

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

²⁴⁾ 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 Gleichgewichtsultrazentrifuge an Nitrocellulosen¹⁾

[Bemerkungen zu einer Arbeit von H. Mosimann²⁾]

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 Gleichgewichtsultrazentrifuge im Vergleich mit Viscositätsmessungen von Mosimann bestätigen (bei geringerer Genauigkeit) die mit der osmotischen Methode gefundenen Ergebnisse.

Anwendungsbereich und Grenzen der Gleichgewichtsultrazentrifuge 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

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

²⁾ H. Mosimann, Helv. Chim. Acta **26**, 369 (1943).

Methoden erlaubten, waren bisher nur selten. Bei den Proteinen, Polystyrolen³⁾ und Methylcellulosen⁴⁾ fand man gute Übereinstimmung. Bei einigen anderen Cellulosederivaten scheinen noch einige Abweichungen zu bestehen.⁵⁾

Kürzlich ist eine Arbeit von Mosimann²⁾ erschienen, in welcher an fraktionierten Nitrocellulosen vergleichende viscosimetrische und Ultrazentrifugenbestimmungen durchgeführt worden sind. Ähnliche Messungen unter Anwendung des osmotischen Druckes habe ich vor einem Jahr mit E. Husemann⁶⁾ publiziert. Ein Vergleich der Resultate beider Methoden an Nitrocellulosen ist daher jetzt möglich und soll im folgenden durchgeführt werden.

II. Osmotische Messungen an fraktionierten Nitrocellulosen und ihr Vergleich mit Viscositätsmessungen und Endgruppenbestimmungen.

Das Ziel der Arbeit von E. Husemann und G. V. Schulz⁶⁾ bestand darin, unter genauer Berücksichtigung aller etwa vorhandenen Fehlerquellen einen Vergleich zwischen osmotischen und viscosimetrischen Bestimmungen durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe fraktionierter Nitrocellulosen hergestellt und von diesen die Viscositätszahl und das osmotische Molekulargewicht bestimmt.

Es sei kurz auf die in dieser Arbeit angewandten Methoden eingegangen:

1. Ausgangsmaterial: Die Nitrocellulosen wurden durch Nitrierung mehr oder weniger stark abgebauter Baumwollpräparate hergestellt. Ihr Stickstoffgehalt lag zwischen 12,96 und 13,25%. Der Abbau wurde nach 3 Methoden vorgenommen: hydrolytisch durch Phosphorsäure (homogen) bzw. Kaliumbisulfit (heterogen) und oxydativ durch Luftsauerstoff in Schweizer Lösung.

2. Fraktionierungsmethode: Fraktioniert wurde aus Acetonlösung durch sukzessive Zugabe von Wasser. Um eine möglichst homogene Reihe scharf fraktionierter Präparate zu erhalten, wurde das früher vom Verfasser ausgearbeitete Verfahren verwendet.⁷⁾ Die Fraktionierungen wurden im Thermostaten vorgenommen, was unbedingt nötig ist, wenn man einwandfreie Resultate erzielen will, da die Löslichkeit makromolekularer Stoffe in Lösungsmittel-Fällungsmittelgemischen sehr temperaturabhängig ist.⁸⁾ Selbstverständlich sind die so gewonnenen Fraktionen keine molekular völlig einheitlichen Substanzen. Ihre Uneinheitlichkeit ist aber so gering, daß der viscosimetrische Durchschnitt ihres Molekulargewichtes nur etwa 3—5% über dem wahren mittleren Molekulargewicht liegt.⁷⁾

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).

⁴⁾ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie 2. Aufl. (Braunschweig 1941), S. 186.

⁵⁾ The Svedberg, Die Ultrazentrifuge 1940; Artikel von Kraemer.

⁶⁾ E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **52**, 1 (1942).

⁷⁾ G. V. Schulz, ebenda **46**, 137 (1940); **47**, 155 (1940).

⁸⁾ G. V. Schulz u. B. Jirgensons, ebenda **46**, 105 (1940).

3. Die osmotischen Bestimmungen wurden nach einer früher beschriebenen Methode vorgenommen.³⁾ ⁴⁾

4. Zur viscosimetrischen Charakterisierung der Präparate diente ihre Viscositätszahl Z_η , das ist der Grenzwert von η_{sp}/c für verschwindende Konzentration. Die Konzentration c wird hierbei in g/Liter gerechnet. Die Grenzwertbildung geschah nach einer rechnerischen Methode,¹⁰⁾ deren Anwendbarkeit auf Nitrocellulosen in der Arbeit nachgeprüft wurde.

Das Ergebnis dieser Messungen ist in Tab. 1 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Staudingersche Gleichung

$$(1) \quad Z_\eta = K_m \bar{P},$$

in welcher \bar{P} der mittlere Polymerisationsgrad ist, im Bereich von $\bar{P} = 61$ bis 1420 (Molekulargewichte von 17 000—396 000) ausgezeichnet stimmt. Die Schwankungen der durch Vergleich osmotischer mit viscosimetrischen Bestimmungen nach (1) erhaltenen K_m -Konstanten beträgt im Durchschnitt $\pm 2,6\%$, während die osmotischen Bestimmungen eine Streuung von $\pm 1,5\%$ und die Bestimmung der Viscositätszahl eine Streuung von $\pm 1\%$ aufweisen. Die Streuung der K_m -Werte ergibt sich also einfach als Summation der Streuung der beiden Meßmethoden, so daß in dem recht großen untersuchten Bereich die Staudingersche Gleichung (1) innerhalb der Meßfehlergrenzen exakt stimmt.

Tabelle 1.

Mittleres Molekulargewicht und Viscositätszahl (in Aceton) fraktionierter Nitrocellulosen nach E. Husemann und G. V. Schulz.⁶⁾

\bar{M}	\bar{P}	Z_η	$K_m \cdot 10^4$ nach (1)
Hydrolytisch abgebaut			
17 000	61	0,047	7,7
41 000	145	0,116	8,05
45 000	163	0,143	8,75
81 000	291	0,224	7,7
129 000	465	0,387	8,3
146 000	524	0,438	8,35
186 000	670	0,560	8,35
195 000	698	0,591	8,45
286 000	1020	0,850	8,35
396 000	1420	1,154	8,1
Oxydativ abgebaut			
179 000	640	0,650	10,15
219 000	780	0,798	10,25
224 000	800	0,810	10,1
318 000	1140	1,12	9,85
367 000	1310	1,38	10,5
371 000	1359	1,46	10,5

Die Zahlen in Tab. 1 sind in Abb. 1 graphisch aufgetragen. Man sieht, daß der durch Gleichung (1) geforderte lineare Zusammenhang

⁹⁾ G. V. Schulz, J. prakt. Chem. [2], 161, 147 (1942).

zwischen Polymerisationsgrad und Viscositätszahl ausgezeichnet erfüllt ist. Daß die K_m -Konstante der oxydativ abgebauten Produkte um etwa 20% höher ist als die der hydrolytisch abgebauten, hängt mit chemischen Unterschieden der beiden Reihen zusammen, die sich auch noch auf andere Weise äußern.¹¹⁾

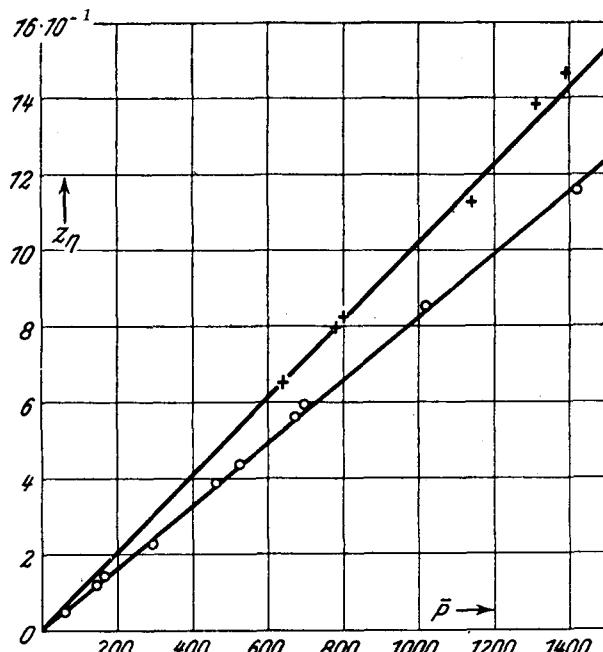


Abb. 1. Viscositätszahl (in Aceton) in Abhängigkeit vom osmotisch gemessenen Polymerisationsgrad bei fraktionierten Nitrocellulosen [E. Husemann u. G. V. Schulz⁶]. + oxydativ abgebaut; o hydrolytisch abgebaut

In diesem Zusammenhang sei auf eine Reihe von Untersuchungen hingewiesen, in denen die osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen durch chemische Methoden nachkontrolliert wurden. Im hemikolloiden Bereich verglichen Staudinger und Eder¹²⁾ die osmotisch bestimmten Molekulargewichte mit den nach einer Endgruppenmethode ermittelten. Sie verwandten hierbei in einer modifizierten Form die erstmals von Bergmann und Machemer¹³⁾ benutzte Hypojodidmethode. Wie Tab. 2 zeigt, stimmen die nach beiden Methoden ermittelten Molekulargewichte im Bereich von 5000—15 000 gut überein.

¹⁰⁾ G. V. Schulz u. F. Blaschke, ebenda 158, 130 (1941).

¹¹⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Naturwiss. 29, 534 (1941).

¹²⁾ H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. [2], 159, 39 (1941).

¹³⁾ M. Bergmann u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 316 (1930).

Eine sehr beträchtliche Erweiterung des Bereiches der Endgruppenmethoden erzielten Husemann und Weber,¹⁴⁾ indem sie die aldehydische Endgruppe der Cellulose nach ihrer Überführung in eine Carboxylgruppe mit Hilfe der „Reversibel-Methylenblaumethode“ von O. H. Weber¹⁵⁾ quantitativ bestimmten. Diese Resultate sind in Tab. 3 dargestellt.

Tabelle 2.

Vergleich osmotischer Messungen und Endgruppenbestimmungen an Celluloseacetaten nach Staudinger und Eder.¹²⁾

Osmotisches Mol.-Gew.	Jodometrisch. Mol.-Gew.
5 700	5 900
7 900	7 900
8 200	9 000
11 700	11 000
15 800	15 100

Tabelle 3.

Vergleich osmotischer Messungen mit Endgruppenbestimmungen an Nitrocellulosen bzw. Cellulosen nach E. Husemann und O. H. Weber.¹⁴⁾

Osmotisches Mol.-Gew.	Osmotischer Polym.-Grad	Polym.-Grad nach Endgruppengehalt
70 000	250	269
102 000	363	366
131 000	467	538
215 000	770	820
339 000	1210	1230

Durch die geschilderten Arbeiten ist es gelungen, die Resultate der osmotischen, der viscosimetrischen und der Endgruppenmethode bis zum Molekulargewicht von etwa 400 000 in vollständige Übereinstimmung zu bringen. Der Umstand, daß sich in dem ganzen Bereich keine Andeutung einer Abweichung der Resultate der einen Methode von einer der beiden anderen zeigte, berechtigt dazu, die viscosimetrische Methode, welche am einfachsten durchführbar ist, noch ein Stück über diesen Bereich hinaus (etwa bis zum Polymerisationsgrad 3000) anzuwenden, ohne daß man befürchten müßte, hierbei einen ins Gewicht fallenden Fehler zu machen.

III. Mit der Gleichgewichtszentrifuge ermittelte Molekulargewichte und Viscositätszahl.

Die Mosimannschen Molekulargewichtsbestimmungen mit der Gleichgewichtsultrazentrifuge wurden an Nitrocellulosefraktionen vorge-

¹⁴⁾ E. Husemann u. O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2], 161, 1 (1942).

¹⁵⁾ O. H. Weber, ebenda 158, 33 (1941).

nommen, die früher Fivian¹⁶⁾ hergestellt hatte. Um einen Vergleich mit den im vorigen Abschnitt beschriebenen Messungen durchführen zu können, muß zunächst auf die Fivianschen Präparate eingegangen werden. Die Fivianschen Ausgangsprodukte, die von Mosimann verwendet wurden, sind in Tab. 4 zusammengestellt. Der Stickstoffgehalt dieser Präparate ist durchweg niedriger als derjenige der von uns verwendeten Präparate. Der Abbau wurde leider in recht undurchsichtiger Weise vorgenommen, indem entweder technische Produkte benutzt wurden, oder das Nitrat durch eine nachträgliche Oxydation abgebaut wurde, wodurch zweifellos die chemische Definiertheit der Präparate gelitten hat.

Tabelle 4.
Die Fivianschen Präparate (Ausgangscellulosen, Abbau und Nitrierung).

Nr.	N-Gehalt in %	Z_η in Butylacetat*)	DM nach Fivian	Herstellungsart
I	12,15	0,592	113 000	Gebleichte, abgebaute Linters (wie in Kunstseidenindustrie verwendet).
II	12,00	2,48	459 000	Nitrierung von Linters in $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$.
III	12,05	1,17	223 000	Wie II; nur mit geringerer Vorsicht, so daß Abbau eintrat.
IV	12,15	0,063	12 500	Oxydative Behandlung des Nitrates, so daß abgebautes braun gefärbtes Produkt entstand.
V	10,5	0,0117	2 700	Wie IV behandelt, nur noch brütaler.

*) Umgerechnet.

Bei der Fraktionierung wurde als Lösungsmittel Aceton, als Fällungsmittel Ligroin verwendet. Die Fraktionierung wurde in der Weise vorgenommen, daß zunächst eine Reihe von Hauptfraktionen I, II, III usw. hergestellt wurden. Diese wurden wieder aufgelöst und neu zerlegt, so daß z. B. Fraktionen I 1, I 2, I 3 usw. entstanden. Im Gegensatz zu dem von uns angewandten Verfahren entsteht bei dieser Arbeitsweise keine homogene Reihe von Fraktionen, sondern die Verhältnisse werden ziemlich unübersichtlich, da sich die Fraktionen hinsichtlich ihrer Molekulargewichte vielfach überschneiden, und auch in ihrer Uneinheitlichkeit recht verschieden sind. Das Fiviansche Material ist also zur Prüfung des Staudingerschen Viscositätsgesetzes zweifellos weniger gut geeignet als das von uns verwendete.

An acht dieser Fraktionen führte Mosimann Molekulargewichtsbestimmungen durch, welche in Tab. 5 zusammengestellt sind. Um die

¹⁶⁾ W. Fivian, Dissertation Bern 1939.

Messungen beurteilen zu können, muß noch etwas auf die Art der Molekulargewichte eingegangen werden. Osmotische Messungen liefern unmittelbar das mittlere Molekulargewicht,¹⁷⁾ das Mosimann in der Terminologie von Lansing und Kraemer¹⁸⁾ mit M_n (Zahlendurchschnitt) bezeichnet. Viscosimetrische Messungen und solche mit der Ultrazentrifuge liefern ein höheres Molekulargewicht, das Mosimann entsprechend Lansing und Kraemer als M_w bezeichnet (Gewichtsdurchschnitt). Um aus M_w das wahre mittlere Molekulargewicht M_n zu erhalten, muß die Uneinheitlichkeit der Stoffe bekannt sein. Nun zeigt zwar die Ultrazentrifuge an, daß die Stoffe uneinheitlich sind, aber sie liefert nicht die Verteilung der Molekulargewichte. Lansing und Kraemer¹⁸⁾ schlagen folgendes Verfahren zur Bestimmung der Uneinheitlichkeit vor. Legt man der Molekulargewichtsverteilung eine bestimmte Funktion zu grunde, so kann ein Parameter dieser Funktion β als Maß der Uneinheitlichkeit gelten, und wenn man diesen kennt, so läßt sich M_n aus M_w berechnen. β läßt sich in bestimmter Weise aus dem Sedimentationsgleichgewicht berechnen. Voraussetzung dieses Verfahrens ist jedoch, daß die Verteilung tatsächlich der Lansing-Kraemerschen Funktion gehorcht. Man kann mit Sicherheit sagen, daß dieses bei den von Mosimann verwendeten Präparaten nicht der Fall ist.¹⁹⁾ Daher sind die von Mosimann aufgegebenen Werte von M_n äußerst unsicher und wir wollen lieber zum Vergleich die M_w -Werte Mosimanns benutzen, aus denen nach Division durch das Molekulargewicht des Grundmoleküls der Polymerisationsgrad P_w erhalten wird.

Tabelle 5.

Vergleich der mit der Ultrazentrifuge bestimmten Molekulargewichte mit den Viscositätszahlen der Fivianschen Fraktionen nach H. Mosimann.²⁾

Nr.	Z_η in Butylacetat	M_w	P_w	$K_m \cdot 10^4$ aus P_w	P_n	β
IV/6	0,021	10 000	(37)	(5,7)	—	0,3
IV/5	0,056	18 300	68	8,25	37	1,1
IV	0,063	20 700	75,5	8,35	51	0,7
IV/3/3	0,108	29 700	110	9,8	86	1,4
I/7	0,111	29 900	110	10,1	69	0,9
IV/3/1	0,137	37 200	138	9,9	—	1,4
III/6	0,196	65 400	242	8,1	—	1,0
I/6	0,259	80 200	297	8,7	—	—
Mittelwert: 9,05						

¹⁷⁾ Das mittlere Molekulargewicht ist die Zahl, durch welche man eine gegebene Menge (in Gramm) dividieren muß, um die darin enthaltene Anzahl Mole zu erhalten. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 (1936); **47**, 155 (1940).

¹⁸⁾ W. D. Lansing u. E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1369 (1935).

¹⁹⁾ Zur Beurteilung des Verfahrens von Lansing und Kraemer vgl. die voranstehende Arbeit.

Noch eine weitere Unsicherheit steckt in den Mosimannschen Molekulargewichten. Die Nitrocellulosen zeigen starke Abweichungen vom van 't Hoff'schen Gesetz, die sich bei osmotischen Messungen und solchen in der Ultrazentrifuge bemerkbar machen. Uneinheitliche Stoffe zeigen außerdem in der Ultrazentrifuge einen Gang im Molekulargewicht, indem sich in Richtung zum Zellenboden hin die höheren Polymeren anreichen. Diese beiden Effekte sind sehr schwer zu trennen, worauf schon Signer und Gross²⁰⁾ hinwiesen. Nach Mosimann ist daher die Anwendbarkeit der Gleichgewichtszentrifuge bei Nitrocellulosen auf Molekulargewichte unter 100 000 beschränkt. Vom Verfasser wurde kürzlich ein Verfahren zur Auswertung derartiger Messungen vorgeschlagen, wobei auch auf Einzelheiten der Mosimannschen Sedimentationsgleichgewichte eingegangen wird.²¹⁾ Wahrscheinlich sind die von diesem Autor angegebenen Molekulargewichte um 10 bis 20% zu niedrig.

Unter Berücksichtigung der soeben besprochenen Einschränkungen können die Ergebnisse der Mosimannschen Versuche etwa folgendermaßen beurteilt werden (vgl. Tab. 5). Aus den Mosimannschen M_w -Werten, die in der 3. Spalte enthalten sind, ergeben sich nach Division durch das Grundmolekulargewicht (unter Berücksichtigung des mittleren Stickstoffgehaltes von 12% ist dieses 270) für die Polymerisationsgrade die Werte der 4. Spalte. Durch Division der Viscositätszahl durch den Polymerisationsgrad erhält man nach (1) den K_m -Wert der Staudingerschen Gleichung. Diese Werte streuen beträchtlich, lassen jedoch keinen Gang außerhalb ihres Streubereiches erkennen. Das sieht man auch, wenn man Z_η gegen P_w graphisch aufträgt, wie es in Abb. 2 geschehen ist. Die Kurve zeigt keine systematische Abweichung von der Linearität, welche außerhalb der Fehlergrenzen läge. Die gekrümmte Kurve, die Mosimann durch die Punkte zieht (Abb. 3 seiner Arbeit), ist ganz willkürlich gezogen, so daß sein Schluß, daß die Staudingersche Gleichung bei höheren Molekulargewichten versagt, unbegründet ist. Dieses würde auch im Gegensatz zu unseren eigenen in Tab. 1 und Abb. 1 dargestellten Versuchsergebnissen stehen, die in einem 5-mal größeren Bereich mit durchweg größerer Genauigkeit das ausgezeichnete Zutreffen der Staudingerschen Gleichung ergeben haben.

Als Mittelwert für die K_m -Konstante ergibt sich aus den Mosimannschen Messungen $9,05 \cdot 10^{-4}$. Das liegt etwa in der Mitte zwischen den von

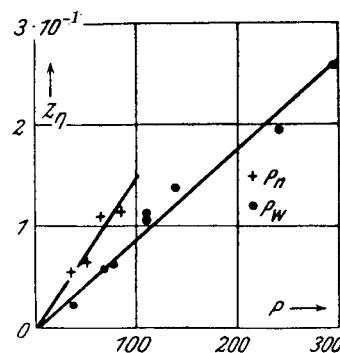


Abb. 2. Viscositätszahl (in Butylacetat) in Abhängigkeit von dem mit der Ultrazentrifuge gemessenen Polymerisationsgrad bei fraktionierten Nitrocellulosen (H. Mosimann)

²⁰⁾ R. Signer u. H. Gross, Helv. Chim. Acta **17**, 335 (1934).

²¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **i93**, 168 (1943).

uns gefundenen Werten für hydrolytische und oxydativ abgebaute Produkte (8,2 bzw. $10,2 \cdot 10^{-4}$). Ein solches Ergebnis ist ungefähr zu erwarten. Die Viscositätszahlen in Butylacetat müßten allerdings nach Messungen von Staudinger und Sorkin²²⁾ etwa 20% höher sein als in Aceton. Andererseits bedingt aber der niedrigere Stickstoffgehalt der Fivianschen Präparate (etwa 12%) gegenüber unseren (etwa 13%) nach Messungen von Wannow²³⁾ wieder eine Erniedrigung des K_m -Wertes von etwa 20%, so daß diese beiden Einflüsse sich ungefähr gegenseitig aufheben.

Stärkere Einwände sind gegen die Ergebnisse Mosimanns über die Polymolekularität seiner Präparate zu machen. Die von Mosimann angegebenen „Uneinheitlichkeitsfaktoren“ β sind in der letzten Spalte der Tab. 5 zusammengestellt. Diese sind nun, wie bereits erwähnt, unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Lansing-Kraemerschen Verteilungsfunktion berechnet, welche jedoch für Fraktionen sicher nicht zutrifft.¹⁸⁾¹⁹⁾ Sie sind infolgedessen auch wesentlich höher als man annehmen darf — selbst bei Berücksichtigung der ziemlich unvollkommenen Fivianschen Fraktioniermethode. Daß diesen β -Werten keine reelle Bedeutung zu kommt, sieht man schon daraus, daß nach Mosimann das unfraktionierte Produkt IV einen niedrigeren β -Wert hat, also einheitlicher sein soll als die Fraktionen IV/3/3, IV/3/1 und IV/5.

In diesem Zusammenhang sei noch auf zwei Einwände von Mosimann gegen unsere Arbeitsweise eingegangen. Dieser Autor behauptet, wir wären der Auffassung „durch Fraktionierung völlig einheitliche Produkte“²⁴⁾ erhalten zu haben. Eine derartige Auffassung haben wir nie vertreten, wir haben im Gegenteil folgendes gesagt:²⁵⁾ „Auffallend ist, daß die zweifellos etwas wechselnde Uneinheitlichkeit der Präparate keine merkliche zusätzliche Streuung in den K_m -Konstanten hervorruft. Das ist darauf zurückzuführen, daß die K_m -Konstanten von gut fraktionierten Produkten nur um etwa 3—5% über den von vollständig einheitlichen Produkten liegen, so daß für die hierdurch verursachte Streuung nur ein sehr geringer Spielraum übrig bleibt“.

Damit entfällt auch der Einwand, daß Fraktionen wegen ihrer stark-wechselnden Uneinheitlichkeit überhaupt keine exakte Prüfung der Staudingerschen Gleichung erlauben (was übrigens im Gegensatz zu dem steht, was Mosimann selbst tut). Die Uneinheitlichkeit von sorgfältig hergestellten Fraktionen ist sehr gering, wie Rechnungen, die sich auf ausgedehnte Versuchsreihen stützen, zeigen. Auch bei hohen Polymerisationsgraden nimmt die relative Trennbarkeit und damit die Frak-

²²⁾ H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1993 (1937).

²³⁾ H. A. Wannow, Koll.-Z. **102**, 29 (1943).

²⁴⁾ Von Mosimann in Anführungsstriche gesetzt.

²⁵⁾ E. Husemann u. G. V. Schulz, a. a. O. S. 19.

tionierbarkeit bei Einhaltung der erforderlichen Versuchsbedingungen (besonders sorgfältiger Temperaturkonstanz) nicht ab, wie ich seinerzeit nachgewiesen habe.²⁶⁾

Mosimann teilt mit, daß einige Fraktionen von Fivian Verteilungsfunktionen mit zwei Maxima besaßen. Das ist von vornherein nicht unmöglich. Genauere Untersuchungen über die Molekulargewichtsverteilung in abgebauten Cellulosen²⁷⁾ und daran anschließende Rechnungen²⁸⁾ zeigten nämlich, daß diese Verteilungen sehr unregelmäßig sind, und daß ganz bestimmte Polymerisationsgrade um mehrere Größenordnungen häufiger sind als ihre Nachbarn. Das Maximum des kontinuierlichen Anteils einer Fraktion wird nun im allgemeinen eine andere Lage haben, als ein ihr beigemischter „unstetiger“ Polymerisationsgrad, was bei der Sedimentation in der Geschwindigkeitszentrifuge zu zwei, und unter Umständen mehreren Maxima führen würde. — Wenn Mosimann aus einem solchen Befund Einwände gegen unsere Untersuchungen über Verteilungen machen will, so ist dieses jedoch ganz unbegründet. Besonders die Methode, durch vergleichende osmotische und viscosimmetrische Untersuchungen, die Uneinheitlichkeit zu berechnen, wird hiervon gar nicht berührt, da die früher gegebene Definition der Uneinheitlichkeit ganz unabhängig von der speziellen Verteilungsfunktion ist.¹⁹⁾ Dagegen verliert der Kraemer'sche Uneinheitlichkeitsfaktor β in solchen Fällen jede reelle Bedeutung.

Schließlich sei noch auf die Beziehung zwischen Sedimentationsgleichgewicht und osmotischem Druck eingegangen. Schon Signer und Groß²⁰⁾ wiesen darauf hin, daß die Gleichgewichtszentrifuge im Grunde eine osmotische Methode ist, jedoch ist, wie ich a. a. O.²⁹⁾ nachwies, der Zusammenhang weniger einfach, als man häufig annimmt. Das Sedimentationsgleichgewicht hängt nämlich nicht unmittelbar mit dem osmotischen Druck zusammen, sondern mit seiner Ableitung nach der Konzentration $\partial p/\partial c$. Nun versucht Mosimann aus seinen Molekulargewichten M_w , die mit wachsender Konzentration scheinbar abnehmen (ebenso wie bei direkten osmotischen Messungen) unmittelbar den „mittleren“ osmotischen Druck in der Zentrifugenzelle nach der van't Hoff'schen Gleichung

$$(2) \quad p = \frac{RTc}{M_w}$$

auszurechnen. Dieses ist jedoch nicht zulässig; für den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck gilt vielmehr, wie ich nachwies, die Gleichung

$$(3) \quad \frac{\partial p}{\partial c} = \frac{(1 - V_\varrho)w^2 x \, dx}{d \ln c}$$

(V partielles spez. Volumen der gelösten Substanz, c Konzentration im

²⁶⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **46**, 137 (1940).

²⁷⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **52**, 23 (1942).

²⁸⁾ G. V. Schulz, ebenda **52**, 50 (1942).

²⁹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **193**, 168 (1943).

Abstand x vom Rotationszentrum, ρ Dichte der Lösung, w Winkelgeschwindigkeit).

Aus den Mosimannschen Gleichgewichten läßt sich $\partial p/\partial c$ in Abhängigkeit von c nach (3) ausrechnen und daraus erhält man dann durch Integration für den osmotischen Druck des Präparates I/6 die Gleichung

$$(4) \quad \frac{p}{c} \cdot 10^3 = 2,3 + 0,335 c.$$

Diese Zusammenhänge sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. Die ausgezogenen Linien entsprechen direkten osmotischen Messungen, die in

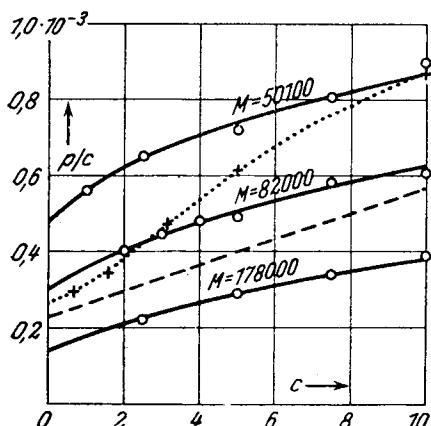


Abb. 3. Reduzierte osmotische Drucke in Abhängigkeit von der Konzentration (Nitrocellulosen in Aceton)

—○— direkt gemessen,³⁾
 ...+... von Mosimann aus seinen Sedimentationsgleichgewichten nach Gleichung (2) berechnet,
 - - - aus den Sedimentationsgleichgewichten nach (3) und (4) berechnet

einer früheren Arbeit³⁾ an drei Nitrocellulosen in Aceton durchgeführt worden sind. Die punktierte Linie gibt die von Mosimann nach (2) aus seinen Messungen berechneten osmotischen Drucke an. Man sieht, daß diese sehr stark von den direkt gemessenen Werten abweichen, also nicht zutreffend sein können. Die gestrichelte Linie ist aus den Mosimannschen Versuchsdaten nach (3) und (4) berechnet. Es zeigt sich, daß sich die so berechneten osmotischen Drucke recht gut den direkt gemessenen anpassen. [Daß diese Kurve etwas steiler ist, liegt wahrscheinlich an einigen Vernachlässigungen, die bei Berechnung der Konstanten in Gleichung (4) gemacht werden mußten.]

Aus der Lage dieser Kurve ist zu schließen, daß das Präparat I/6 ein höheres Molekulargewicht hat als Mosimann angibt, nämlich etwa 104 000. Im ganzen zeigt sich aber, daß die direkten osmotischen Bestimmungen und die Gleichgewichtsmessungen in der Ultrazentrifuge bei richtiger Auswertung zu innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmenden und übersichtlichen Ergebnissen führen.

IV. Schlußfolgerungen.

Ein Vergleich der osmotischen Methode mit der des Sedimentationsgleichgewichtes ergibt in methodischer Hinsicht etwa folgendes. Die osmotischen Versuche sind im allgemeinen leichter auswertbar, weil der osmotische Druck bei polymolekularen Stoffen nur vom mittleren Molekulargewicht abhängt. Das so erhaltene Molekulargewicht ist daher eine für jeden Stoff eindeutige Stoffkonstante. Die Sedimentationsmessungen sind bei Überlagerung der Polymolekularität mit Abweichungen von den idealen Lösungsgesetzen nur äußerst schwer auswertbar, weil diese beiden Einflüsse bisher nicht exakt trennbar waren.²⁹⁾ Die Ultrazentrifuge zeigt in solchem Fall zwar (über die osmotische Messung hinausgehend) an, daß der Stoff uneinheitlich ist, jedoch liefert sie dann weder genau das mittlere Molekulargewicht noch ein genaues Maß der Uneinheitlichkeit. Es wird daher meist einfacher sein, das mittlere Molekulargewicht durch eine osmotische Messung, und die Molekulargewichtsverteilung durch eine quantitative Fraktionierung, bzw. die Uneinheitlichkeit durch Vergleich einer osmotischen und einer viscosimetrischen Bestimmung zu ermitteln.

Die Resultate der osmotischen Methode und der des Sedimentationsgleichgewichtes haben sich, wie schon erwähnt, bisher bei Polystyrolen bis zum Molekulargewicht 80 000 und bei Methylcellulosen bis 25 000 als übereinstimmend erwiesen. Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß auch bei Nitrocellulosen etwa bis zum Molekulargewicht 100 000 Übereinstimmung besteht. Ein völlig exakter Vergleich ließ sich leider bisher noch nicht durchführen, weil die Sedimentationsmessungen teils wegen der weniger gut definierten Präparate, teils wegen der schwierigen Auswertung noch nicht die gleiche Genauigkeit erreicht haben wie die osmotischen Bestimmungen.