Schichten in der Zelle gehören, kann schliesslich der Mittelwert für die ganze Zelle berechnet werden.

Dann bestimmte man aus den Skalenstrichverschiebungen die Konzentrationsverteilung in der Zelle, und dadurch wurde es möglich, die Werte M_{wx} für verschiedene Lösungsschichten nach der Formel

$$M_{wx} = \frac{RT (dc/dx)_i}{(1 - V \varrho) \omega^2 x_i c_i} = \frac{RT \cdot (dn/dx)_i}{(1 - V \varrho) \omega^2 (n_i - n_0) x_i} \quad (7)$$

zu berechnen und durch Integration über die ganze Zelle erhält man M_w . c_i und x_i bedeuten hier die Konzentration, resp. den Abstand von der Rotationsachse.

Es war nötig, für diese Versuche besondere Zellen zu konstruieren. Bei der Untersuchung wässriger Lösungen überschichtet man ja bekanntlich die Lösungsschicht mit einem Tropfen Paraffinöl, um das Abdunsten von Lösungsmittel zu verhindern. Bei der Untersuchung von *Signer* und *Gross*, l. c., konnten die angewendeten Zellen mit einem Tropfen Glycerin abgeschlossen werden, da sich Glycerin mit dem dort verwendeten Chloroform nicht mischt. Für die hier in Frage kommenden Lösungsmittel wie Aceton, Amylacetat und Methylalkohol liess sich keine passende Überschichtungsflüssigkeit finden, so dass man genötigt war, die Zellen auf andere Weise nach oben hin zu verschliessen. Dann musste auch eine passende Dichtungslamelle zwischen Zellkörper und Quarzplatte gefunden werden. Diese Dichtungslamellen müssen in organischen Lösungsmitteln unlöslich und nur in unwesentlichem Mass quellbar sein. Sie müssen ferner eine gewisse Elastizität besitzen und überall gleich dick sein, da sonst beim Zusammenschrauben der Zellen oder während des Zentrifugierens die Quarzplatten leicht springen. Auch hier erwies sich wieder ein Film, bestehend aus 2 Teilen Ammoniumpolyacrylat und einem Teil einer nicht krystallisierenden Zuckermischung als geeignet. Nach vielen ergebnislosen Versuchen, die Zelle durch einen aufge kitteten Deckel zu verschliessen, wurde von der gewöhnlichen Zellkonstruktion ganz abgegangen. Es wurde dann der in der Abbildung (Fig. 2) dargestellte Zellentyp gewählt. Die Zelle selbst besteht aus einem Kunstharz, Tufnol, sie ist oben mit einem Gewinde versehen, so dass die Zelle während der Dauer des Versuchs durch eine Schraube ganz abgeschlossen werden kann. Ferner wurde die Zelle gegenüber der gewöhnlichen Konstruktion so abgeändert, dass man Quarzplatten von 18 mm Durchmesser, anstatt wie gewöhnlich 25 mm, verwenden kann. Dadurch wird auch die Bruchgefahr für die Quarzplatten durch die Verkleinerung der Fläche vermindert.

¹⁾ Für alle methodischen Einzelheiten vgl. U.Z.

Die Ausbohrungen im Metallkörper gewährleiten eine symmetrischere Massenverteilung. Dieser Zellentyp hat sich dann auch bewährt, insbesondere traten keine Schwierigkeiten wegen Undichtigkeit mehr auf. Die Lage des Meniskus lässt sich photographisch sehr genau kontrollieren.

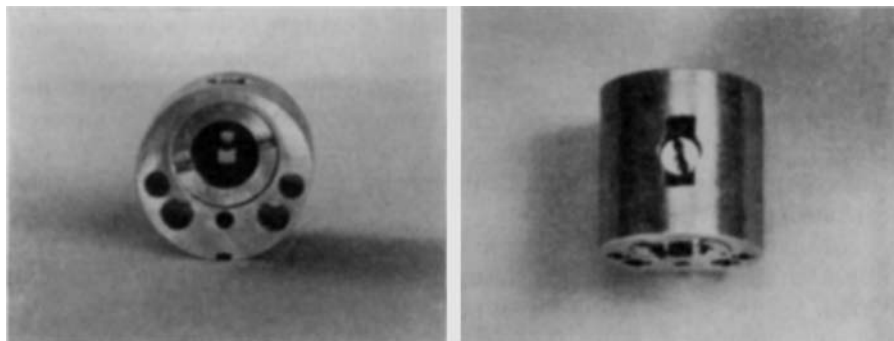


Fig. 2.

Neue Zelle für organische Lösungsmittel, Bild links, von der Seite, Bild rechts, von oben.

Für die Berechnung der Konzentrationsverteilung in der Zelle ist die Kenntnis des Brechungsindexinkrements notwendig. dn/dc wurde nur in einem Fall direkt experimentell bestimmt. Für alle andern Substanzen wurde es aus dem Stickstoffgehalt der Nitrocellulose aus einer Eichkurve abgelesen¹⁾. Diese Werte stimmen auch befriedigend mit denen überein, die man aus der *Lorenz-Lorentz'schen* Mischungsformel für die Molekularrefraktion berechnet.

Für einige Substanzen wurden die Gleichgewichtseinstellungen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt, um festzustellen, ob die gefundenen Molekulargewichte vom Lösungsmittel abhängen. Als Lösungsmittel wurden Aceton, Amylacetat und Methylalkohol verwendet. Cyclohexanon, das bei anderen Untersuchungen als sehr gutes Lösungsmittel erkannt worden war, griff leider nach langem Kontakt das Zellmaterial an, so dass die Lösungen immer etwas gelb gefärbt waren. Ferner ist auch das Brechungsindexinkrement noch kleiner als für die andern genannten Lösungsmittel. Aus diesem Grunde konnte es hier nicht verwendet werden. Lösungsmittel mit kleinen Viskositäten waren vorzuziehen, da in ihnen die Gleichgewichtseinstellung rascher erfolgt. Die niederviskosen Lösungsmittel sind aber auf der andern Seite so leicht flüchtig, dass die Dichtung der Zellen grössere Schwierigkeiten bereitet. Amylacetat hat sich wegen der geringeren Flüchtigkeit als sehr günstig erwiesen. Dagegen ist das Brechungsindexinkrement im Amylacetat recht klein. Für ein Gramm Nitrocellulose in 100 ml Lösungsmittel erhält man nur einen Brechungsindexunterschied von $80-90 \times 10^{-5}$ gegenüber dem reinen Lösungsmittel für $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. Als Vergleich sei angegeben, dass derselbe Wert für Proteine in Wasser etwa 185×10^{-5} beträgt. Für die

¹⁾ I. Jullander, unpubl.

Messung sehr kleiner Konzentrationen konnte deswegen nicht Amylacetat verwendet werden. In diesem Fall ist Methylalkohol ein viel günstigeres Lösungsmittel. dn/dc beträgt 130×10^{-5} für die in diesem Lösungsmittel untersuchte Substanz I/6. Dagegen ist Methylalkohol nur ein Lösungsmittel für relativ niedermolekulare Nitrocellulosen und es fragte sich, ob nicht aus diesem Grund die Messungen unzuverlässig seien. Von *Sadron*¹⁾ waren auch gewisse Unregelmässigkeiten in der Strömungsdoppelbrechung gefunden worden. Doch scheint in unseren Messungen nichts Verdächtiges vorzukommen, auch nicht bei der Untersuchung der Sedimentationsgeschwindigkeit. Diese Versuche wurden bereits publiziert²⁾.

*Scholten*³⁾ bestimmte die partiellen spezifischen Volumina der Nitrocellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln. Wir verwendeten seine Werte. Leider lagen keine Messungen in Methylalkohol vor, der von uns angenommene Wert 0,54 ist also nicht experimentell bestimmt.

Die Gleichgewichtseinstellungen wurden meist bei zwei verschiedenen Umdrehungszahlen des Zentrifugenrotors bestimmt. Aus den folgenden Resultaten geht hervor, dass sich durch diese Änderung der Bedingungen am Dispersitätszustand nichts ändert.

Die Einstellung des Gleichgewichts dauerte ungefähr vier Tage. Um eine sichere Einstellung zu haben, liess man aber immer sechs Tage verstreichen. Durch Vergleich verschiedener Aufnahmen des Skalenbildes konnte kontrolliert werden, dass sich wirklich nichts mehr an der Einstellung änderte. Nach *Weaver*⁴⁾ berechnet man eine Maximalzeit für die Gleichgewichtseinstellung von etwa 95 Stunden für eine Nitrocellulose vom Molekulargewicht von 30000 und Aceton als Lösungsmittel bei einer Höhe der Lösungsschicht von 4 mm. Die Übereinstimmung ist also gut.

Die Konzentrationen der zu untersuchenden Lösungen mussten so klein wie möglich gehalten werden, da bei grösseren Konzentrationen immer Störungen der Gleichgewichtseinstellung durch anormale osmotische Effekte auftreten. Dies wird noch an den Beispielen weiter erörtert werden. Auch schon *Signer* und *Gross* machten bei der Untersuchung der Polystyrole die gleichen Erfahrungen. Die Skalenstrichverschiebung z , an einem bestimmten Punkt in der Zelle, ist durch die Beziehung (8) gegeben.

$$z = G \cdot a \cdot b \cdot dn/dx = G \cdot a \cdot b \cdot \alpha \cdot \frac{dc}{dx} \quad (8)$$

Hier ist G die photographische Vergrösserung, a der optische Abstand Skala-Zellmitte, b die Dicke der zwischen den Quarzplatten liegenden Lösungsschicht und dn/dx die Veränderung des Brechungsindex mit dem Abstände x . $\alpha = dn/dc =$ Brechungsindexinkrement.

Man muss, um den Fehler in allen Berechnungen von Molekulargewichten usw. möglichst klein zu halten, den Wert von z gross zu

¹⁾ *Ch. Sadron*, J. Phys. Rad. [7] **8**, 481 (1937). ²⁾ *Helv.* **26**, 61 (1943).

³⁾ *H. Scholten*, Diss. Bern (1942).

⁴⁾ *U.Z.*, S. 51, vgl. *W. Weaver*, Phys. Rev. **27**, 499 (1926).

machen versuchen, damit die zufälligen Fehler in z nur einen geringen Teil seines Wertes ausmachen. G hat ungefähr den Wert 1 und etwas daran zu ändern hat keinen Sinn, da bei einer Vergrößerung von G sowohl die Abstände zwischen den Strichen wie die Striche selbst verbreitert werden. An der Genauigkeit der Bestimmung von z wird dadurch also nichts verbessert. dn/dx ist innerhalb gewisser Grenzen auch schon zum vorneherein bestimmt. Man muss aus praktischen und theoretischen Gründen das Konzentrationsverhältnis zwischen Meniskus und Zellboden in der Zelle innerhalb $\frac{1}{2}$ und etwa $\frac{1}{5}$ halten. Da nun aus den oben schon erwähnten Gründen die Konzentration der Lösung klein gehalten werden muss, ferner dn/dc 30—50 % unter dem der Proteine liegt, so wird dn/dx und folglich auch z unter sonst gleichen Bedingungen viel kleiner als bei einer Proteinlösung. Man kann durch eine Erhöhung von a oder b zu kompensieren versuchen. In den ausgeführten Experimenten wurden Zellen mit der grössten gebräuchlichen Schichtdicke, 12 mm, verwendet. Hier wäre ohne Neukonstruktion des ganzen Rotors eine Vergrößerung um etwa 4 mm noch zu erreichen. Dagegen wurde mit der Grösse des Skalenabstandes schon bis an die Grenze des Möglichen gegangen. Für Proteinlösungen verwendet man Skalenabstände von 10 bis höchstens 12 cm. In unseren Versuchen gingen wir bis zu Abständen von 16 cm. Das hat aber den Nachteil, dass mehr Linien am Meniskus und in der Nähe des Zellbodens schlecht definiert sind¹⁾. Versuche mit Skalenabständen von 20 cm wurden ausgeführt, doch erstreckt sich dann die Unsicherheitszone von jedem Ende der Lösungssäule her schon so weit in die Zelle hinein, dass man, anstatt etwas zu verbessern, nur schlechtere Resultate erhält. In vielen der mitgeteilten Beispielen beträgt die Skalenstrichverschiebung in der Nähe des Meniskus 20 μ und weniger. Diese Werte können mit Fehlern bis zu 10 % behaftet sein. Alle Referenzskalen wurden graphisch ausgeglichen, um dort zufällige Komparierfehler zu korrigieren. Da nun die Änderung von z mit dem Abstände x auch klein ist, so werden die Fehler in den Werten von M_{zx} sehr gross. Hat z. B. $z_2 x_1 / z_1 x_2$ den Wert $1,10 \pm 0,05$, so hat das entsprechende M_{zx} durch die starke Änderung des natürlichen Logarithmus in diesem Gebiet einen Fehler von ± 50 %. Dadurch erklären sich die starken Schwankungen der M_{zx} -Werte in der Nähe des Meniskus. Da die ersten Werte aber bei der Mittelwertbildung nur mit einem relativ geringen Gewicht eingehen, wird der Mittelwert M_z dadurch nicht stark beeinflusst. Die M_{wz} -Werte dagegen werden durch die Unsicherheit in z viel weniger betroffen.

In den folgenden Beispielen sind die Molekulargewichtsbestimmungen von acht verschiedenen Substanzen beschrieben. Die Molekulargewichte variieren von rund 10 000 bis 80 000. Über 80 000 hinaus

¹⁾ U.Z., S. 274.

konnten leider die Bestimmungen nicht fortgesetzt werden, da die Abweichungen vom idealen Verhalten bei der Gleichgewichtseinstellung schon bei den kleinsten untersuchbaren Konzentrationen so gross sind, dass eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeschlossen ist. Ein Versuch mit einer hochmolekularen Substanz, die wahrscheinlich ein Molekulargewicht von etwa 500 000 hat, wurde unternommen, aber das Resultat war vollkommen unbrauchbar. Es resultiert eine Molekulargewichtsverteilung wie z. B. bei der Substanz I/6 bei hohen Konzentrationen. Bei den Sedimentationsgleichgewichtsmessungen wurden Nitrocellulosepräparate verwendet, die im Chemischen Laboratorium der Universität Bern von *W. Fivian* hergestellt wurden. Über die Nitrierung und Fraktionierung der Stoffe gibt die Dissertation des Genannten Aufschluss¹⁾. Aus der Reihe von Präparaten, welche im ganzen 31 Glieder umfasst, wurden für die vorliegende Untersuchung die in der Tabelle 1 zusammengestellten acht Produkte verwendet.

Tabelle 1.

Bezeichnung der Substanz in der Diss. <i>Fivian</i>	Herstellung	M.G. nach <i>Staudinger</i>
I/6	entfettete, gebleichte Linters nitriert. Nitrat fraktioniert.	50 000
I/7		21 300
III/6	entfettete, ungebleichte Linters nitriert. Nitrat fraktioniert.	37 500
IV	entfettete, gebleichte Linters mit 0,5-n. HCl gekocht, nitriert. Nitrat mit 1-proz. wässrigem NH ₃ gekocht, un- fraktioniert.	ca. 15 000
IV/3/1	wie IV, Nitrat fraktioniert.	27 000
IV/3/3		22 500
IV/5		11 600
IV/6		4 600

Ferner wurde ein der Ausgangssubstanz IV entsprechender Stoff neu präpariert, da von dem von *Fivian* hergestellten nichts mehr zur Verfügung stand. So konnte die Polydispersität dieses Präparates mit der der Fraktionen verglichen werden. Die Präparate von *Fivian* waren bis zum Zeitpunkt der Untersuchung etwa zwei Jahre in braunen Glasstöpselflaschen alkoholflecht aufbewahrt worden. Die neu hergestellte Substanz kam unmittelbar nach der Herstellung zur Untersuchung.

Resultate:

¹⁾ *W. Fivian*, Diss. Bern 1939.

1) IV unfraktioniert in Amylacetat. 0,397 g in 100 ml, $dn/dc = 78,2 \times 10^{-5}$, 9000 Umdrehungen per Minute. Meniskus 4,77 und Zellboden 5,25 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
4,80	52	26,7	36,5	14800	1,123	25000
4,85	59	28,6	41,4	15500	1,124	25000
4,90	67	30,8	47,0	16200	1,182	35400
4,95	80	33,4	56,1	17700	1,188	36100
5,00	96	36,5	67,3	19200	1,207	39000
5,05	117	40,2	82,0	21000	1,202	37800
5,10	142	44,7	99,5	22700	1,165	31000
5,15	167	50,2	117,1	23600	1,151	28300
5,20	194	56,5	136,0	24100	1,133	24900
5,25	222	63,8	155,6	24200		
				M_w 20500	$\beta = 0,9$	M_z 30500

2) IV unfraktioniert, 10000 Umdrehungen per Minute, sonst wie im vorigen Beispiel.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
4,80	48	24,2	33,6	12300	1,216	34500
4,85	59	26,1	41,4	13900	1,275	42400
4,90	76	28,5	53,3	16200	1,237	36800
4,95	95	31,5	66,6	18200	1,230	35400
5,00	118	35,1	82,7	20100	1,208	32000
5,05	144	39,8	100,9	21400	1,217	32900
5,10	177	45,4	124,1	22800	1,214	32200
5,15	217	52,3	152,1	24000	1,182	27500
5,20	259	60,7	181,6	24500	1,182	27200
5,25	309	70,6	216,6	24900		
				M_w 20800	$\beta = 0,9$	M_z 31600

3) IV/3/1 in Amylacetat, 0,73 g in 100 ml, $dn/dc = 83,9 \times 10^{-5}$, $t = 20^\circ C$, 6000 Umdrehungen per Minute. Meniskus 4,71 cm und Zellboden 5,25 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
4,75	28	17,5	14,6	20800	1,096	45600
4,80	31	18,2	16,2	22000	1,085	40200
4,85	34	19,1	17,7	22700	1,135	61800
4,90	39	20,0	20,4	24600	1,117	53400
4,95	44	21,1	23,0	26100	1,148	66000
5,00	51	22,4	26,6	28200	1,184	79900
5,05	61	23,8	31,8	31300	1,217	92000
5,10	75	25,6	39,2	35600	1,241	100200
5,15	94	27,8	49,1	40600	1,233	96200
5,20	117	30,5	61,1	45600	1,236	96400
5,25	146	34,0	76,0	50400		
				M_w 38200	$\beta = 1,2$	M_z 82100

4) IV/3/1 in Amylacetat, 7200 Umdrehungen per Minute, sonst alles wie in 3).

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
4,75	45	13,5	23,5	29800	1,122	39800
4,80	51	14,7	26,5	30400	1,125	40300
4,85	58	16,2	30,3	31400	1,161	50300
4,90	68	17,8	35,5	33100	1,150	46900
4,95	79	19,7	41,2	34300	1,152	47000
5,00	92	21,9	48,0	35700	1,141	43400
5,05	106	24,5	55,3	36200	1,187	55800
5,10	127	27,6	66,3	38300	1,209	61200
5,15	155	31,3	80,9	40800	1,214	61900
5,20	190	35,8	99,2	43300	1,199	57400
5,25	230	41,2	120,1	45000		
				M_w 37500		M_z 53300

$\beta = 0,8$

5) IV/3/1 in Amylacetat, 0,137 g in 100 ml, 6000 Umdrehungen per Minute, $t = 20^\circ C$, Meniskus 5,60 cm und Zellboden 6,05 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
5,60	7	8,7	3,5	8500	1,404	142900
5,65	10	8,9	5,3	12500	1,487	165600
5,70	15	9,2	8,0	18000	1,454	154900
5,75	22	9,7	11,7	25000	1,307	109800
5,80	29	10,4	15,4	30200	1,230	84200
5,85	36	11,3	19,1	34300	1,267	95400
5,90	46	12,4	24,4	39600	1,336	115800
5,95	62	13,8	32,9	47400	1,312	107600
6,00	82	15,7	43,4	54500	1,270	93900
6,05	105	18,2	55,7	60000		
				M_w 36200		M_z 107500

$\beta = 1,5$

6) IV/3/1 in Amylacetat, 7200 Umdrehungen per Minute, sonst alles wie im vorigen Beispiel.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
5,60	19	7,1	10,1	20700	1,058	16300
5,65	21	7,6	11,1	21000	1,133	35700
5,70	24	8,2	12,7	22100	1,239	60800
5,75	30	8,9	15,9	25200	1,256	64100
5,80	38	9,8	20,1	28700	1,300	73100
5,85	50	11,0	26,5	33600	1,388	90600
5,90	70	12,6	37,1	40700	1,332	78600
5,95	94	14,7	49,8	46200	1,298	70900
6,00	123	17,6	65,2	50100	1,274	65300
6,05	158	21,3	83,7	52700		
				M_w 38400		M_z 68200

$\beta = 1,1$

7) IV/3/3 in Aceton, 0,250 g in 100 ml Lösungsmittel. Spez. Vol. der gelösten Substanz = 0,51. Dichte des Acetons = 0,792. Temperatur, bei der sich das Gleichgewicht einstellte = 20° C. $dn/dc = 108,0 \times 10^{-5}$. Umdrehungszahl des Rotors = 6000 per Minute. Meniskus = 4,83 und Zellboden 5,25 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
4,85	32	22,8	28,5	26700	1,083	24300
4,90	35	24,3	31,2	27100	1,046	19000
4,95	37	25,9	33,0	26600	1,097	38600
5,00	41	27,6	36,6	27400	1,087	34400
5,05	45	29,6	40,1	27900	1,100	39000
5,10	50	31,7	44,6	28700	1,129	49100
5,15	57	34,1	50,8	30000	1,112	42500
5,20	64	36,7	56,2	30500	1,114	42900
5,25	72	39,7	61,7	30700		
				M_w 28700		M_z 38000
				$\beta = 0,8$		

8) IV/3/3 in Amylacetat, 0,300 g in 100 ml, $dn/dc = 85,6 \times 10^{-5}$, $V = 0,55$, $\rho = 0,873$, $t = 20^\circ$ C, 6000 Umdrehungen per Minute. Meniskus 5,57 cm und Zellboden 6,05 cm von der Rotationsachse entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
5,60	30	20,3	26,8	27900	1,123	48900
5,65	34	21,8	30,4	29300	1,079	31700
5,70	37	23,4	33,1	29400	1,098	38700
5,75	41	25,1	36,7	31000	1,088	34600
5,80	45	27,0	40,2	30400	1,102	39500
5,85	50	29,2	44,7	31000	1,091	35100
5,90	55	31,5	49,2	31300	1,100	38100
5,95	61	34,2	54,5	31700	1,089	33800
6,00	67	37,2	59,9	31800	1,095	35800
6,05	74	40,4	66,2	32100		
				M_w 30800		M_z 37100
				$\beta = 0,6$		

9) IV/3/3 in Amylacetat, 0,207 g in 100 ml, 7200 Umdrehungen per Minute. Meniskus 4,79 cm und Zellboden 5,25 cm von der Rotationsachse entfernt. Die andern Daten wie im vorigen Beispiel.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
4,80	28	12,4	14,1	19500	1,178	55900
4,85	34	13,2	17,7	22800	1,165	51500
4,90	40	14,2	20,9	24800	1,163	50400
4,95	47	15,3	24,5	26600	1,159	48800
5,00	55	16,6	28,7	28400	1,116	35900
5,05	62	18,2	32,4	29100	1,118	36200
5,10	70	19,9	36,5	29600	1,118	35800
5,15	79	21,8	41,2	30100	1,103	31200
5,20	88	24,0	45,9	30200	1,103	30900
5,25	98	26,4	51,2	30400		
				M_w 29500		M_z 39100
				$\beta = 0,8$		

10) IV/5 in Amylacetat, 0,140 g in 100 ml, $dn/dc = 85,2 \times 10^{-5}$, $t = 20^\circ \text{C}$, 10000 Umdrehungen per Minute, Meniskus 5,56 cm und Zellboden 6,05 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
5,60	12	7,4	9,5	9500	1,404	68600
5,65	17	7,9	12,7	11800	1,283	50000
5,70	22	8,6	15,9	13400	1,262	46200
5,75	28	9,5	20,1	15200	1,204	36600
5,80	34	10,7	24,9	16700	1,225	39600
5,85	42	12,0	30,7	18100	1,180	32100
5,90	50	13,8	38,2	19500	1,230	39800
5,95	62	15,9	48,2	21000	1,232	39700
6,00	77	18,6	59,9	22200	1,211	36100
6,05	94	22,0	76,3	23700		
				M_w 18600		M_z 39900

$\beta = 1,2$

11) IV/5 in Amylacetat, 12000 Umdrehungen per Minute, sonst alles wie in Beispiel 10).

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
5,60	7	6,6	9,0	7200	1,399	33700
5,65	24	7,2	12,7	9400	1,363	32900
5,70	33	7,9	17,5	11500	1,321	31600
5,75	44	9,0	23,3	13300	1,330	31500
5,80	59	10,3	31,3	15500	1,294	30400
5,85	77	12,1	40,8	17100	1,315	30600
5,90	102	14,5	54,1	18800	1,351	31200
5,95	139	17,7	73,7	20800	1,270	29100
6,00	178	21,9	94,3	21400	1,298	29500
6,05	233	27,3	123,5	22200		
				M_w 17900		M_z 30400

$\beta = 1,0$

12) IV/6 in Amylacetat, 0,473 g in 100 ml, $dn/dc = 85,2 \times 10^{-5}$, $t = 20^\circ \text{C}$, 12000 Umdrehungen per Minute. Meniskus 4,77 cm und Zellboden 5,25 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
4,80	78	33,3	48,7	9400	1,098	9000
4,85	86	35,9	54,0	9600	1,093	11300
4,90	95	38,7	59,7	9700	1,094	11300
4,95	105	41,8	66,0	9900	1,084	10000
5,00	115	45,3	72,2	9900	1,080	9500
5,05	126	49,1	78,8	9800	1,081	9500
5,10	137	53,2	86,1	9800	1,070	8200
5,15	148	57,7	93,0	9700	1,064	7400
5,20	159	62,5	99,9	9500	1,065	7500
5,25	171	67,7	107,4	9300		
				M_w 9600		M_z 9200

13) IV/6 in Amylacetat, 0,237 g in 100 ml, sonst wie im vorigen Beispiel. Meniskus 5,47 und Zellboden 6,05 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
5,50	41	14,3	25,6	10100	1,052	5700
5,55	43	15,6	27,2	9700	1,060	6500
5,60	46	17,0	29,1	9500	1,077	8200
5,65	50	18,5	31,6	9300	1,090	9400
5,70	55	20,2	34,8	9300	1,099	10200
5,75	61	22,0	38,6	9400	1,121	12200
5,80	69	24,1	43,6	9600	1,135	13400
5,85	79	26,4	50,0	10000	1,130	12900
5,90	90	29,1	56,9	10200	1,113	11200
5,95	101	32,1	63,9	10300	1,109	10700
6,00	113	35,5	71,5	10400	1,115	11200
6,05	127	39,3	80,3	10400		11200
				M_w 10000		M_z 10400
				$\beta = 0,3$		

14) III/6 in Amylacetat, 0,290 g in 100 ml, $dn/dc = 85,8 \times 10^{-5}$, 5400 Umdrehungen per Minute. Meniskus 4,81 und Zellboden 5,25 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
4,85	35	20,6	22,2	32400	1,219	118300
4,90	43	21,8	27,3	37200	1,223	119000
4,95	53	23,4	33,7	42400	1,235	123600
5,00	66	25,3	42,1	48500	1,270	138500
5,05	84	27,7	54,0	56200	1,332	164500
5,10	113	30,9	72,6	67100	1,350	170500
5,15	154	35,2	98,9	79400	1,299	147800
5,20	202	40,9	129,8	88900	1,633	273400
5,25	303	49,5	213,9	119800		
				M_w 65400		M_z 182000
				$\beta = 1,4$		

15) III/6 in Amylacetat, 7200 Touren per Minute, sonst alles gleich wie im vorhergehenden Experiment.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
4,85	40	18,4	28,3	26400	1,192	59900
4,90	44	20,0	34,0	28800	1,214	65500
4,95	53	21,9	41,8	32100	1,264	78300
5,00	65	24,3	53,3	36500	1,264	77500
5,05	83	27,3	68,1	41100	1,355	99500
5,10	106	31,3	93,1	48500	1,332	93000
5,15	145	36,8	125,3	55000	1,285	80600
5,20	195	44,0	162,5	59000	1,625	154500
5,25	253	54,7	266,6	77200		
				M_w 47000		M_z 102000
				$\beta = 1,2$		

16) I/7 in Amylacetat, 0,160 g in 100 ml, $dn/dc = 83,9 \times 10^{-5}$, $V = 0,55$, $\rho = 0,873$, 6000 Umdrehungen per Minute, $t = 20^\circ$ C. Meniskus 5,55 cm und Zellboden 6,05 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
5,55	22	9,1	11,7	27500	1,071	29100
5,60	24	9,7	12,7	27800	1,115	45800
5,65	27	10,4	14,3	29000	1,139	54300
5,70	31	11,1	16,4	30700	1,119	46500
5,75	35	12,0	18,6	31900	1,105	40900
5,80	39	13,0	20,7	32600	1,093	36200
5,85	43	14,1	22,8	32800	1,130	49300
5,90	49	15,3	26,0	34100	1,113	49900
5,95	56	16,6	29,5	35400	1,151	55700
6,00	65	18,2	34,5	37500	1,144	52900
6,05	75	20,0	39,8	38900		
				M_w 33300	$\beta = 0,9$	M_z 47600

17) I/7 in Amylacetat, 7200 Umdrehungen per Minute, sonst alles wie im vorigen Beispiel.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
5,55	20	8,4	10,6	18700	1,189	51100
5,60	24	9,0	12,7	20800	1,156	42400
5,65	28	9,8	14,8	22100	1,168	45000
5,70	33	10,5	17,5	24100	1,141	37900
5,75	38	11,4	20,1	25200	1,174	45700
5,80	45	12,6	23,9	26900	1,167	43600
5,85	53	14,0	28,1	28100	1,179	46100
5,90	63	15,6	33,4	29900	1,180	46000
5,95	75	17,4	39,8	31600	1,190	47900
6,00	90	19,6	47,7	33400	1,212	52500
6,05	110	22,2	58,3	35700		
				M_w 28600	$\beta = 1,0$	M_z 46700

18) I/7 in Amylacetat, 0,151 g in 100 ml, 7200 Umdrehungen per Minute. Meniskus 5,63 und Zellboden 6,05 cm vom Rotationszentrum entfernt. Sonst wie oben.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 x_1 / z_1 x_2$	M_{zx}
5,65	21	9,0	11,1	18100	1,181	48500
5,70	25	9,6	13,3	20100	1,189	50000
5,75	30	10,3	15,9	22200	1,190	49800
5,80	36	11,2	19,1	24300	1,184	47900
5,85	43	12,2	22,8	26300	1,176	45600
5,90	51	13,5	27,0	28100	1,225	56800
5,95	63	15,0	33,4	30900	1,196	49500
6,00	76	16,8	40,3	33000	1,175	44300
6,05	90	19,0	47,7	34200		
				M_w 27700	$\beta = 1,1$	M_z 48800

19) I/6 in Methylalkohol, 0,133 g in 100 ml, $dn/dc = 130 \times 10^{-5}$, $V = 0,54$, $\rho = 0,793$, 4800 Umdrehungen per Minute, $t = 20^\circ$ C. Meniskus 4,79 und Zellboden 5,25 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}
4,80	35	7,8	14,4	64800
4,85	42	8,6	17,3	69900
4,90	51	9,6	21,0	75300
4,95	60	10,7	24,7	78600
5,00	69	12,1	28,4	79100
5,05	78	13,6	32,2	79000
5,10	88	15,3	36,1	78000
5,15	97	17,2	40,0	76100
5,20	107	19,3	44,1	74100
5,25	118	21,6	48,7	72400
				M_w 75600

20) I/6 in Methylalkohol, 0,067 g in 100 ml, 4800 Umdrehungen per Minute, übrige Daten wie im vorigen Beispiel. Meniskus 5,48 und Zellboden 6,05 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}	$z_2 X_1 / z_1 X_2$	M_{zx}
5,50	21	3,0	8,7	88900		
5,55	22	3,4	9,1	81300	1,038	22800
5,60	25	3,9	10,1	78000	1,104	59800
5,65	28	4,4	11,6	78700	1,133	74900
5,70	32	5,1	13,2	76600	1,133	74200
5,75	37	5,8	15,3	77300	1,146	80300
5,80	44	6,6	18,0	79300	1,166	89700
5,85	51	7,6	21,1	80000	1,162	86900
5,90	60	8,7	24,8	81500	1,166	88200
5,95	70	10,1	29,0	81400	1,157	83000
6,00	81	11,6	33,3	80700	1,140	73900
6,05	93	13,4	38,5	80100	1,146	76300
				M_w 80200		M_z 76300

21) I/6 in Methylalkohol, 0,140 g in 100 ml. Meniskus 4,81 und Zellboden 5,25 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}
4,85	52	6,4	21,5	73200
4,90	65	7,6	26,9	76400
4,95	81	9,1	33,5	78600
5,00	101	11,0	41,5	79800
5,05	125	13,3	51,7	81400
5,10	155	16,2	64,1	82000
5,15	189	19,8	78,1	81000
5,20	225	24,1	93,0	78500
5,25	262	29,7	108,3	73400
				M_w 76700

22) I/6 in Aceton, 0,155 g in 100 ml, $dn/dc = 118 \times 10^{-5}$, 6000 Umdrehungen per Minute. Meniskus 4,70 cm und Zellboden 5,25 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}
4,70	24	6,1	21,3	79800
4,75	26	7,3	23,1	72000
4,80	32	8,7	28,4	73300
4,85	39	10,3	34,6	74900
4,90	47	12,2	41,7	75300
4,95	56	14,5	49,7	74800
5,00	66	17,2	58,6	73500
5,05	79	20,4	70,2	73500
5,10	94	24,2	83,5	72800
5,15	111	28,8	98,6	71700
5,20	121	33,9	107,4	65600
5,25	126	39,4	111,9	58300
				M_w (69700)

23) I/6 in Amylacetat, 0,150 g in 100 ml, $dn/dc = 85,4 \times 10^{-5}$, 6000 Umdrehungen per Minute. Meniskus 4,77 cm und Zellboden 5,25 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}
4,80	17	6,4	15,1	57900
4,85	23	7,3	20,4	68000
4,90	30	8,5	26,6	75700
4,95	37	10,0	32,9	78900
5,00	43	11,8	38,2	76900
5,05	49	13,8	43,5	73900
5,10	57	16,2	50,6	72700
5,15	65	18,9	57,6	70200
5,20	72	21,9	63,9	66500
5,25	77	25,2	68,4	61200
				M_w (69500)

24) I/6 in Aceton, 0,310 g in 100 ml, 6000 Umdrehungen per Minute. Meniskus 5,53 cm und Zellboden 6,05 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}
5,55	46	15,8	41,1	50600
5,60	59	18,1	52,7	55800
5,65	75	21,1	67,1	60500
5,70	90	24,8	80,5	61000
5,75	105	29,2	94,9	60800
5,80	120	34,2	107,3	58400
5,85	137	39,9	122,5	56500
5,90	152	46,9	135,5	52800
5,95	167	54,5	149,3	49500
6,00	181	62,3	161,8	46200
6,05	194	70,6	171,4	43200
				M_w (52100)

25) I/6 in Amylacetat, 0,300 g in 100 ml, 6000 Umdrehungen per Minute. Meniskus 5,59 cm und Zellboden 6,05 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}
5,60	40	13,1	35,8	57600
5,65	47	15,1	42,0	58400
5,70	54	17,4	48,3	57800
5,75	62	19,9	55,4	57200
5,80	71	22,9	63,5	56600
5,85	80	26,3	71,5	55100
5,90	89	30,0	79,0	52800
5,95	96	34,1	85,8	50000
6,00	103	38,6	92,1	47100
6,05	111	43,4	99,0	44800
				M_w (52100)

26) I/6 in Aceton, 0,500 g in 100 ml, 6000 Umdrehungen per Minute. Meniskus 4,69 cm und Zellboden 5,20 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}
4,70	59	36,0	52,6	33500
4,75	75	39,0	66,9	38900
4,80	89	42,7	79,4	41800
4,85	101	46,9	90,1	42700
4,90	113	51,7	108,0	42500
4,95	124	57,0	110,6	42300
5,00	134	62,7	119,5	41100
5,05	145	68,9	129,3	40100
5,10	155	75,6	138,3	38700
5,15	164	82,7	146,3	37000
5,20	174	90,3	155,2	35600
				M_w (39300)

27) I/6 in Aceton, 1,000 g in 100 ml, 6000 Umdrehungen per Minute. Meniskus 5,57 cm und Zellboden 6,05 cm vom Rotationszentrum entfernt.

x	z	$n - n_0 \times 10^5$	$dn/dx \times 10^5$	M_{wx}
5,60	163	82,4	146,0	34100
5,65	168	89,8	105,5	32000
5,70	175	97,5	156,8	30400
5,75	185	105,5	165,8	29500
5,80	194	114,0	173,8	28300
5,85	202	122,9	181,0	27100
5,90	209	132,1	187,3	25900
5,95	216	141,6	193,5	24800
6,00	222	151,4	198,9	23600
6,05	226	161,5	202,5	22400
				M_w (27100)

Diskussion der Resultate.

Tabelle 2 gibt eine Zusammenfassung der Resultate von den Experimenten mit IV/3/3.

Tabelle 2.

Lösungs- mittel	Konzen- tration	Touren/min	M _w	M _z
Aceton . .	0,250	6000	28700	38000
Amylacetat	0,300	6000	30800	37100
Amylacetat	0,207	7200	29500	39100

Man kann feststellen, dass die Änderung der Rotationsgeschwindigkeit das Resultat nicht beeinflusst. Auch die Lösungsmittelvariation ändert nichts am Ergebnis. Hält man sich ferner innerhalb des Konzentrationsbereichs, wo keine Störungen durch anormales osmotisches Verhalten auftreten, so sind die Molekulargewichtswerte von der Lösungskonzentration unabhängig. Würde man aber zu Konzentrationen von ca. 0,7% übergehen, so fände man auch hier Abweichungen, wie sie die Beispiele für I/6 zeigen. Wir dürfen also behaupten, dass innerhalb des gemessenen Konzentrationsgebietes die idealen Lösungsgesetze gelten. Die Nitrocellulosemolekeln sind normal gelöst, Aggregationen oder Mizellbildungen kommen in diesen verdünnten Lösungen nicht vor. Dasselbe gilt, wenn wir nur M_w betrachten, auch für die andern Substanzen, mit Ausnahme von III/6 und I/6. In M_z zeigen sich auch bei IV/3/1 und IV/5 Unregelmässigkeiten. Für diese Substanzen, wenigstens IV/3/1, gilt wahrscheinlich das gleiche wie für III/6.

Untersucht man III/6 in der Sedimentationsgeschwindigkeits-Ultrazentrifuge¹⁾, so zeigt sich, dass in dieser Substanz mehrere Komponenten vorhanden sind. Man hat also in der Molekulargrößen-Verteilungskurve nicht nur ein Maximum. Bei Gleichgewichtsbestimmungen kann nun in einem solchen Fall die höhermolekulare Komponente, besonders bei relativ hohen Rotationsgeschwindigkeiten fast vollständig an den Boden zentrifugiert werden. Sie wird in diesem Falle bei der photographischen Registrierung nur teilweise erfasst. Da man ausserdem immer gezwungen ist, im z,x-Diagramm das Kurvenstück gegen den Boden hin zu extrapolieren, so kann sich ein Fehler dadurch einschleichen, wenn man die Kurve nicht genügend nach grossen z-Werten abbeugt. Dies bedingt, dass die letzten M_{z,x}-Werte zu klein werden. Dadurch kann dann auch M_z bei der höheren Geschwindigkeit kleiner werden als bei der niedrigeren. Handelt es sich nur um einen kleinen Fehler, so wirkt das wiederum auf M_w viel weniger ein. Verschwindet dagegen, wie es offenbar bei III/6

¹⁾ Wird später publiziert.

der Fall ist, ein Teil der Substanz durch Auszentrifugieren, so wird auch M_w betroffen. Zur Berechnung der Konzentrationsverteilung in der Zelle, wie es zur Berechnung von M_{wx} nötig ist, muss man vom Wert der Anfangskonzentration der Lösung ausgehen¹⁾. Ist aber ein Teil der Substanz auszentrifugiert, so kommt bei Verwendung des Wertes für die Anfangskonzentration das ganze Konzentrationsdiagramm auf ein falsches Niveau und die c_i -Werte, die man in die Gleichung (7) einsetzt, werden zu gross, folglich M_w zu klein. Im Fall von III/6 sind also die bei der niedrigeren Geschwindigkeit erhaltenen Werte zuverlässiger. Da in einem solchen Fall die angegebene Verteilungsfunktion von *Lansing* und *Kraemer* nicht mehr erfüllt ist, kommt dem berechneten β keine reelle Bedeutung zu. Der Wert wurde gleichwohl berechnet, da sich einige interessante Konsequenzen bei der weiteren Auswertung der Resultate ergeben.

Dieses überraschende Ergebnis, dass in sorgfältig fraktionierten Substanzen dennoch in begrenztem Mass Molekulargewichtsverteilungen um mehrere Maxima vorkommen können, ist von grosser Bedeutung. Eine Viskositätsmessung gibt über die Verteilung gar keine Aufschlüsse. Der resultierende Viskositätswert stellt das Gewichtsmittel über alle Teilchengrössen dar. Bei Polydispersitätsberechnungen, wie sie *G. V. Schulz*²⁾ aus den Viskositätsmessungen an Fraktionen mit von ihm als übereinstimmend angenommener Art der Verteilungsfunktion ausführt, kann man Irrtümer begehen. Von den hier untersuchten Substanzen haben zwei, eventuell drei eine von den andern sicher deutlich verschiedene Partikelgrössen-Verteilungsfunktion. Da die Fraktionierung *Fivian's* sicher mit der grössten Sorgfalt ausgeführt wurde, so muss man ganz allgemein mit dem Vorkommen verschiedener Verteilungsfunktionen rechnen, und aus Berechnungen, wie sie *G. V. Schulz* ausführt, dürfen keine allzu weitgehenden Schlüsse gezogen werden, wenn man nicht die Möglichkeit hat, die Partikelgrössen-Verteilungsfunktion unabhängig zu bestimmen.

In Tabelle 3 sind die Resultate zusammengestellt. Die Substanzen sind nach den Ausgangsprodukten geordnet. In den drei ersten Kolonnen sind M_w , M_z und β angegeben. In der nächsten Kolonne folgen die viskosimetrischen Molekulargewichte, die *Fivian* nach *Staudinger* berechnete. In der letzten Kolonne endlich findet man die aus M_w und M_z nach *Lansing* und *Kraemer* berechneten M_n . Die Werte, wo diese Verteilungsfunktion sicher nicht vorliegt, sind eingeklammert. Bei I/6 fehlt M_z und β , aus später zu erörternden Gründen. Betrachtet man zuerst IV/3/1, IV/3/3, IV/5 und IV/6, so sieht man, wie die M_w von IV/3/1 nach IV/6 hin abnehmen, ebenfalls nimmt β von IV/3/1 nach IV/3/3 und von IV/5 nach IV/6 hin ab, wie es der Erwartung entspricht. Allerdings kommt ja dem β -Wert

¹⁾ U.Z., S. 280 u. ff.

²⁾ *G. V. Schulz*, Z. physikal. Ch. [B] **47**, 155 (1940).

von IV/3/1 keine reelle Bedeutung zu, aus den vorhin erwähnten Gründen. Untereinander sind die beiden Substanzpaare IV/3/1 und IV/3/3 einerseits und IV/5 und IV/6 andererseits, nicht direkt vergleichbar, wie man sich anhand des Fraktionierschemas bei *Fivian* leicht überzeugen kann.

Tabelle 3.

Substanz	M_w	M_z	β	M_{visc}	M_n
I/6 ¹⁾ . . .	80200			50000	
I/7 ²⁾ . . .	29900	47700	1,0	21300	18700
III/6 ³⁾ . .	65400	182000	1,4	37500	(23500)
IV unfr. ²⁾ .	20700	31100	0,9	15000	13800
IV/3/1 ³⁾ .	37200	94800	1,4	27000	(14600)
IV/3/3 ²⁾ .	29700	38100	0,7	22500	23300
IV/5 ²⁾ . .	18300	35200	1,1	11600	10000
IV/6 ⁴⁾ . .	10000	10400	0,3	4600	9600

Auch zwischen IV unfraktioniert und den anderen eben genannten Fraktionen fehlt uns die Möglichkeit des direkten Vergleichs, da wir a priori nichts über das Verhältnis der Polydispersitäten von Stammsubstanz und den ersten Fraktionen aussagen können. Dagegen ist vor auszusehen, dass in einer Reihe von Fraktionen, wie die von IV/1 bis IV/6, die Polydispersität mit sinkendem Molekulargewicht abnimmt. Wie schon S. 380 gesagt, ist die Substanz IV unfraktioniert nach den Angaben von *Fivian* neu hergestellt worden, aber trotz identischer Viskosität besteht natürlich kein Beweis für die Übereinstimmung der Polydispersität mit *Fivian's* ursprünglicher Substanz.

Interessant ist die teilweise recht gute Übereinstimmung von M_{visc} und M_n . Nach dem auf S. 373 Ausgeführten stellt der Zahlenwert von M_{visc} , wenn K_m nach *Staudinger* durch Vergleich mit osmotischen Molekulargewichten bestimmt ist, ebenfalls ein Zahlenmittel dar. Für die Substanzen, wo wahrscheinlich eine Verteilung der Molekulargrößen um ein Maximum vorliegt, I/7, IV unfrakt., IV/3/3, ist die Übereinstimmung gut, ebenfalls für IV/5, obschon dort Zweifel am Vorliegen einer Verteilung mit nur einem Maximum bestehen. In diesen Fällen dürfte also eine Partikelverteilungsfunktion vorkommen, die von der von *Lansing* und *Kraemer* nicht stark abweicht. Dagegen stimmen M_n und M_{visc} bei III/6 und IV/3/1 gar nicht überein, wo wir zum vorneherein wissen, dass die genannte Verteilungsfunktion nicht vorkommt. Auch bei IV/6 weichen die beiden Werte stark vonein-

1) Beispiel Nr. 20. 2) Mittel der Werte aus sämtlichen Experimenten.

3) Mittel aus den Experimenten bei der kleineren Geschwindigkeit.

4) Beispiel Nr. 13.

ander ab. Was hier als Ursache der Diskrepanz anzusehen ist, bleibt vorläufig unklar. Eine Viskositätsmessung zur Kontrolle von *Fivian's* Resultat stimmte aber mit diesem überein. Dem Unterschied von M_{visc} und M_n entspräche ein β von über 1, was aber vollkommen ausgeschlossen ist, denn auch die $M_{w,x}$ -Werte über die Zelle variieren ja nur schwach, was auch als Zeichen fast vollkommener Monodispersität angesehen werden kann.

Fig. 3 gibt dann den Zusammenhang von η_{sp}/c und M_w . Wir sehen, dass es sich um eine gekrümmte Kurve handelt und nicht eine

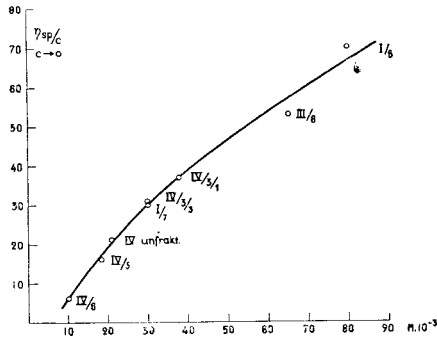


Fig. 3.

Die Viskositätszahlen als Funktion der mit der Ultrazentrifuge bestimmten M_w .

Gerade, wie es das *Staudinger'sche* Gesetz verlangt. Würde man die Kurve gleichförmig gekrümmt gegen kleinere Molekulargewichte hin fortsetzen, so ginge sie nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems. Es ist also anzunehmen, dass bei kleinen Molekulargewichten die Kurve einen andern Krümmungssinn erhält und die für langgestreckte Molekeln geltenden Gesetze in solche für niedermolekulare runde, oder doch nahezu runde Molekeln übergehen. Die Krümmung der Kurve in Fig. 3 ist relativ schwach, so dass man verschiedene Teile der Kurve durch Geraden ersetzen könnte, entsprechend verschiedenen Intervallen der Molekelgrößen. Dann nähmen aber die K_m im *Staudinger'schen* Gesetz mit steigendem Molekulargewicht ab, wie es übrigens aus den Daten der *Staudinger'schen* Schule selbst hervorgeht, ein Umstand, auf den schon *K. H. Meyer* hingewiesen hat¹⁾. Die Figur zeigt doch, dass das *Staudinger'sche* Gesetz im Falle dieser Serie von Nitrocellulosen wenigstens zur Überschlagsrechnung wertvoll sein kann. Ob aber die Krümmung der Kurve nach sehr grossen Molekulargewichten hin im gleichen Sinn verläuft, lässt sich aus diesen Experimenten leider nicht mit Sicherheit sagen.

An Hand der Resultate, die bei den Versuchen mit I/6 bei verschiedenen Konzentrationen und in verschiedenen Lösungsmitteln er-

¹⁾ *K. H. Meyer*, Koll. Z. 95, 70 (1941).

halten wurden, soll noch in Kürze auf die Unregelmässigkeiten eingegangen werden, die die Gleichgewichtseinstellung bei zu grossen Konzentrationen an gelöster Substanz beeinflussen. Alle Gleichgewichtsmolekulargewichte sind ja unter der Voraussetzung berechnet, dass die Konzentration in der Zelle mit dem Abstand von der Achse entsprechend den idealen Lösungsgesetzen variiere. Bei Substanzen mit Fadenmolekeln ist dies nur in einem sehr beschränkten Konzentrationsbereich der Fall und dieser Bereich wird mit steigendem Molekulargewicht kleiner und kleiner. An den Resultaten erkennt man sofort, ob die Konzentration richtig gewählt war. Im Bereich, wo die idealen Lösungsgesetze gelten, nehmen die Molekulargewichte einer polydispersen Substanz, deren Dichte grösser als die des Lösungsmittels ist, mit steigendem Abstand von der Rotationsachse zu. Sobald man aber mit der Konzentration über dieses Gebiet hinausgeht, gehen die Molekulargewichte durch ein Maximum und nehmen gegen den Zellboden hin wieder ab, wie dies schon von *Signer* und *Gross* 1934¹⁾ an den Polystyrolen beobachtet wurde. Es müssen also von einer gewissen Konzentration an Kräfte wirksam sein, die der Gleichgewichtseinstellung entgegenarbeiten.

Diese eben skizzierten Verhältnisse lassen sich an den mit I/6 bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführten Gleichgewichten beobachten. Wie man am Gang der M_{wx} -Werte erkennen kann, muss man bis zu einer Konzentration von unter 0,1 g in 100 ml Lösungsmittel heruntergehen, um eine normale Verteilung zu erhalten. In Beispiel (20), bei einer Konzentration von 0,067 g per 100 ml, scheinen wir in das Gebiet gekommen zu sein, wo die Gasgesetze zu gelten anfangen. Bei so kleinen Konzentrationen kommt man aber an die Grenze der Messbarkeit mit der Ultrazentrifuge. Die Unsicherheit besonders bei der Bestimmung von M_z ist gross und es ist deshalb nicht verwunderlich, dass M_z hier ein theoretisch unmögliches Resultat liefert. Aus diesem Grund ist auch eine Angabe über die Polydispersität dieser Fraktion nicht möglich. Bei allen höheren Konzentrationen laufen die M_{wx} -Werte durch ein Maximum mit Ausnahme von der höchsten Konzentration. Man sieht, dass sich das Maximum immer mehr gegen den Meniskus hin verschiebt und die berechneten Mittelwerte kleiner und kleiner werden. Man trifft ferner in den verschiedenen Lösungsmitteln qualitativ auf die gleichen Erscheinungen. Es kann sich also nicht um einen durch das Lösungsmittel bedingten Effekt handeln. Bei der grössten Konzentration schliesslich findet man einen vollkommen verkehrten Gang der M_{wx} . Die grössten Werte liegen am Meniskus und sie nehmen dann gegen den Boden hin ab.

Ähnlich wie seinerzeit *Signer* und *Gross* für die Polystyrole den Raum berechneten, der ihren Ergebnissen zufolge jeder einzelnen

¹⁾ *R. Signer* und *H. Gross*, *Helv.* **17**, 335 (1934).

Molekel zur Verfügung stehen muss, damit noch die Gasgesetze gelten, kann man auch für die Nitrocellulosen eine solche Überschlagsrechnung machen. Man findet dann, dass bei der kleinsten Konzentration jedem Partikel rund $2 \times 10^8 \text{ \AA}^3$ zur Verfügung stehen. Bei einem Polymerisationsgrad von rund 320 entspricht dem eine ungefähre maximale Länge von 1600 Å, wenn die Molekel vollständig gestreckt wäre und der Raum einer Potenz, die zwischen dem Quadrat und dem Kubus dieses Wertes liegt, ungefähr 2,6. Diese Zahl hat keine physikalische Bedeutung und es dürfen keine Rückschlüsse auf die Molekelform daraus gezogen werden. Sie kann aber doch eine ungefähre Vorstellung geben, bis zu welchen Konzentrationen hinunter man bei der Bestimmung von Gleichgewichten bei verschiedenen Substanzen gehen muss, um in das Gebiet zu kommen, wo die idealen Lösungsgesetze gültig sind. Für IV/3/3 berechnet man so z. B., dass die Grenzkonzentration bei etwa 0,8 g per 100 ml liegt, was mit der Erfahrung übereinstimmt. Es ist natürlich nicht möglich, etwas über die Gültigkeit dieser Regel bei sehr grossen Molekulargewichten auszusagen.

Das Absinken der Gewichtsmittelwerte mit steigender Konzentration der gelösten Substanz gleicht den Verhältnissen, die man bei den Messungen des osmotischen Drucks von Hochpolymeren, und besonders Fadenmolekeln antrifft. Auch dort werden die aus den experimentell gefundenen Drucken berechneten Molekulargewichte mit steigender Konzentration kleiner. Es zeigte sich dort aber, dass die gegen die Konzentration Null hin extrapolierten reduzierten osmotischen Drucke p/c für eine Konzentrationsserie für alle normalen Lösungsmittel einen identischen Grenzwert liefern¹⁾. Aus diesem Grenzwert wird dann das Molekulargewicht berechnet. Da in vielen Fällen p/c als Funktion c eine Gerade ergibt, so wird die Extrapolation auf diese Weise besonders leicht und dieses Verfahren zur Berechnung der osmotischen Molekulargewichte von Fadenmolekeln benützt. Einem solchen Verhalten des osmotischen Drucks in Abhängigkeit von der Konzentration entspricht eine Gleichung von der Form

$$p = k'c + k''c^2 \quad (9)$$

Das erste Glied auf der rechten Seite, das sogenannte *Van t'Hoff*-sche Glied, gibt den Betrag des osmotischen Drucks, wie er den Gasgesetzen entspricht. Das zweite Glied gibt einen Zusatzdruck, der bei den niedermolekularen Substanzen in kleinen Konzentrationen sich nicht geltend macht. Diese Gleichung in allgemeiner Form wurde von *Wo. Ostwald* vorgeschlagen und von *Haller* theoretisch zu deuten versucht²⁾. Von *Freundlich* und *Posnjak* wurde ebenfalls eine Glei-

¹⁾ *A. Dobry*, J. chim. phys. **32**, 46 (1935); Koll. Z. **81**, 190 (1937).

²⁾ *Wo. Ostwald*, Z. physikal. Ch. [A] **159**, 375 (1932) (Zusammenfassung).

chung dieser Form für die Quellung von Gelen vorgeschlagen¹⁾. Von andern Voraussetzungen als *Haller* ausgehend, versuchte auch *Schulz* die Gleichung theoretisch zu untermauern²⁾. Diese Erscheinungen des osmotischen Drucks wurden von andern Autoren auf Grund molekularstatistischer Überlegungen ebenfalls auf ganz andere Weise zu erklären gesucht³⁾.

Man kann nun aus der an I/6 ausgeführten Konzentrationsserie die den gefundenen M_w entsprechenden osmotischen Drucke berechnen. Die Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung über die entsprechenden Daten.

Tabelle 4.

c g/1000 ml	M_w	p in Atm. $\times 10^4$	p/c in Atm. $\times 10^4$	Lösungsmittel
0,665	80200	1,995	2,999	Methylalkohol
1,33	75600	4,232	3,182	„
1,40	76700	4,391	3,136	„
1,50	69500	5,192	3,461	Amylacetat
1,55	69700	5,350	3,451	Aceton
3,00	52100	13,85	4,617	Amylacetat
3,10	52100	14,31	4,617	Aceton
5,00	39300	30,61	6,121	„
10,00	27100	88,76	8,876	„

Die Figur 4 stellt p/c als Funktion von c dar. Man sieht, dass sich die Punkte ebenfalls hier in einem gewissen Konzentrationsbereich auf einer Geraden befinden. Für die verschiedenen Lösungsmittel lassen sich keine mit Sicherheit feststellbaren Unterschiede

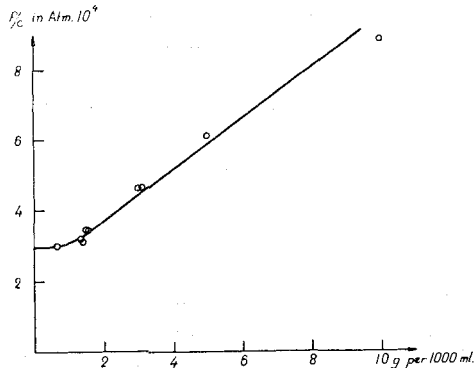


Fig. 4.
p/c als Funktion von c für I/6.

¹⁾ *H. Freundlich* und *E. Posnjak*, Koll.-chem. Beih. **3**, 442 (1912).

²⁾ *G. V. Schulz*, Z. physikal. Ch. **176**, 317 (1936).

³⁾ *K. H. Meyer*, Z. physikal. Ch. [B] **44**, 383 (1939); *R. E. Powell*, *R. C. Clark* und *H. Eyring*, J. chem. Physics **9**, 268 (1941).

wahrnehmen. Zwar liegen die den Amylacetatlösungen entsprechenden Punkte etwas höher, doch kann nicht bestimmt gesagt werden, sie liegen auf einer besonderen Kurve. Auch bei den osmotischen Messungen sind aber in diesem Konzentrationsgebiet die den verschiedenen Lösungsmitteln entsprechenden Unterschiede noch sehr gering. Man sieht jedoch, dass die Kurve gegen die kleinsten Konzentrationen hin abbiegt und in eine zur Abszisse parallele Gerade übergeht. Man kann hier den Vorwurf machen, es handle sich nur um einen einzigen Punkt, der in diesem Gebiet liege und die Richtungsänderung der Kurve sei dadurch recht wenig gestützt. Dagegen muss bemerkt werden, dass bei den andern Substanzen, z. B. IV/3/3, mit Sicherheit bei kleinen Konzentrationen ein Gebiet existiert, wo die Molekulargewichte und nach unserer Darstellung die entsprechenden p/c -Werte konzentrationsunabhängig sind. Ferner haben wir bei I/6 selbst in dem normalen Gang der M_{wx} -Werte in Beispiel 20 eine weitere Stütze, dass wir ins Gebiet gekommen sind, wo die idealen Lösungsgesetze gelten, das Molekulargewicht von der Konzentration unabhängig wird und folglich auch p/c es sein sollte.

Wir wollen nicht behaupten, dass bei diesen Gleichgewichten absolut die gleichen Verhältnisse herrschen müssen, wie bei den osmotischen Messungen. Wir möchten nur darauf aufmerksam machen, dass eine Extrapolation der $p/c, c$ -Kurven als gerade Linien gegen die Konzentration Null hin zu fehlerhaften Molekulargewichten führen kann. Es ist doch anzunehmen, dass auch bei hochmolekularen Substanzen mit Fadenmolekeln bei genügend grossen Verdünnungen das quadratische Glied der Gleichung (9), S. 395, verschwindet und auch dort die Gasgesetze in ihrer einfachsten Form gelten. Würde man im vorliegenden Fall die Kurve gegen die Konzentration Null hin geradlinig extrapolieren, und würde man aus dem Ordinatenabschnitt das Molekulargewicht berechnen, so käme man zu einem Wert von rund 110000!! Es wird also auch wichtig sein zu versuchen, die Schwierigkeiten bei der Messung osmotischer Drucke entsprechend sehr kleinen Steighöhen zu überwinden, um sichere Messungen bei noch kleineren Konzentrationen zu erhalten.

Diese Arbeit wurde am physikalisch-chemischen Institut der Universität Uppsala ausgeführt. Dem Vorsteher des Instituts, Herrn Prof. *The Svedberg*, und seinen Mitarbeitern möchte ich herzlich danken für die Hilfe und Ratschläge, die sie mir gaben. Ferner möchte ich Herrn Prof. *Rudolf Signer* in Bern meinen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Untersuchung, für die Überlassung der Präparate und für Diskussionen der behandelten Fragen. Die Durchführung der Untersuchung wurde durch Unterstützung seitens der *Rockefeller-* und *Wallenberg-Stiftungen* ermöglicht.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Notwendigkeit hervorgehoben, die mit dem *Staudinger*'schen Viskositätsgesetz erhaltenen Molekulargewichtswerte von Substanzen mit Fadenmolekeln durch Messungen nach andern Methoden zu ergänzen und nachzuprüfen.

2. Es werden die mit verschiedenen Messmethoden erhältlichen Molekulargewichtsmittelwerte erwähnt und diskutiert, wie weit aus ihnen die Polydispersität erschlossen werden kann.

3. Es wird über die experimentellen Schwierigkeiten bei der Molekulargewichtsbestimmung von Nitrocellulosen aus dem Sedimentationsgleichgewicht berichtet.

4. Die Ergebnisse von zahlreichen Gleichgewichtseinstellungen werden mitgeteilt.

5. Es wird festgestellt, dass die Molekulargewichtsbestimmungen nur bei relativ kleinen Konzentrationen ausführbar sind, dass hierbei aber die Resultate von Konzentration, Zentrifugalfeld und Lösungsmittel unabhängig sind. Es ergibt sich ferner, dass bei sehr hochmolekularen Verbindungen keine Molekelgrößen aus der Gleichgewichtseinstellung bestimmt werden können.

6. Es wird darauf hingewiesen, dass auch bei sorgfältig fraktionierten Substanzen Partikelgrößenverteilungen mit mehreren Maxima auftreten. Der Einfluss mehrerer Maxima auf die übliche Polydispersitätscharakterisierung durch den Uneinheitlichkeitskoeffizienten β wird diskutiert. Es wird gewarnt vor allzu einfachen Annahmen über die Molekelgrößenverteilungen, die keine direkte experimentelle Grundlage besitzen.

7. Das *Staudinger'sche* Viskositätsgesetz ist bei Nitrocellulosen nur in relativ kleinen Molekulargewichtintervallen als Grenzgesetz gültig. Es leistet aber zur ungefähren Molekulargewichtsbestimmung wertvolle Dienste.

8. Die bei grösseren Konzentrationen auftretenden Abnormitäten der Gleichgewichtseinstellung werden beschrieben, und es wird auf eine Parallelität zu den Messungen des osmotischen Druckes nach der Steighöhenmethode hingewiesen.

Fysikalisk-Kemiska Institutionen, Upsala.

43. Zur Kenntnis der thermischen Magnesiumgewinnung

von W. D. Treadwell, E. Moser und W. Hemmeler.

(31. XII. 42.)

Der Vorschlag, die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Kohle zur praktischen Magnesiumgewinnung zu verwenden, scheint zuerst von *Püttner*¹⁾ gemacht worden zu sein. Durch Widerstandserhitzung gepresster Stäbchen aus einem Gemisch von Magnesia und Kohle konnte *Borchers*²⁾ Kügelchen von Magnesium erhalten. An der appa-

¹⁾ D.R.P. 31319 (1884); E.P. 1031 (1885).

²⁾ Elektrometallurgie 2. Aufl. (1896).