

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock

## Über die Verteilungsfunktionen und die Durchschnittswerte des Polymerisationsgrades bei polymolekularen Stoffen<sup>1)</sup>

Von G. V. Schulz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Juni 1943)

Bezieht man die Verteilungsfunktion einmal auf den Polymerisationsgrad als unabhängige Variable, das andere Mal auf das Molekulargewicht, so zeigt es sich, daß im zweiten Fall Widersprüche auftreten, die im ersten Fall unterbleiben. Es wird daher vorgeschlagen, auch bei Stoffen, welche aus verschiedenen Sorten von Grundmolekülen bestehen (z. B. Mischpolymerisaten oder Proteinen) die Verteilungsfunktion auf den Polymerisationsgrad zu beziehen. Die Begriffe „mittlerer Polymerisationsgrad“  $\bar{P}$  und „durchschnittlicher Polymerisationsgrad“  $DP$  sind streng zu unterscheiden. Der Wert  $DP$  wird für den Fall abgeleitet, daß er mit Hilfe einer Eigenschaft bestimmt wird, die linear vom Polymerisationsgrad abhängt. Er ist dann in einfacher Weise aus der Verteilungsfunktion zu berechnen. Die Kraemerschen Größen  $M_n$  und  $M_w$  bzw.  $P_n$  und  $P_w$  sind mit den hier abgeleiteten Größen  $\bar{P}$  und  $DP$  identisch.

An Stelle der Verteilungsfunktion kann man in vielen Fällen die einfacher zu ermittelnde Uneinheitlichkeit verwenden. Als Meßgröße für diese Eigenschaft wird

der Ausdruck  $U = \frac{DP}{\bar{P}} - 1$  vorgeschlagen, welcher allgemein anwendbar ist,

unabhängig von einer bestimmten Meßmethode oder speziellen Eigenschaften der verschiedenen möglichen Verteilungsfunktionen. Es wird beschrieben, wie man durch gleichzeitige viscosimetrische und osmotische Messung an einem Stoff dessen Uneinheitlichkeit bestimmen kann.

Die Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung makromolekularer Stoffe sind im letzten Jahrzehnt zu so großer Vollkommenheit entwickelt worden, daß es heute keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr macht, das Molekulargewicht eines Stoffes, sofern man ihn nur in Lösung bringen kann, bis zur Größenordnung von mehreren Millionen sicher zu bestimmen.<sup>2)</sup> Mit der Verfeinerung der Methoden gewinnt eine weitere molekular-

<sup>1)</sup> 16. Mitteilung über Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen; 15. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2], **161**, 161 (1943).

<sup>2)</sup> Den heutigen Stand findet man etwa in folgenden Veröffentlichungen. Osmotische Methode: G. V. Schulz, Fortschr. d. Chem. Phys. u. Techn. makromol. Stoffe **2**, 49 (1942); Viscosimetrische Methode: H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, Braunschweig 1942; Ultrazentrifuge: The Svedberg u. K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, Leipzig 1940; Endgruppenmethode: E. Husemann u. O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2], **161**, 1 (1942).

lare Eigenschaft vieler makromolekularer Stoffe, ihre Polymolekularität, zunehmend an Interesse. Nun hängt eine exakte Erfassung dieser wichtigen chemischen Grundeigenschaft nicht nur von der Ausbildung rein experimenteller Methoden, sondern in starkem Maße auch von der zu ihrer Erfassung dienenden Begriffsbildung ab. Hierzu sind in den letzten Jahren eine Anzahl von Ansätzen gemacht worden, die zum Teil von recht verschiedenen Seiten aus an das Problem herangehen.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, den Kern der verschiedenen Ansätze herauszuarbeiten und ihre gegenseitigen Beziehungen zu klären, um so zu einer eindeutigen und allgemein durchführbaren Behandlungsart der Polymolekularität zu kommen. Dies soll in vorliegender Arbeit geschehen, wobei die Erfahrungen zugrunde gelegt werden können, die der Verfasser mit mehreren Mitarbeitern in den letzten Jahren bei der Bearbeitung der Polymolekularität gewonnen hat. Bei der Begriffsbildung gingen wir darauf aus, bei größtmöglicher theoretischer Klarheit und Einfachheit einen engen Anschluß an die experimentellen Methoden zu gewinnen, allerdings ohne einer speziellen Methode ausschlaggebenden Einfluß einzuräumen.

### I. Definition der Verteilungsfunktionen.<sup>3)</sup>

Ein polymolekularer Stoff ist dadurch charakterisiert, daß er aus Anteilen verschiedenen Molekulargewichts zusammengesetzt ist, derart, daß die Verteilung der Molekulargewichte durch eine aus dem Entstehungsmechanismus des Stoffes sich ergebende Verteilungsfunktion festgelegt ist. Die Verteilungsfunktion  $H$  gibt an, wieviel Gramm jedes Polymeren in einem Gramm des Stoffes enthalten ist. Sie ist eine Funktion des Polymerisationsgrades  $P$ . In der Gleichung

$$(1) \quad m_P = H(P)$$

ist also  $m_P$  der Bruchteil des Polymeren  $P$  in der Ausgangssubstanz. Man bezeichnet diese Funktion als Massenverteilungsfunktion.<sup>4)</sup>

Würden wir  $m_P$  durch das Molekulargewicht  $M$  des jeweiligen Polymeren dividieren, so erhielten wir die Anzahl Mole dieser Polymeren in 1 g des polymolekularen Stoffes. Es ist jedoch — wie im nächsten Abschnitt näher ausgeführt wird — nicht zweckmäßig, mit dem Molekulargewicht zu operieren. Dividiert man nun  $m_P$  durch den Polymerisationsgrad, so gibt die Zahl

<sup>3)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 (1936).

<sup>4)</sup> Zur Methodik der Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen durch Zerlegung in Fraktionen vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **46**, 137 (1940); **47**, 155 (1940); G. V. Schulz u. E. Nordt, J. prakt. Chem. [2], **155**, 117 (1940).

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

die Molzahl des Polymeren in 1 Grundmol Ausgangssubstanz an, wobei  $GM$  das Molekulargewicht des Grundmoleküls ist. Offenbar ist  $n_P$  eine andere Funktion des Polymerisationsgrades als  $m_P$ . Man bezeichnet die Funktion

$$(3) \quad n_P = h(P) = \frac{H(P)}{P}$$

als Häufigkeitsverteilungsfunktion.

Hat man auf irgendeinem Wege die Funktion  $H$  für einen Stoff ermittelt, so erhält man durch punktweise durchgeführte Division dieser Funktion durch den jeweiligen Polymerisationsgrad die Funktion  $h$ . In Abb. 1 ist dieses an 2 Beispielen dargestellt. Man sieht, daß die beiden Funktionen ziemlich stark voneinander abweichen können.

Bei einem Stoff mit dem mittleren Polymerisationsgrad 1000 ist die Größenordnung von  $m_P$  etwa  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$ , da ein solcher im allgemeinen mindestens 1000 verschiedene Polymerisationsgrade enthält, so daß auf den einzelnen Polymerisationsgrad durchschnittlich höchstens  $1/1000$

der ganzen Masse entfällt. Die Häufigkeitsverteilungsfunktion  $h$  ist wegen der Division durch  $P$  dann noch um etwa 3 Größenordnungen kleiner. Bei ziemlich einheitlichen Stoffen liegt das Maximum der  $H$ -Funktion ungefähr beim gleichen Polymerisationsgrad wie dasjenige der  $h$ -Funktion. Bei sehr uneinheitlichen Stoffen ist das Maximum der  $h$ -Funktion nach kleineren Polymerisationsgraden hin verschoben, oder kann auch ganz fortfallen, wie z. B. im Falle des Polyisobutylens (vgl. die gestrichelte Kurve in Abb. 1).

Meistens ist es zweckmäßig, die Funktionen  $H$  und  $h$  ebenso wie

\*) G. V. Schulz u. A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) 43, 47 (1939).

\*\*\*) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30, 379 (1935).

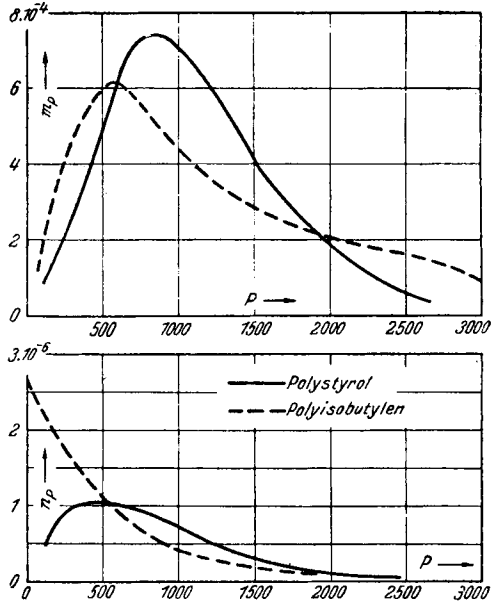


Abb. 1. Massenverteilungsfunktion und Häufigkeitsverteilungsfunktion zweier Polymerisate [Polystyrol\*) und Polyisobutylene\*\*)]

den Polymerisationsgrad  $P$  als stetig veränderliche Größen aufzufassen. Dann ist  $dm$  der Bruchteil der gesamten Masse mit Polymerisationsgraden zwischen  $P$  und  $dP$ .

In der Gleichung

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

ist  $H$  zahlenmäßig identisch mit  $H$  aus Gleichung (1). Das erkennt man daran, daß die Größe  $H$  in der aus (4) folgenden Gleichung

$$(5) \quad H(P) = \frac{dm}{dP}$$

auf die Einheit von  $P$  bezogen ist. Analog gilt

$$(6) \quad dn = h(P) dP.$$

Wollen wir wissen, wieviel Mole  $\bar{n}$  polymerer Substanz insgesamt in 1 Grundmol Ausgangssubstanz enthalten sind, so haben wir  $n_P$  nach (3) über alle  $P$  zu summieren. Also ist

$$(7) \quad \bar{n} = \sum_{P=1}^{P=\infty} n_P.$$

Legen wir die differentielle Form (6) der Rechnung zugrunde, so erhalten wir

$$(8) \quad \bar{n} = \int_{P=0}^{P=\infty} h(P) dP.$$

Im Falle, daß sehr viele Polymerisationsgrade vorhanden sind und die Funktion  $h$  bekannt ist, ist die Ausführung der Integration nach (8) im allgemeinen einfacher als die Summierung nach (7).

Summierung von (1) bzw. Integrierung von (4) über alle Polymerisationsgrade muß den Wert 1 ergeben, da wir von 1 g Substanz ausgegangen sind. Es ist also

$$(9) \quad \sum_{P=0}^{P=\infty} m_P = 1$$

und

$$(10) \quad \int_{P=0}^{P=\infty} H(P) dP = 1.$$

## II. Beziehung der Verteilungsfunktion auf das Molekulargewicht.

Statt auf den Polymerisationsgrad könnte man die Verteilungsfunktion auch auf das Molekulargewicht beziehen. Das scheint besonders bei solchen Stoffen zweckmäßig zu sein, die wie die Mischpolymerisate und die Eiweißstoffe aus mehreren Sorten von Grundmolekülen aufgebaut

sind. Es zeigt sich jedoch, daß hierbei Komplikationen auftreten, so daß man nicht so einfache Beziehungen erhält, wie die im Abschn. I beschrieben.

Definieren wir etwa  $m_M$  als die Masse aller Moleküle vom Molekulargewicht  $M$  in 1 g Ausgangssubstanz, so würde man eine Massenverteilungsfunktion  $H'$  erhalten:

$$(11) \quad m_M = H'(M).$$

Als Häufigkeitsverteilungsfunktion  $h'$  erhielt man dann

$$(12) \quad n_M = h'(M) = \frac{H'(M)}{M}.$$

Diese Definitionen wären insofern einfacher als die des vorigen Abschnittes als sowohl  $m_M$  als auch  $n_M$  auf 1 g Ausgangssubstanz bezogen wären.

Die Molzahl aller Moleküle in 1 g Substanz wäre dann

$$(13) \quad \bar{n}' = \sum n_M,$$

wobei sich die Summierung über alle vorhandenen  $M$  zu erstrecken hätte. Ebenso wäre analog Gleichung (9)

$$(14) \quad \sum m_M = 1.$$

Zur Erfassung eines Stoffsystems mit nur wenigen Komponenten werden im allgemeinen die Gleichungen (11) bis (14) genügen, jedoch bei Stoffen, die aus sehr vielen Komponenten zusammengesetzt sind, wie Polymerisaten (einschließlich Mischpolymerisaten), Polykondensaten und abgebauten oder von Natur aus stark polymolekularen Naturstoffen, wird man versuchen, zu der leichter zu handhabenden differentiellen Form überzugehen. Man könnte dann wieder setzen

$$(15) \quad [dm' = H'(M) dM]$$

bzw.

$$(16) \quad [dn' = h'(M) dM].$$

Hier nachwären die Funktionen  $H'(M) = \frac{dm'}{dM}$  und  $h'(M) = \frac{dn'}{dM}$  auf die Einheit des Molekulargewichts bezogen, setzen also voraus, daß man  $M$  um eine Einheit variieren kann. Das ist jedoch nicht der Fall, da man  $M$  nur um das Molekulargewicht des Grundmoleküls variieren kann. Infolgedessen sind die Funktionen  $H'$  und  $h'$  nach (15) und (16) nicht zahlenmäßig identisch mit den nach (11) und (12) definierten entsprechenden Funktionen. Oder anders ausgedrückt, es ist nicht

$$\left[ n'_M = \frac{dn'}{dM} \right],$$

sondern

$$(17) \quad n'_M = \frac{dn'}{dM} GM = \frac{dn}{dP};$$

wir würden also wieder den Polymerisationsgrad an Stelle des Molekulargewichts verwenden müssen, was wir zunächst vermeiden wollten.

Das macht sich besonders dann bemerkbar, wenn wir an Stelle der Summierung nach (13) eine Integration von (16) vornehmen wollten. Wir würden dann Werte erhalten, die um den Faktor  $GM$  zu hoch sind. Wenn wir also durch eine Integration die Zahl  $\bar{n}'$  [Molzahl aller Polymeren in 1 g Ausgangssubstanz<sup>5)</sup>] erhalten wollten, so könnten wir nicht einfach (16) integrieren, sondern müßten noch durch  $GM$  dividieren. Wir erhielten also

$$(18) \quad \bar{n}' = \int h'(M) \frac{dM}{GM} = \int h'(M) dP,$$

wodurch wieder der Polymerisationsgrad, den wir vermeiden wollten, in die Rechnung hineinkäme.

Um die erwähnten Schwierigkeiten zu vermeiden, ist es zweckmäßig, auch bei Mischpolymerisaten und ähnlich aufgebauten Naturstoffen von vornherein mit dem Polymerisationsgrad zu operieren. Um vom Molekulargewicht auf den Polymerisationsgrad zu kommen, muß man dann die Gleichung

$$(19) \quad P = \frac{M}{GM}$$

verwenden, wobei  $\overline{GM}$  das mittlere Molekulargewicht des Grundmoleküls ist. Dieses ist ganz analog den Ausführungen des nächsten Abschnittes über das mittlere Molekulargewicht durch die Gleichung

$$(20) \quad \overline{GM} = \frac{\sum \gamma_i}{\sum \gamma_i / GM_i}$$

definiert, wobei  $\gamma_i$  der Gewichtsanteil des Grundmoleküls  $i$  mit dem Molekulargewicht  $GM_i$  ist. Hierbei tritt zwar unter Umständen eine gewisse Unschärfe bei der Berechnung der Molekulargewichte ein, nämlich dann, wenn nicht alle Polymeren die gleiche Zusammensetzung aus den Grundmolekülen haben, jedoch vermeidet man die oben erwähnten Widersprüche. Bei den folgenden Ableitungen wird daher nicht das Molekulargewicht, sondern der Polymerisationsgrad zum Ausgangspunkt genommen.

### III. Mittlerer Polymerisationsgrad und verschiedene Durchschnittwertbildungen. Beziehungen zu den Durchschnittswerten von Lansing und Kraemer.

Bestimmt man nach einer der gebräuchlichen Methoden das Molekulargewicht eines polymolekularen Stoffes, so erhält man für dasselbe

<sup>5)</sup>  $\bar{n}'$  ist auf 1 g bezogen, nicht auf 1 Grundmol wie in Abschn. I. Würden wir  $\bar{n}'$  auf 1 Grundmol beziehen, was schon bei den zu (11) und (12) führenden Definitionen gemacht werden müßte, so würde die Schwierigkeit nicht behoben werden.

Durchschnittswerte, die außer von der Verteilungsfunktion auch noch von der angewandten Methode abhängen. Es ist aber für die weiteren Untersuchungen, die man mit einem solchen Stoff auszuführen hat, von grundlegender Bedeutung, daß man von der speziellen Methode, die man bei der Molekulargewichtsbestimmung angewandt hat, unabhängig wird.

Derjenige Durchschnittswert, welcher bei chemischen, reaktionskinetischen und thermodynamischen Fragen auftritt, wurde in früheren Arbeiten<sup>6)</sup> als mittleres Molekulargewicht (bzw. wahres mittleres Molekulargewicht) bezeichnet. Es ist folgendermaßen definiert: Das mittlere Molekulargewicht eines polymolekularen Stoffes ist diejenige Zahl, durch welche eine gegebene Menge in Gramm des Stoffes dividiert werden muß um die Anzahl der darin enthaltenen Mole zu erhalten. Ist die Menge des Stoffes  $m$ , die Anzahl der darin enthaltenen Mole polymerer Substanz  $n$ , so ist also das mittlere Molekulargewicht  $\bar{M}$  durch die Gleichung

$$(21) \quad \bar{M} = \frac{m}{n}$$

definiert. Nach Gleichung (7) sind in 1 Grundmol  $\bar{n}$  Mole polymerer Substanz enthalten. Es ist also

$$(22) \quad \bar{M} = \frac{GM}{\bar{n}} = \frac{GM}{\sum_{P=0}^{P=\infty} n_P}$$

Der mittlere Polymerisationsgrad ist dann wegen (19)

$$(23) \quad \bar{P} = \frac{1}{\bar{n}} = \frac{1}{\sum_{P=0}^{P=\infty} n_P}$$

Der Zusammenhang mit der Verteilungsfunktion ergibt sich aus (22) unter Berücksichtigung von (8):

$$(24a) \quad \bar{M} = \frac{GM}{\int_0^{\infty} h(P) dP}$$

bzw.

$$(24b) \quad \bar{P} = \frac{1}{\int_0^{\infty} h(P) dP}$$

Alle Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung, welche die Teilchen zählen, wie z. B. die osmotische Methode und die Endgruppenmethode liefern unmittelbar das mittlere Molekulargewicht bzw. den mittleren Polymerisationsgrad.

<sup>6)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 (1936).

Benutzt man indessen zur Bestimmung des Molekulargewichts eine meßbare Eigenschaft, die dem Molekulargewicht bzw. dem Polymerisationsgrad direkt proportional ist, so erhält man bei polymolekularen Stoffen einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad, welcher von dem oben definierten mittleren Polymerisationsgrad abweicht. Er ist um einen ganz bestimmten Betrag höher, und zwar ist die Abweichung durch die Verteilungsfunktion bestimmt, wie nachfolgend abgeleitet wird.

Ist, wie vorausgesetzt, die gemessene Eigenschaft  $E$  dem Polymerisationsgrad proportional, so gilt

$$(25) \quad E = KP,$$

wobei  $K$  eine Konstante ist. Bei einem polymolekularen Stoff entfallen auf den Polymerisationsgrad  $P$ , dessen Mengenanteil  $m_P$  ist, der Bruchteil  $\Delta E$  der betreffenden Eigenschaftsgröße, also ist

$$(26) \quad \Delta E = K P m_P.$$

Summierung über alle  $P$  ergibt

$$(27) \quad \bar{E} = K \cdot \sum_{P=0}^{P=\infty} P m_P.$$

Man berechnet den durchschnittlichen Polymerisationsgrad  $DP$  aus der gemessenen Eigenschaft  $\bar{E}$  nach Gl. (25), welche dann folgende Form annimmt:

$$(28) \quad DP = \frac{\bar{E}}{K}.$$

Aus (27) und (28) folgt dann

$$(29) \quad DP = \sum_{P=0}^{P=\infty} P m_P.$$

Bei Übergang zur Häufigkeitsverteilung erhält man nach (2)

$$(30) \quad DP = \sum_{P=0}^{P=\infty} P^2 n_P,$$

und bei Verwendung der differentiellen Verteilungsfunktion (6):

$$(31) \quad DP = \int_{P=0}^{P=\infty} P^2 h(P) dP.$$

Diese Gleichung wurde in einer früheren Arbeit<sup>7)</sup> für den viscosimetrischen Durchschnitt des Polymerisationsgrades (damals als  $P_\eta$  bezeichnet) abgeleitet. Sie hat jedoch eine allgemeinere Bedeutung. Bei viscosimetrischer Bestimmung des Polymerisationsgrades verwendet man die Staudingersche Gleichung

<sup>7)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 (1936).



$$(32) \quad Z_\eta = \frac{P}{K_m}$$

( $Z_\eta$  = Viscositätszahl). In dieser entspricht der Wert  $1/K_m$  der Konstante  $K$  in Gleichung (25). Da diese sich bei der Bildung des Durchschnittswertes heraushebt, gilt auch für den viscosimetrischen Polymerisationsgrad Gleichung (31). Andere Eigenschaften, die linear vom Polymerisationsgrad abhängen, liefern selbstverständlich den gleichen Durchschnittswert.<sup>8)</sup>

Von mehr formalen Vorstellungen ausgehend stellten Lansing und Kraemer<sup>9)</sup> folgende Formeln für Durchschnittswerte auf. Sie bezeichnen als Zahlendurchschnitt des Molekulargewichts

$$(33) \quad M_n = \frac{\sum c_i}{\sum \frac{c_i}{M_i}},$$

wobei  $c_i$  die Konzentration der Komponente mit dem Molekulargewicht  $M_i$  ist. Ferner bezeichnen sie als Gewichts-durchschnitt die Größe

$$(34) \quad M_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i}.$$

Erweitern wir mit der Gesamtkonzentration  $c_0$  und dividieren durch das Grundmolekulargewicht  $GM$ , so erhalten wir aus (33) für den Zahlendurchschnitt

$$(35) \quad P_n = \frac{\sum \frac{c_i}{c_0}}{\sum \frac{c_i}{c_0} \frac{1}{P_i}}.$$

Andererseits ist offenbar

$$\frac{c_i}{c_0} = m_P,$$

wenn  $P$  der Polymerisationsgrad der  $i^{\text{ten}}$  Komponente ist. Dann wird

$$P_n = \frac{\sum m_P}{\sum \frac{m_P}{P}}$$

und unter Berücksichtigung von (9) und (2):

<sup>8)</sup> Auch die Intensität des seitlich gestreuten Tyndall-Lichtes scheint bei Hochpolymeren der Kettenlänge der gelösten Substanz proportional zu sein [G. V. Schulz, Z. physik. Chem. 194 (1944) im Druck]. Würde man hierauf eine Methode zur Bestimmung des Polymerisationsgrades aufbauen, so würde man auch Durchschnittswerte nach (31) erhalten.

<sup>9)</sup> W. D. Lansing u. E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. 57, 1369 (1935).

$$(36) \quad P_n = \frac{1}{\sum n_P} \text{ bzw. } M_n = \frac{GM}{\sum n_P}.$$

Eine analoge Betrachtung ergibt für den Gewichts-durchschnitt

$$(37) \quad P_w = \sum P^2 n_P; \quad M_w = GM \sum P^2 n_P.$$

Es zeigt sich also durch Vergleich mit (23) und (29), daß

$$P_n \equiv \bar{P} \quad \text{und} \quad P_w \equiv DP$$

ist.

Lansing und Kraemer stellen noch einen weiteren Durchschnittswert, den *Z*-Durchschnitt auf:

$$M_Z = \frac{\sum c_i M_i^2}{\sum c_i M_i},$$

der bei einer speziellen Auswertung von mit der Ultrazentrifuge erhaltenen Messungen gewonnen wird. In dem Buch „Die Ultrazentrifuge“ von Svedberg und Pedersen<sup>10)</sup> sind die Kraemerschen Ausdrücke „number average“, „weight average“ und „Z-average“ leider mit „Zahlenmittel“, „Gewichtsmittel“ und „Z-Mittel“ übersetzt worden. Man sollte aber diese Ausdrücke vermeiden, damit der Ausdruck „Mittelwert“ nur für das wahre mittlere Molekulargewicht gemäß der Definition im Abschn. I vorbehalten bleibt. Das Wort „average“ würde dann sinngemäß mit „Durchschnitt“ übersetzt werden.

Wenn es nicht nur darauf ankommt, irgendwelche Durchschnittswerte zu bestimmen, sondern das Molekulargewicht im Verlaufe eines chemischen Vorganges zu verfolgen oder mit anderen physikalischen und physikalisch-chemischen Größen in Beziehung zu setzen, so kann man nur den wahren Mittelwert gebrauchen. Nach Bestimmung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades bleibt also die Aufgabe, aus diesem den mittleren Polymerisationsgrad zu berechnen. Dieses ist, wie aus Gleichung (31) hervorgeht, vollständig nur möglich, wenn man die Verteilungsfunktion *h* kennt. Praktisch ist es jedoch für die Berechnung von  $\bar{P}$  aus *DP* nicht nötig, die ganze Verteilungsfunktion zu kennen. Hierfür genügt bereits die Kenntnis einer Größe, die als Uneinheitlichkeit bezeichnet wird, und welche im nächsten Abschnitt genauer gekennzeichnet werden soll.

#### IV. Der Begriff der Uneinheitlichkeit und seine praktische Anwendung.

Für viele Zwecke könnte man auf eine genaue Kenntnis der Verteilungsfunktion verzichten, wenn es statt dessen möglich wäre, Aufschluß über die Uneinheitlichkeit der untersuchten Stoffe zu erhalten.

<sup>10)</sup> Th. Svedberg u. K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, Steinkopf 1940.

Hierfür wäre es nötig, eine meßbare Zahlengröße einzuführen, die als Maß der Uneinheitlichkeit verwendbar ist und die in eindeutiger Beziehung zu der jeweiligen Verteilungsfunktion steht. Man kann hierfür zwei Wege beschreiten, die nachfolgend geschildert werden.

Der erste von Lansing und Kraemer<sup>11)</sup> beschrittene Weg besteht darin, daß man einen Parameter der Verteilungsfunktionen unmittelbar als Maß für die Uneinheitlichkeit verwendet. Voraussetzung für die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode ist es jedoch, daß es eine mathematische Funktion gibt, mit der man alle vorkommenden Verteilungen erfassen kann. Die Autoren glauben, eine solche Funktion in folgender Gleichung gefunden zu haben:

$$dn = \frac{\bar{n}}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2} dy,$$

wobei

$$y = \frac{1}{\beta} \ln \frac{P}{P_0}$$

ist. Diese Verteilung wird um so uneinheitlicher, je größer  $\beta$  ist. Demgemäß verwenden Lansing und Kraemer diesen Parameter als Maß der Uneinheitlichkeit.<sup>12)</sup>

Stellt man obige Gleichung graphisch dar, so sieht man, daß der ihr entsprechende Kurvenverlauf stark asymmetrisch ist. Man kann daher mit ihrer Hilfe gut Verteilungskurven wiedergeben, wie die der Polymerisate, die in Abb. 1 dargestellt sind. Allerdings dringt man tiefer in das Verständnis derartiger Verteilungen ein, wenn man für sie Formeln verwendet, welche die Verteilung unmittelbar als Folge der reaktionskinetischen Bedingungen, die bei der Bildung des Stoffes vorlagen, erkennen läßt.<sup>13)</sup> Von diesem Gesichtspunkt aus ist es gar nicht zweckmäßig, mit einer allgemein anwendbaren Funktion zu arbeiten, da durch eine solche die Unterschiede, welche zwischen polymolekularen Stoffen verschiedener Herkunft bestehen, verwischt werden.

In anderen Fällen treten weitgehend symmetrische Verteilungskurven auf, die durch die Gleichung von Lansing und Kraemer nicht erfaßt werden können. Beispielsweise ist die Verteilung in Fraktionen

<sup>11)</sup> W. D. Lansing u. E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1369 (1935). Wir geben die Gleichung der amerikanischen Autoren in der von uns benutzten Schreibweise wieder.

<sup>12)</sup> Eine andere recht anpassungsfähige Funktion gibt R. Hosemann an [Z. Phys. **113**, 751 (1939)]. Auch in diesem Falle könnte man einen Parameter der Funktion als Maß der Uneinheitlichkeit verwenden.

<sup>13)</sup> Vgl. hierzu G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30**, 379 (1935); **43**, 25 (1938); (A) **182**, 127 (1938); G. V. Schulz u. A. Dinglinger, ebenda (B) **43**, 47 (1939); P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1877 (1936).

recht gut durch eine Gaußsche Fehlerkurve wiederzugeben.<sup>14)</sup> Ferner entstehen bei Abbauvorgängen an manchen makromolekularen Stoffen [z. B. Cellulose<sup>15)</sup>] Verteilungen, die durch eine glatte Kurve gar nicht darstellbar sind. Um in allen diesen Fällen ein eindeutiges Maß für die Uneinheitlichkeit zu erhalten, muß man diese Größe von der speziellen Art der Verteilung unabhängig machen. Das ist leicht auf dem nachfolgend beschriebenen Wege möglich, auf dem sich zugleich eine einfache Methode ergibt, mit welcher man die Uneinheitlichkeit eines Stoffes bestimmen kann, ohne seine Verteilungsfunktion ermitteln zu müssen.

Wie Staudinger und Heuer<sup>16)</sup> experimentell und W. Kern<sup>17)</sup> mathematisch nachwies, ist der durch (37) und damit auch (30) und (31) festgelegte Durchschnittswert  $DP$  bei polymolekularen Stoffen stets größer als der mittlere Polymerisationsgrad  $\bar{P}$ . Die Abweichung der beiden Werte nimmt mit wachsender Uneinheitlichkeit zu. Als Maß der Uneinheitlichkeit könnte man daher ihren Quotienten verwenden. Damit eine einheitliche Substanz die Uneinheitlichkeit  $U = 0$  erhält, definieren wir diese Größe durch die Gleichung

$$(38) \quad U \equiv \frac{DP}{\bar{P}} - 1.$$

Durch die Gleichungen des vorigen Abschnittes ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Verteilungsfunktion und  $U$  gegeben. In der Summenformulierung ist nach (38), (23) und (30)

$$U = \frac{1}{\bar{n}} \sum_{P=0}^{P=\infty} P^2 n_P - 1.$$

Führt man mit Hilfe der Gleichungen (24b) und (31) die differentielle Häufigkeitsverteilungsfunktion ein, so ergibt sich

$$(39a) \quad U = \frac{1}{\bar{n}} \int_0^{\infty} P^2 h(P) dP - 1$$

bzw.

$$(39b) \quad U = \int_0^{\infty} h(P) dP \int_0^{\infty} P^2 h(P) dP - 1.$$

Diese Funktion wurde vom Verfasser schon früher als Maß für die Uneinheitlichkeit vorgeschlagen,<sup>18)</sup> besonders im Hinblick auf die bei

<sup>14)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **46**, 137 (1940); **47**, 155 (1940).

<sup>15)</sup> G. V. Schulz u. E. Husemann, ebenda **52**, 23 (1942); G. V. Schulz, ebenda **52**, 50 (1942).

<sup>16)</sup> H. Staudinger und W. Heuer in H. Staudinger, Die hochmol. organ. Verbindungen, Springer, Berlin 1932, S. 157.

<sup>17)</sup> W. Kern, Ber. dtseh. chem. Ges. **68**, 1439 (1935).

<sup>18)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **43**, 25 (1939).

viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen auftretenden Verhältnisse. Sie ist jedoch grundsätzlich nicht auf irgendeine Bestimmungsmethode beschränkt, da sie ein rein mathematischer Ausdruck ist, in welchen die Verteilungsfunktion  $h$  einzusetzen ist. Ihr Anwendungsbe-  
reich ist daher weder durch die Meßmethode noch durch die spezielle Form der Funktion  $h$  eingeschränkt.

Für einige Fälle, in denen die Verteilungsfunktion  $h$  bekannt war, wurde in früheren Arbeiten  $U$  ausgerechnet. So ist z. B. bei polymeren synthetischen Stoffen

$$h(P) = \frac{(-\ln \alpha)^{k-1}}{k!} P^{k-1} \alpha^P,$$

wobei  $\alpha$  und  $k$  reaktionskinetische Größen sind. Bei Polykondensaten ist

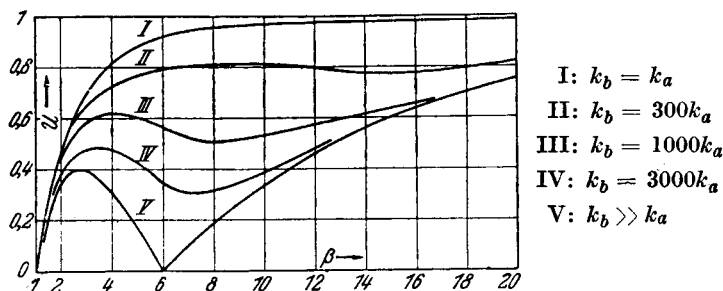


Abb. 2. Uneinheitlichkeit bei fortschreitendem Abbau, wenn das Makromolekül in regelmäßigen Abständen rascher spaltende Bindungen enthält.

( $k_a$  bzw.  $k_b$  = Abbaukonstanten der langsamer bzw. rascher spaltenden Bindungen;  $\beta$  = Abbaugrad: Quotient aus ursprünglichem und abgebautem Polymerisationsgrad)

$k = 1$ , bei Polymerisaten nach den bisherigen Erfahrungen höchstens  $k = 3$ . Setzt man diese Funktion in Gleichung (39) ein, so erhält man<sup>19)</sup>

$$U = \frac{1}{k}.$$

Für die beiden Polymerisate in Abb. 1 ist beispielsweise beim Polyisobutylen  $k = 1$  und daher  $U = 1$ , beim Polystyrol  $k = 2$  und daher  $U = 0,5$ .

Bei symmetrischen Verteilungen, speziell solchen, die durch eine Gaußsche Fehlerkurve darstellbar sind, erhält man die beiden gleichwertigen Ausdrücke

Bei Abbau eines einheitlichen polymeren Stoffes, in dem alle Bindungen die gleiche Geschwindigkeitskonstante haben, nimmt  $U$  nach

<sup>19)</sup> G. V. Schulz., Z. physik. Chem. (B) 43, 25 (1939).

einer ganz bestimmten Funktion von 0 auf 1 als Endwert zu.<sup>20)</sup> Sind in einem solchen Stoff in regelmäßigen Abständen schneller spaltende Bindungen enthalten, so geht im Verlauf des Abbaus  $U$  durch ein Minimum, aus dessen Lage man Zahl und Abstand dieser „Lockerstellen“ in einem Makromolekül erfahren kann.<sup>21)</sup> Man erhält in solchen Fällen Kurven der in Abb. 2 dargestellten Art.

$$U = \frac{1}{2\pi (m_{\max} P_{\max})^2}$$

oder

$$U = 0,181 \left( \frac{P'_{\frac{1}{2}} - P''_{\frac{1}{2}}}{P_{\max}} \right)^2$$

Hierin bedeutet  $P_{\max}$  den Polymerisationsgrad des Maximums der Massenverteilungsfunktion und  $m_{\max}$  den dazugehörigen Funktionswert.<sup>22)</sup>  $P'_{\frac{1}{2}}$  sind die beiden Polymerisationsgrade, bei denen  $m_P = \frac{1}{2}m_{\max}$  ist (vgl. Abb. 3).

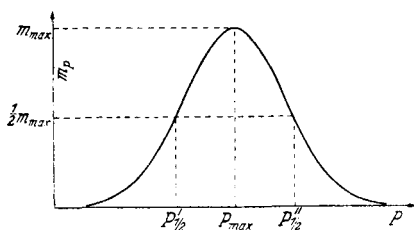


Abb. 3. Charakteristische Daten einer symmetrischen Verteilungskurve

Ein weiterer Vorteil der von uns vorgeschlagenen Definition der Uneinheitlichkeit ist der, daß sie in vielen Fällen verhältnismäßig leicht zu bestimmen ist, nämlich dann, wenn zwei experimentelle Methoden zur Verfügung stehen, von denen die eine  $\bar{P}$  und die andere  $DP$  liefert. Nun erhält man, wie oben erwähnt, durch osmotische Messung unmittelbar  $\bar{P}$ . Eigenschaften, die

linear von  $\bar{P}$  abhängen, ergeben dagegen  $DP$ . Eine solche Eigenschaft ist z. B. die spezifische Viscosität verdünnter Lösungen, sofern sie der Staudingerschen Gleichung (32) gehorchen. Aus einem geeignet angestellten Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen ist daher  $U$  unmittelbar zu erhalten.

Im einzelnen geht man hierbei wie folgt vor. Aus einer Bestimmung der Viscositätszahl  $Z_\eta$  und des osmotischen Polymerisationsgrades ergibt sich nach Staudinger

$$(40) \quad \frac{Z_\eta}{\bar{P}} = K_m.$$

Bei molekular einheitlichen Stoffen ist  $Z_\eta$  dem Polymerisationsgrad proportional, bei uneinheitlichen Stoffen jedoch nicht dem mittleren Poly-

<sup>20)</sup> G. V. Schulz, ebenda 51, 127 (1942).

<sup>21)</sup> G. V. Schulz, ebenda 52, 50 (1942); G. V. Schulz u. E. Husemann, ebenda 52, 23 (1942).

<sup>22)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 47, 155 (1940).

merisationsgrad  $\bar{P}$ , sondern dem durchschnittlichen  $DP$ . Bestimmt man daher nach (32) den  $K_m$ -Wert, so wird dieser um so größer ausfallen, je uneinheitlicher der Stoff ist. Den Wert für einen einheitlichen Stoff wollen wir als Grund- $k_m$ -Konstante (mit kleinem Buchstaben  $k$ ) bezeichnen. Dann ergibt sich aus den bisherigen Ausführungen

$$\frac{K_m}{k_m} = \frac{DP}{\bar{P}}$$

und somit

$$(41) \quad U = \frac{K_m}{k_m} - 1.$$

Während man  $K_m$  unmittelbar aus einer osmotischen und viscosimetrischen Messung nach (32) erhält, kann man  $k_m$  im allgemeinen nur näherungsweise (allerdings mit einem nur geringen Fehler) ermitteln, indem man die entsprechende osmotische und viscosimetrische Messung an Fraktionen ausführt. In solchen ist, wie früher gezeigt wurde,<sup>22)</sup>  $U = 0,03$  bis  $0,05$ . Wenn man also die an Fraktionen ermittelte  $K_m$ -Konstante noch um 4% vermindert, so hat man mit im allgemeinen völlig ausreichender Genauigkeit die Kenntnis der Grund- $k_m$ -Konstante gewonnen. Die Uneinheitlichkeit läßt sich unter diesen Umständen, wie eine genaue Fehlerdiskussion ergab,<sup>23)</sup> mit einem Fehler von weniger als  $\pm 10\%$  (im Durchschnitt etwa  $\pm 5\%$ ) bestimmen.

Während  $U$  durch eine gegebene Verteilungsfunktion eindeutig bestimmt ist, ist selbstverständlich das Umgekehrte nicht der Fall. Oft lassen sich aber unter bestimmten Bedingungen auf Grund der Kenntnis von  $U$  auch weiter ins einzelne gehende Schlüsse auf die vorliegende Verteilungsfunktion ziehen. Bei der Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Polymerisationsgrad und physikalischen und physikochemischen Eigenschaften wird es oft auch mehr auf die Berücksichtigung der Uneinheitlichkeit als der expliziten Verteilungsfunktion ankommen.

Praktisch ist die Kenntnis von  $U$  bei der Auswertung von viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen sehr wichtig. In vielen Fällen kann man mit einer angenäherten Kenntnis von  $U$  auskommen, zumal wenn man die  $K_m$ -Konstante durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen bestimmt hat. Um aus derartigen Bestimmungen an einem Stoff auf einen anderen schließen zu können, ist es allerdings notwendig, daß  $U$  für die beiden Stoffe nicht zu stark voneinander abweicht. Bei der reaktionskinetischen Verfolgung von Polymerisations- und Abbauvorgängen an hochpolymeren Stoffen mit Hilfe

<sup>23)</sup> E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 52, 1 (1942).

viscosimetrischer Bestimmung des Polymerisationsgrades ist jedoch eine eingehende Kenntnis der Uneinheitlichkeit erforderlich, um unter Umständen sehr schwerwiegende Fehler zu vermeiden.<sup>24)</sup>

<sup>24)</sup> Vgl. G. V. Schulz u. H. J. Löhmann, J. prakt. Chem. [2], 157, 238 (1940); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 51, 127 (1942); E. Husemann u. M. Goecke, erscheint demnächst im J. makromol. Chem.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock

## Vergleichende Betrachtungen über osmotische Messungen und solche mit der Gleichgewichtsuptrazentrifuge an Nitrocellulosen<sup>1)</sup>

[Bemerkungen zu einer Arbeit von H. Mosimann<sup>2)</sup>]

Von G. V. Schulz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. August 1943)

Vergleichende Molekulargewichtsbestimmungen nach der osmotischen und nach einer Endgruppenmethode an scharf fraktionierten Nitrocellulosen ergeben gute Übereinstimmung bei Molekulargewichten zwischen 5000—350 000. Bis zum Molekulargewicht 400 000 läßt sich ferner eine exakte lineare Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscositätszahl (Staudingersches Viscositätsgesetz) nachweisen. Molekulargewichtsbestimmungen mit der Gleichgewichtsuptrazentrifuge im Vergleich mit Viscositätsmessungen von Mosimann bestätigen (bei geringerer Genauigkeit) die mit der osmotischen Methode gefundenen Ergebnisse.

Anwendungsbereich und Grenzen der Gleichgewichtsuptrazentrifuge werden diskutiert.

### I. Einleitung.

Die Molekulargewichtsbestimmung mit der Ultrazentrifuge und diejenige mit Hilfe des osmotischen Druckes hatten bisher zwei im wesentlichen getrennte Arbeitsgebiete. Mit der ersterwähnten Methode ist eine weitgehende Aufklärung und Ordnung der Molekulargewichte der Eiweißstoffe gelungen, während mit Hilfe osmotischer Messungen das Gebiet der homöopolaren makromolekularen Stoffe erschlossen worden ist. Messungen, welche einen unmittelbaren Vergleich der Ergebnisse beider

<sup>1)</sup> Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen 18; 17. Mitteilung hierüber: Z. physik. Chem. 193, (1943) im Druck.

<sup>2)</sup> H. Mosimann, Helv. Chim. Acta 26, 369 (1943).