

Aus dem physikalischen Betrieb der I. G. Farbenindustrie A. G. Ludwigshafen und dem Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock

## Vergleichende Untersuchung des osmotischen Druckes, der Diffusion, der Sedimentation in der Ultrazentrifuge und der Viskosität an Polystyrolen<sup>1)</sup>

von

J. Hengstenberg und G. V. Schulz

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 20. April 1944)

Die Molekulargewichte einer Reihe von Polystyrolen werden osmotisch in Toluol und in Methyl-Isopropylketon bestimmt. Von den gleichen Stoffen wird in M.-I.-Keton die Diffusionskonstante und die Sedimentationskonstante in der Geschwindigkeitsultrazentrifuge bestimmt, und aus diesen beiden Größen nach der Svedbergschen Gleichung das Molekulargewicht ausgerechnet. Die nach beiden Methoden bestimmten Molekulargewichte stimmen im Bereich von 100 000 bis zu 1 000 000 innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Die Zusammenhänge zwischen Sedimentationskonstante, Diffusionskonstante, Viskosität und osmotischem Druck werden im Hinblick darauf untersucht, die Extrapolation dieser Größen auf unendliche Verdünnung sicherer zu gestalten.

Es wird versucht, aus den gemessenen Reibungsgrößen Aufschluß über die physikalische Gestalt der Makromoleküle zu erhalten. Für die Abhängigkeit der Viskositätszahl, der Diffusions- und der Sedimentationskonstante vom Molekulargewicht ergeben sich in Methyl-Isopropylketon als Lösungsmittel die Gesetzmäßigkeiten, welche W. Kuhn für „undurchspülte“ Knäuel voraussagt. In Toluol gelten die Gesetzmäßigkeiten durchspülter Knäuel. Dem Versuch, aus diesen Daten den Knäuelungsgrad bzw. das Knäuelungsvolumen zu berechnen stehen noch große Schwierigkeiten entgegen. Es wird darauf hingewiesen, daß zur Ermittlung der Gestalt der Moleküle noch andere makroskopische Eigenschaften herangezogen werden müssen.

### I. Einleitung.

Die zur Zeit gebräuchlichsten Methoden zur absoluten Molekulargewichtsbestimmung makromolekularer Stoffe beruhen auf der Messung des osmotischen Druckes<sup>2)</sup> und Messungen mit der Ultrazentrifuge<sup>3.)</sup>

<sup>1)</sup> 20. Mitteilung über Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen; 19. Mitteilung: E. Husemann u. G. V. Schulz, J. makromol. Chem. 1 (1943) 197.

<sup>2)</sup> Vgl. G. V. Schulz, Fortschr. d. Chem. Phys. u. Techn. makromol. Stoffe 2, 49 (1941).

<sup>3)</sup> Vgl. The Svedberg u. K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, Dresden u. Leipzig 1940.

Für die Ultrazentrifuge wiederum sind 2 voneinander unabhängige Bestimmungsverfahren ausgearbeitet worden: Die Methode des Sedimentationsgleichgewichtes und der Sedimentationsgeschwindigkeit, wobei die zweite Methode zur Auswertung noch die Kenntnis der Diffusionskonstanten erfordert. Zur Sicherung der Molekulargewichte wäre es von großer Bedeutung, die Ergebnisse der 3 Methoden zu vergleichen, indem diese an möglichst vielen Beispielen auf denselben Stoff angewendet würden.

Solche Vergleiche sind an einigen Proteinen gemacht worden, und haben im allgemeinen zu befriedigender Übereinstimmung geführt.<sup>4)</sup> Noch wichtiger wäre es, auch für Stoffe, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, derartige vergleichende Messungen zu machen, denn bei diesen sind wegen der bei ihnen auftretenden starken Abweichungen von den idealen Lösungsgesetzen sämtliche Methoden nur in extrapolatorischer Weise anwendbar. Die Extrapolation der Meßergebnisse auf „unendliche“ Verdünnung wird teils rechnerisch teils graphisch vorgenommen, und wenn auch die grundsätzliche Zulässigkeit einer Extrapolation gut begründet werden kann,<sup>2)5)</sup> so wäre es doch nicht unmöglich, daß die Resultate durch systematische Fehler beeinträchtigt werden, zumal noch keine voll befriedigende Theorie der makromolekularen nichtidealen Lösungen aufgestellt werden konnte. Es ist nun anzunehmen, daß derartige Fehler — falls sie vorhanden sind — für jede Methode charakteristisch sind, so daß sich bei einem Vergleich systematische Abweichungen ergeben müßten.

An makromolekularen Nichteiweißstoffen sind solche direkten Vergleiche bisher noch nicht in systematischer Weise angestellt worden.<sup>6)</sup> Das Ziel vorliegender Arbeit ist es, einen ersten derartigen Versuch zu machen. Wir haben eine Reihe von Polystyrolen mit Molekulargewichten von etwa 100 000 bis 1 000 000 osmotisch und in der Geschwindigkeits-Ultrazentrifuge durchgemessen und gleichzeitig ihre Diffusionskonstanten bestimmt. Es ergab sich hierbei, wie im folgenden gezeigt

<sup>4)</sup> S. P. L. Sørensen, Z. physiol. Chem. 109, 292 (1925). — N. F. Burk u. D. M. Greenberg, J. biol. Chem. 87, 197 (1930); 98, 353 (1932). — G. S. Adair u. M. E. Robinson, Biochem. J. 24, 1864 (1930).

<sup>5)</sup> G. V. Schulz, Z. Elektrochem. 45, 652 (1939).

<sup>6)</sup> An 2 Polystyrolen vom Molekulargewicht 35000 und 80000 wurde früher Übereinstimmung zwischen dem osmotischen und dem mit der Gleichgewichts-Ultrazentrifuge erhaltenen Molgew. gezeigt [G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176, 317 (1936)]. — Sonst wurden nur indirekte Vergleiche durch Vermittlung der Viskositätszahl angestellt H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, Braunschweig 1940, S. 140; vgl. auch den Artikel von Kraemer in Svedberg u. Pedersen, loc. cit.

wird, daß die nach den verschiedenen Methoden bestimmten Molekulargewichte innerhalb der Fehlergrenzen vollständig übereinstimmen (Abschnitt III—V).

Es war weiter von Interesse, nicht nur die Resultate der Methoden, sondern auch diese selbst bzw. die ihnen zugrundeliegenden Meßgrößen unmittelbar im Hinblick auf ihren inneren Zusammenhang zu untersuchen. In einer früheren Arbeit<sup>7)</sup> wurde gezeigt, daß enge Beziehungen zwischen dem osmotischen Druck einerseits und dem Sedimentationsgleichgewicht und der Diffusionskonstanten andererseits bestehen, und zwar auch dann, wenn die idealen Lösungsgesetze nicht mehr anwendbar sind. Ein Vergleich von Sedimentationsgleichgewicht und osmotischem Druck auf Grund von in der Literatur vorliegender Messungen<sup>8) 9) 10)</sup> ergab eine vollständige Bestätigung der theoretisch abgeleiteten Beziehungen.<sup>7) 11)</sup> Zur Klärung der nicht ganz so eindeutig ableitbaren Zusammenhänge zwischen osmotischem Druck und Diffusionskonstante soll in dieser Arbeit Material gebracht werden, das allerdings noch vermehrt werden muß (Abschnitt VI).

Schließlich wird in den letzten Abschnitten (VII und VIII) versucht, einen Beitrag zur Frage nach der physikalischen Gestalt der Moleküle zu bringen. Aus der Sedimentationsgeschwindigkeit und der Diffusionsgeschwindigkeit ist ein molekularer Reibungsfaktor abzuleiten, der von der Gestalt der Moleküle abhängt und insbesondere durch eine mehr oder weniger starke Knäuelung der Moleküle beeinflusst werden müßte. Die Bestimmung der spezifischen Viskosität von Lösungen ergibt einen Reibungsfaktor, der bei einer andersartigen Beanspruchung der Moleküle auftritt. Von W. und H. Kuhn<sup>12)</sup> sind kürzlich Beziehungen für diese Größen unter der Annahme, daß die Moleküle geknäuelte sind, abgeleitet worden. Die Gültigkeit dieser Beziehungen für Polystyrole wird im letzten Abschnitt dieser Arbeit untersucht.

## II. Die verwendeten Präparate.

Es wurden 8 Polystyrole verschiedenen Molekulargewichts, verschiedener Darstellungsart und Herkunft verwendet, die in Tabelle I

<sup>7)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **193** 168, (1944).

<sup>8)</sup> E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **52**, 1 (1942). — G. V. Schulz, ebenda (A) **176**, 317 (1936).

<sup>9)</sup> H. Mosimann, Helv. Chim. Acta **26**, 369 (1943).

<sup>10)</sup> R. Signer u. H. Gross, ebenda **17**, 335 (1934).

<sup>11)</sup> G. V. Schulz, J. makromol. Chem. **1**, 146 (1943).

<sup>12)</sup> W. Kuhn u. H. Kuhn, Helv. Chim. Acta **26**, 1394 (1943).

aufgeführt sind. Bis auf die Produkte 5 und 7 sind die Präparate unfraktioniert, jedoch auch bei diesen war die Fraktionierung nicht sehr wirksam, da das Ausgangsprodukt nur in 3 bis 4 Fraktionen zerlegt wurde.

Wie in einigen früheren Arbeiten gezeigt wurde, sind die Polystyrole wahrscheinlich verzweigt.<sup>13)</sup> Der Verzweigungsgrad hängt von den Herstellungsbedingungen, besonders der Polymerisationstemperatur ab. Das Präparat 5 ist wahrscheinlich unverzweigt, oder jedenfalls nur sehr wenig verzweigt. Das äußert sich in einer verhältnismäßig sehr hohen Viskositätszahl (4. Spalte) bzw. einem sehr hohen Staudingerschen  $K_m$ -Wert. In der 5. Spalte steht der Fikentschersche  $k$ -Wert (vergl. Abschnitt VII). Der Verzweigungsgrad scheint bei den übrigen Produkten ziemlich gleich zu sein, da ihre  $K_m$ -Werte, wie Tabelle 8 zeigt, nahe beieinander liegen.

Tabelle I.  
Die verwendeten Präparate.

Nr.	Bezeichnung u. Herkunft	Herstellung	$Z_\eta \cdot 10^2$ (Toluol)	$k \cdot 10^3$ (Benzol)	Wahrscheinlichstes Mol. Gew. (Tab.5)
1	P I (Lu)	thermisch bei 130 bis 180° C (unfrakt.)	6,5	56	ca 85 000
2	800 (Ro)	thermisch bei 132° in benzolischer Lösg. (unfrakt.)	5,9	48,5	90 000
3	P III (Lu)	thermisch bei etwa 80° C (unfrakt.)	12,1	71	175 000
4	1280 (Ro)	thermisch bei 140° C (unfrakt.)	11,4	66	180 000
5	20° IV (Ro)	thermisch bei 20° C (fraktioniert)	21,5	93	202 000
6	P IV (Lu)	thermisch bei 86° C (unfrakt.)	22,1	96	380 000
7	80° II (Ro)	thermisch bei 80° C (fraktioniert)	25,2	101	430 000
8	EF (Lu)	Emulsionsspolymerisat (unfrakt.)	62,2	150	1 050 000

Das Produkt PI ist außerordentlich uneinheitlich, da es bei variabler Temperatur hergestellt wurde.

<sup>13)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935).  
— G. V. Schulz, Z. physik Chem. (B) 44, 227 (1939).

### III. Osmotische Bestimmungen.

Die osmotischen Messungen wurden in der früher beschriebenen Apparatur<sup>14)</sup> ausgeführt. Es wurden von jedem Stoff eine Reihe von Konzentrationen gemessen. Als Lösungsmittel wurden Toluol und Methylisopropylketon verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt. Wie man sieht, steigen die reduzierten osmotischen Drucke  $p/c$  mit wachsender Konzentration  $c$  an und zwar in Toluol stärker als in Methylisopropylketon.

Tabelle 2.  
Osmotische Messungen an Polystyrolen in Methyl-Isopropylketon.

$c$	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	$RTc/p$	$\lim p/c \cdot 10^3$	$M$ extrapoliert
1280 (Ro)					
5,0	0,70	0,140	174 000	0,128	190 000
9,9	1,50	0,152	161 000		
19,8	3,16	0,159 <sub>5</sub>	153 000		
P IV (Lu)					
5,0	0,32	0,064	380 000	0,062	390 000
9,9	0,66	0,067	365 000		
19,8	1,60	0,081	303 000		
EF (Lu)					
5,0	0,21 <sub>5</sub>	0,043	570 000	0,028	870 000
9,9	0,56	0,056 <sub>5</sub>	430 000		
19,8	1,67	0,084 <sub>5</sub>	280 000		

Da der Anstieg im Keton verhältnismäßig schwach ist, kann man die in diesem Lösungsmittel gemessenen  $p/c$ -Werte nach der Konzentration  $O$  zurückextrapolieren und dann das Molekulargewicht  $M$  nach der Gleichung

$$M = \frac{RT'}{\lim_{c \rightarrow 0} p/c} \tag{1}$$

ausrechnen. Die Extrapolation für die Polystyrole P IV und EF ist in den Abbildungen 1 und 2 durchgeführt. Es ist auffallend, daß für das sehr hochmolekulare Produkt EF der Anstieg der  $p/c$ -Werte sehr viel stärker ist, als für die beiden niederen Polymeren. Sonst wird im allgemeinen der Anstieg mit zunehmendem Molekulargewicht flacher.<sup>14) 15)</sup>

In Toluol ist der Anstieg stärker, so daß besonders bei den höhermolekularen Produkten die Extrapolationsmethode unsicher wird. Daher wurden in diesem Lösungsmittel die Molekulargewichte nach der früher angegebenen Gleichung

$$M = \frac{RTc}{p(1 - cs)} \quad (2)$$

berechnet. Die Werte von  $s$  in Abhängigkeit vom gemessenen osmotischen Druck wurden der in Ab. 3 dargestellten Kurve entnommen.<sup>14)</sup><sup>15)</sup> Die Werte für  $(1 - cs)$  sind für jeden Meßwert in der 5. Spalte der Tabelle 3 angegeben. Man sieht, daß Gleichung (2) — wie auch in zahlreichen früheren Versuchen — von der Konzentration unabhängige Molekulargewichte liefert.

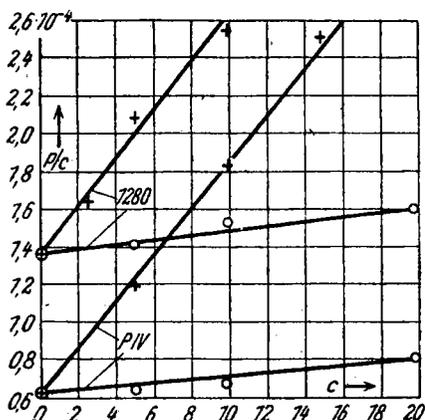


Abb. 1. Reduzierte osmotische Drucke zweier Polystyrole (1280 und PIV) in Toluol (+) und Methylisopropylketon (°).

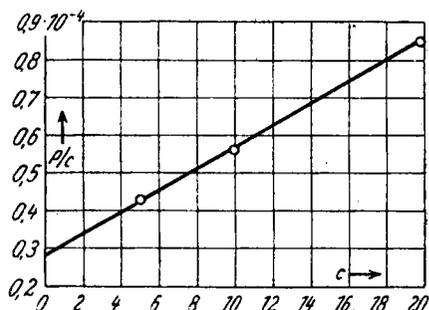


Abb. 2. Reduzierte osmotische Drucke von Polystyrol EF in Methylisopropylketon.

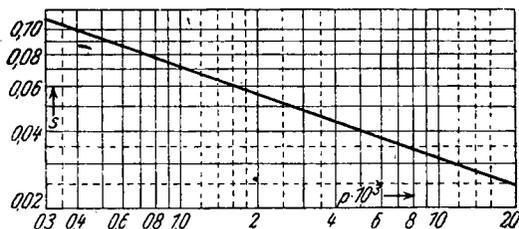


Abb. 3.  $s$ -Werte in Abhängigkeit von osmotischen Druck für Polystyrol in Toluol.

Nur die beiden in Ludwigshafen hergestellten Polystyrole PIV und EF gehorchen nicht genau der Gleichung (2). Auch in einem solchen Fall ist aber die Anwendung dieser Gleichung zweckmäßig. Der darin auftretende Faktor  $1/(1 - cs)$  kompensiert hierbei die Abweichungen vom van t'Hoff'schen Gesetz zwar nur unvollständig, aber doch so weit, daß man die nach (2) berechneten Molekulargewichte leicht nach der

<sup>14)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).

<sup>15)</sup> Vgl. hierüber auch G. V. Schulz, J. prakt. Chem. **161**, 147<sup>o</sup> (1942).

Tabelle 3.  
Osmotische Messungen an Polystyrolen in Toluol.

<i>c</i>	<i>p</i> · 10 <sup>3</sup>	<i>p/c</i> · 10 <sup>3</sup>	<i>RTc/p</i>	$\frac{1-cs}{n}$ Abb. 3	<i>M</i> nach Gl. (2)
P I (Lu)					
5,0	2,22	0,445	55 000	0,73	75 000
9,9	5,40	0,545	44 800	0,61	73 500
800 (Ro)					
2,5	0,83	0,332	73 500	0,81	91 000
5,0	1,79	0,358	68 300	0,71	96 000
9,9	4,27	0,432	56 500	0,58	97 000
14,8	7,58	0,512	47 500	0,49	97 000
P III (Lu)					
5,0	1,06	0,212	115 000	0,65	177 000
9,9	2,68	0,270	90 500	0,495	180 000
19,6	8,20	0,448	58 500	0,330	177 000
1280 (Ro)					
2,5	0,41	0,164	149 000	0,752	198 000
5,0	1,04	0,208	117 000	0,647	182 000
9,9	2,52	0,255	96 000	0,490	195 000
14,8	4,57	0,309	79 000	0,392	202 000
19,6	7,74	0,395	61 800	0,325	190 000
29,0	15,9	0,549	44 500	0,218	204 000
20° Fr IV (Ro)					
5,0	1,03	0,206	119 000	0,655	181 000
9,9	2,50	0,250	98 000	0,485	201 000
14,8	4,75	0,315	78 000	0,39	200 000
19,6	7,80	0,400	61 500	0,34	182 000
29,0	16,0	0,550	45 000	0,23	195 000
P IV (Lu)					
5,0	0,60	0,120	203 000	0,57	358 000
9,9	1,80	0,182	134 000	0,425	315 000
14,8	3,70	0,251	97 500	0,332	293 000
80° Fr II (Ro)					
5,0	0,49	0,098	251 000	0,54	465 000
10,0	1,45	0,145	168 000	0,38	445 000
15,0	3,20	0,213	116 000	0,28	415 000
20,0	5,26	0,263	94 000	0,21	445 000
EF (Lu)					
5,0	0,30 <sub>5</sub>	0,061	400 000	0,45	890 000
9,9	1,2	0,12	202 000	0,32	630 000

Konzentration *c* zurückextrapolieren kann, was bei so starken Abweichungen auf andere Weise äußerst unsicher, wenn nicht unmöglich wäre.

Die aus den Messungen in Methyl-Isopropylketon und in Toluol berechneten Molekulargewichte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen befriedigend überein. Das höchstmolekulare Produkt zeigt eine stärkere Abweichung, doch liegt auch diese innerhalb der Fehlergrenzen, da bei

einem Molekulargewicht von  $10^6$  die Effekte sehr klein, und daher nicht mehr sehr genau meßbar sind. — Das Polystyrol P I erweist sich als außerordentlich uneinheitlich. Das zeigte sich daran, daß es nur mit den allerengsten Membranen (Ultracellafilter „allerfeinst“) meßbar war. Für die anderen Produkte, auch das Polystyrol 800, konnten Ultracellafilter „fein“ verwendet werden, ohne daß Diffusion durch die Membran eintrat.

Im Bereich kleiner Konzentrationen ist der Anstieg der  $p/c$ -Werte mit der Konzentration, wie aus den Abbildungen 1 und 2 hervorgeht, annähernd linear. Es gilt dann die Gleichung

$$\frac{p}{c} = \frac{RT}{M} + \alpha c. \quad (3)$$

Die „Steigungskonstante“  $\alpha$  für die Polystyrole 1280 bzw. PIV ist 1,3 bzw.  $0,9 \cdot 10^{-6}$ , für Polystyrol EF 3,1  $\cdot 10^{-6}$ .

#### IV. Messungen der Sedimentations- und der Diffusionskonstanten.

Die Berechnung des Molekulargewichts erfolgt aus der Sedimentationskonstanten  $s$  und der Diffusionskonstanten  $D$  ohne Voraussetzungen über die Form des Moleküles nach der von Svedberg angegebenen Gleichung

$$M = \left[ \frac{sRT}{D(1 - V\rho)} \right]_{c \rightarrow 0} \quad (4)$$

Hierin bedeuten  $V$  das spezifische Volumen des gelösten Stoffs und  $\rho$  die Dichte des verwendeten Lösungsmittels. Der Wert von  $(1 - V\rho)$  wird experimentell aus pyknometrischen Messungen der Dichte von Lösungen verschiedener Konzentration ermittelt.<sup>16)</sup> Bei der Verwendung von Methylisopropylketon als Lösungsmittel beträgt er für die untersuchten Polystyrole 0,272 und ist innerhalb der Fehlergrenzen vom Molekulargewicht unabhängig. Diesem Wert entspricht ein spezifisches Volumen des Polystyrols von 0,91, was in guter Übereinstimmung mit dem von R. Signer angegebenen Wert steht.<sup>17)</sup>

##### 1. Sedimentationskonstante.

Die Messungen der Sedimentationskonstanten wurden mit der luftangetriebenen Ultrazentrifuge der Firma Phywe, Göttingen, durchgeführt. Für die Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln mußte die

<sup>16)</sup> The Svedberg (3), S. 53.

<sup>17)</sup> R. Signer u. H. Gross, Helvet. chim. Acta 17, 59 (1934).

ursprüngliche Zellenkonstruktion abgeändert werden. Diese Änderungen sind bei den neuen Modellen der Zentrifuge bereits berücksichtigt. Außerdem wurde anstelle der bei der früheren Apparatur vorgesehenen Schlierenmethode mit der Skalénmethode von O. Lamm<sup>18)</sup> gearbeitet. Diese ist trotz einer gewissen Umständlichkeit in der Auswertung den übrigen Verfahren dadurch überlegen, daß sie den Verlauf des Konzentrationsgradienten in der Sedimentationszelle quantitativ zu ermitteln gestattet. Die praktische Durchführung der Skalénmethode bei der Göttinger Zentrifuge sowie das Berechnungsverfahren für  $s$  ist in der Arbeit des einen von uns mit G. Bergold bereits beschrieben.<sup>19)</sup>

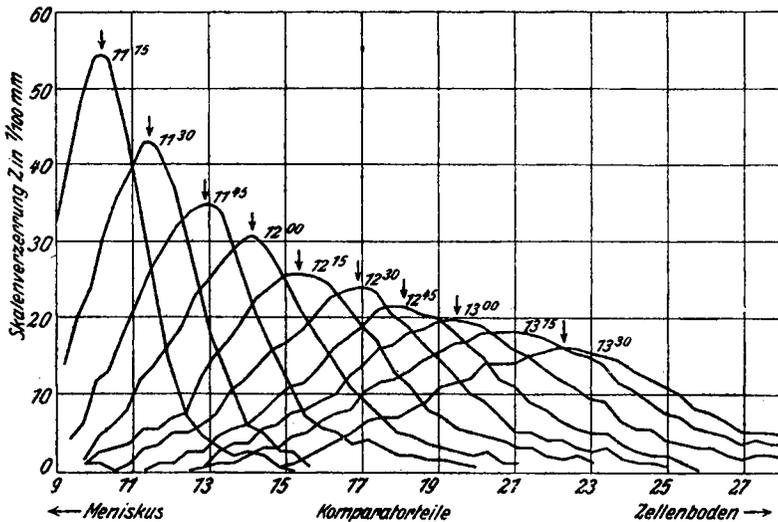


Abb. 4. Sedimentationsdiagramm von Polystyrol P IV in Methylisopropylketon (0,5 Gew. %; 30 000 Umdrehungen/min.).

In Figur 4 ist als praktisches Beispiel einer Aufnahmeserie eine Reihe von Kurven aufgetragen, von denen jede die den Konzentrationsgradienten proportionale Skalenerzerrung in der Küvette für eine 1%ige Polystyrolösung zu verschiedenen Zeiten des Zentrifugiervorgangs darstellt. Der zeitliche Abstand der entsprechenden Skalen-aufnahmen betrug 15 Minuten, die Tourenzahl war 30 000 U/Min. Die übrigen Produkte wurden teilweise unter den gleichen Bedingungen, in der Mehrzahl aber bei 40 000 U/Min. untersucht. Als Lösungsmittel wurde fast ausschließlich Methylisopropylketon verwendet, da Vor-

<sup>18)</sup> O. Lamm, Z. physik. Chemie (A) 138, 313 (1928) und The Svedberg I. c. S. 227.

<sup>19)</sup> G. Bergold u. J. Hengstenberg, Kolloid-Z. 98, 304 (1942).

versuche ergaben, daß hier die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten viel geringer war als etwa in Benzol, Toluol oder Tetrachlorkohlenstoff und außerdem wegen der geringen Viskosität der Lösungen auch die Sedimentierung bei höheren Konzentrationen rasch erfolgte. Da für die Berechnung der Sedimentationskonstanten 5—10 Maxima der Kurven zur Verfügung stehen, läßt sich eine relative Genauigkeit der  $s$ -Werte von  $\pm 2\%$  erreichen. Für die absolute Genauigkeit von  $s_{20}^0$  ist eine genaue Temperaturmessung im Rotor bestimmend, da ein gewisser Temperaturanstieg während des Versuchs sich nicht vermeiden

Tabelle 4.

Sedimentationskonstante, Diffusionskonstante und Molekulargewicht von Polystyrolen (Messungen in Methyl-Isopropylketon).

$c$ Gew.-%	$c$ g/l	$s_{20} \cdot 10^{13}$	$s_{20} \frac{\eta}{\eta_0} \cdot 10^{13}$	$D_{20} \cdot 10^7$	$D_{20} \frac{\eta}{\eta_0} \cdot 10^7$	$M$ nach (4)	$f/\delta_0$
800 ( $k = 48,5$ )							
1,0	8,0	5,36	—	5,64	—	85 200	2,38
P I ( $k = 56$ )							
0,75	6,0	5,84	—	5,51	—	95 000	2,36
1,0	8,0	5,83	—	4,85	—	107 500	2,54
1280 ( $k = 66$ )							
0,5	4,0	8,34	—	4,70	—	159 000	2,31
0,75	6,0	7,31	—	4,94	—	132 000	—
1,0	8,0	6,30	—	3,73	—	151 000	2,96
P III ( $k = 71$ )							
1,0	8,0	6,90	—	3,61	—	171 000	2,86
20° IV ( $k = 93$ )							
0,25	2,0	7,65	—	3,33	—	205 000	—
0,5	4,0	5,48	—	2,23	—	219 000	—
P IV ( $k = 96$ )							
0,25	2,0	12,85	14,8	—	—	—	—
0,3	2,4	12,45	14,85	—	—	—	—
0,5	4,0	10,17	13,95	2,81	3,85	324 000	3,03
0,75	6,0	9,63	15,63	2,26	3,66	381 500	3,60
1,0	8,0	8,40	15,65	2,01	3,79	370 000	4,08
0	extrapoliert:	—	15,0	—	3,6	374 000	2,26
80° II ( $k = 101$ )							
0,25	2,0	10,81	13,2	2,53	3,09	383 000	—
0,5	4,0	10,5	14,4	2,34	2,85	402 000	—
1,0	8,0	9,36	—	1,97	—	425 000	—
0	extrapoliert:	—	13,8	—	2,97	415 000	—
EF ( $k = 150$ )							
0,125	1,0	26,6	29,7	—	—	—	—
0,25	2,0	25,1	31,6	2,14	2,68	1 105 000	2,79
0,5	4,0	18,85	28,8	1,46	2,23	1 155 000	3,84
0	extrapoliert:	—	32,0	—	2,5	1 145 000	2,21

läßt und die Viskosität der Lösung und damit  $s$  von der Temperatur stark abhängig sind. Diese Temperaturmessung wurde mit Hilfe eines Thermoelements durchgeführt, das ca 1 mm vom Rotor entfernt ist und wegen seiner großen Fläche von 4 cm<sup>2</sup> die Rotortemperatur genügend genau anzeigt.

In Tabelle 4 sind nun für die in Tabelle 1 aufgeführten Präparate die bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen Werte von  $s_{20}^0$  eingetragen. Besonders bei den hochmolekularen Produkten ist eine starke Abhängigkeit der Sedimentationskonstanten von der Konzentration vorhanden. Wie bereits erwähnt, ist der hier beobachtete Abfall der Sedimentationskonstanten mit wachsender Konzentration jedoch wesentlich kleiner als bei stärker solvatisierenden Lösungsmitteln, was besonders sich beim Vergleich mit den von Signer u. Gross mitgeteilten Messungen verschiedener Polystyrole in Chloroform ergibt.<sup>17)</sup>

Da die Gleichung (4) nur bei Extrapolation auf kleine Konzentrationen die richtigen Werte des Molekulargewichts liefert, sind die gemessenen Sedimentationskonstanten zunächst für  $c = 0$  zu extrapolieren. Hierzu trägt man zweckmäßigerweise die reziproken

Werte von  $s$  gegen  $c$  auf, wobei, wie auch von Svedberg bereits festgestellt wurde, die Konzentrationsabhängigkeit sich annähernd durch eine gerade Linie darstellen läßt. Auf diese Weise sind die in der Tabelle 4 für die Konzentration 0 angegebenen Werte ermittelt. Zu nahezu den gleichen Werten kann man noch auf einem anderen Weg gelangen: Bei den Polystyrolen zeigte es sich, daß die Multiplikation der gemessenen  $s$ -Werte mit dem Faktor  $\eta/\eta_0$  ( $\eta$  Viskosität der Lösung,  $\eta_0$  Viskosität des Lösungsmittels) Werte ergibt, die innerhalb der Fehlergrenzen der Messung von der Konzentration unabhängig sind. Dies ist z. B. aus Figur 5 zu entnehmen, wo für Polystyrol P IV sowohl die direkt gemessenen Werte von  $1/s_{20}^0$  wie die mit  $\eta_0/\eta$  multiplizierten Werte gegen die Konzentration aufgetragen sind. Das gleiche gilt für das Polystyrol EF, sowie für Polystyrol II 80°, wie die Zahlen der vierten Spalte der Tabelle zeigen. Es sei hier jedoch darauf hingewiesen, daß bei andern hochpolymeren Stoffen, z. B. beim Poly-

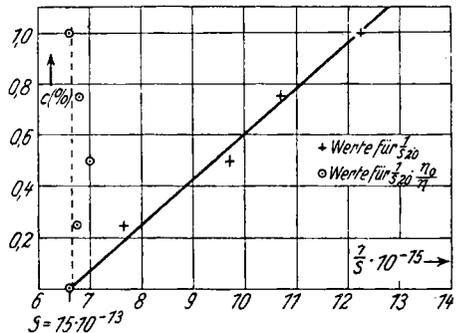


Abb. 5. Abhängigkeit der Sedimentationskonstanten von der Konzentration für Polystyrol P IV in Methylisopropylketon.

vinylehlorid, derartig einfache Beziehungen zwischen den bei verschiedener Konzentration gemessenen Sedimentationskonstanten und der Viskosität nicht vorhanden sind.

## 2. Diffusionskonstante.

Nach vergeblichen Versuchen, Diffusionsmessungen an Lösungen von organischen Hochpolymeren mit der Filterplattenmethode von Northrop u. Anson auszuführen, wurde der Diffusionskoeffizient an der Grenzfläche Lösungsmittel — Lösung nach den von O. Lamm<sup>21)</sup> ausgearbeiteten Verfahren bestimmt. Da von den Lösungen immer genügende Mengen zur Verfügung stehen, haben wir die größeren aus Glas hergestellten Zellentypen benutzt und zwar hauptsächlich die Diffusionszelle mit Schliffen und Glashahn,<sup>22)</sup> sowie neuerdings eine verbesserte Ausführung,<sup>23)</sup> bei welcher die Trennungsfläche von Lösungsmittel und Lösung zunächst an einem Schott'schen Glasfilter hergestellt wird, und von da aus an die Stelle verschoben wird, wo die optische Analyse der Grenzfläche erfolgt. Da die letztere Ausführungsform ohne Kitte und Fette zu arbeiten erlaubt, ist sie für organische Lösungsmittel wohl besonders geeignet. Sämtliche Zellentypen wurden in Ermangelung von optisch absolut einwandfreiem Glasrohr aus gewöhnlichem Geräteglas hergestellt. Für die meisten Zwecke wird trotzdem diese vereinfachte Zellenform genügen.

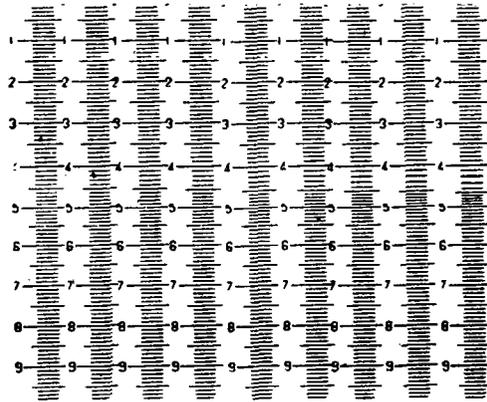
Zur optischen Bestimmung des Konzentrationsverlaufs wurde ebenfalls die Skalenmethode benutzt. Hierzu konnte die Beleuchtungseinrichtung und die photographische Aufnahmekamera der Zentrifuge verwendet werden, so daß für die gesamte Diffusionsapparatur lediglich die Zelle sowie ein Thermostat zur Konstanthaltung der Temperatur zusätzlich benötigt werden. Eine der am Polystyrol 1280 erhaltenen Aufnahmen ist in Figur 6 in Originalgröße wiedergegeben. Die Skala wurde bei der Aufnahme um den Faktor 2,75 vergrößert. Die starke Verzerrung der ersten mit  $10^{45}$  bezeichneten Skalenaufnahme entspricht dem großen Konzentrationsgradienten zu Beginn des Versuchs. Im Verlaufe von 3 Stunden gleicht sich die Konzentration allmählich aus. In Figur 7 sind die im Komparator ausgemessenen Verschiebungen der Skalenstriche für einige dieser Skalenaufnahmen kurvenmäßig aufgetragen.

<sup>21)</sup> O. Lamm in E. Bamann und K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung, I, 1941.

<sup>22)</sup> O. Lamm, Wiss. Upsala 1937.

<sup>23)</sup> O. Lamm, Arkiv für Kemi, Min. o. Geol. (B) 17, 1 (1943).

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $D$  erfolgt dann unmittelbar durch Messung der Verbreiterung der zeitlich aufeinanderfolgenden Kurven und aus den geometrischen Daten der Apparatur ohne Eichung mit Kontrollsubstanzen. Die relative Genauigkeit der erhaltenen Werte beträgt ca  $\pm 5\%$ .



Aufnahmezeit: 13<sup>45</sup> 13<sup>15</sup> 12<sup>45</sup> 12<sup>15</sup> 11<sup>45</sup> 11<sup>30</sup> 11<sup>15</sup> 11<sup>00</sup> 10<sup>45</sup>

Abb. 6. Diffusion von Polystyrol 1280 in Methylisopropylketon, Skalenaufnahme (1,0 Gew. %).

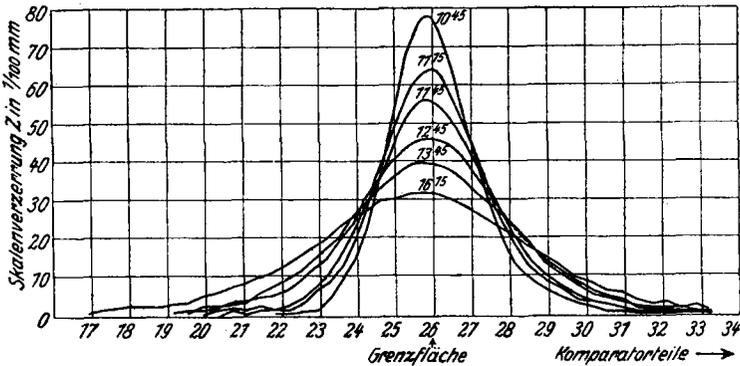


Abb. 7. Diffusionskurve von Polystyrol 1280 in Methylisopropylketon, Konzentrationsgradient nach verschiedenen Zeiten (1,0 Gew. %).

In Tabelle 4 sind in der 5. Spalte die gemessenen und auf 20° reduzierten Werte von  $D$  zusammengestellt. Ebenso wie für die Sedimentationskonstante ist auch für den Diffusionskoeffizienten eine erhebliche Konzentrationsabhängigkeit vorhanden. Auch sie läßt sich durch Multiplikation mit  $\eta/\eta_0$  eliminieren (Spalte 6). Bei der Berechnung des Moleku-

largewichts nach Gleichung 4 ergibt sich deshalb, daß die  $M$ -Werte wegen der gleichartigen Abhängigkeit von  $s$  und  $D$  von der Viskosität nahezu konzentrationsunabhängig sind. Dies Ergebnis ist aber durch die spezielle Wahl des Lösungsmittels bedingt: Bei Benzol oder Toluol als Lösungsmittel zeigen auch die bei verschiedenen Konzentrationen ermittelten Molekulargewichte einen erheblichen Gang mit der Konzentration. Das liegt daran, daß in Toluol und Benzol der osmotische Druck starke Abweichungen vom van t'Hoff'schen Gesetz zeigt, was sich auf die Diffusionskonstante auswirkt (Vergl. Abschnitt VI). In der letzten Spalte der Tabelle ist schließlich das Reibungsverhältnis  $f/f_0$  angegeben. Hierbei ist  $f$  der molekulare auf Grund der experimentellen Diffusions- bzw. Sedimentationsmessungen errechnete Reibungsfaktor und  $f_0$  die entsprechende Größe für ein kompaktes gleich schweres kugelförmiges Molekül. Unter der Voraussetzung, daß die Polystyrol-Moleküle in der Lösung starre, langgestreckte und nicht solvatisierte Ellipsoide sind, kann man nach Berechnungen von F. Perrin<sup>24</sup>) ein bestimmtes Achsenverhältnis für die Ellipsoide angeben. Dieses würde z. B. für ein  $f/f_0$  von 2,2 ungefähr 30 betragen. Da jedoch die gemachten Annahmen für ein Polystyrolmolekül in Lösung sicher nicht zutreffen, haben die so ermittelten Zahlenwerte des Achsenverhältnisses keine reelle Bedeutung. Dagegen ist es sehr auffällig, daß die Werte des Reibungsverhältnisses  $f/f_0$  für die Konzentration  $o$  dem gleichen Grenzwert von ca 2,2 für alle Produkte, unabhängig vom Molekulargewicht, zustreben. Auf die Bedeutung dieses Ergebnisses wird im Abschnitt VIII noch näher eingegangen.

### V. Vergleich der osmotischen mit den durch Ultrazentrifuge und Diffusion bestimmten Molekulargewichten.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der osmotischen Messungen den durch Ultrazentrifugierung und Diffusionsmessungen gewonnenen gegenübergestellt. Man sieht, daß die Übereinstimmung durchaus befriedigend ist. Die Abweichungen streuen nach beiden Seiten, so daß sich kein Gang mit dem Molekulargewicht ergibt. Sie liegen ferner innerhalb der Fehlergrenzen, wenn man für jede Meßmethode (osmotischer Druck, Sedimentationskonstante, Diffusionskonstante) einen mittleren Fehler von etwa 3—5% annimmt.

Eine verhältnismäßig starke Abweichung zeigt das Polystyrol PI. Das hängt zweifellos mit der außerordentlichen Uneinheitlichkeit dieses

<sup>24</sup>) R. O. Herzog, R. Illig und K. Kudar, Z. physik. Chem. A. **167**, 929 (1933); F. Perrin, J. Phys. Rad. VII **7**, 1 (1936).

Tabelle 5.

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden bestimmten Molekulargewichte.

Präparat	<i>M</i> (osmot.) in Toluol	<i>M</i> (osmot.) in Keton	<i>M</i> (U.-Z.) in Keton	Wahrscheinlichstes Mol.-Gewicht
P I .....	75 000	—	101 000	85 000 ± 15%
800 .....	95 000	—	85 200	90 000 ± 5%
P III .....	178 000	—	171 000	175 000 ± 3%
1280 .....	195 000	190 000	160 000	180 000 ± 8%
20° Fr IV .....	192 000	—	212 000	202 000 ± 5%
P IV .....	380 000	390 000	374 000	380 000 ± 3%
80° Fr II .....	443 000	—	415 000	430 000 ± 5%
EF .....	1 150 000	870 000	1 145 000	1 050 000 ± 10%

Präparates zusammen. Man muß bei einem Vergleich der verschiedenen Methoden beachten, daß bei polymolekularen Stoffen möglicherweise die Mittelwertbildung für jede Methode eine etwas andere ist. Osmotisch bestimmt man das wahre mittlere Molekulargewicht,<sup>25)</sup> dessen Reziprokwert die Molzahl ergibt. Die Ultrazentrifuge liefert dagegen das Maximum der Massenverteilung. Im allgemeinen stimmen diese beiden Werte ungefähr überein,<sup>25) 26)</sup> jedoch bei extrem uneinheitlichen Stoffen wie Polystyrol I mit möglicherweise abnormer Verteilungsfunktion, können bei der Anwendung verschiedenartiger Methoden leicht beträchtliche Diskrepanzen auftreten.\*)

Um auch in solchen Fällen klar zu sehen, ist eine Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung notwendig. Hierüber soll in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

Da keine systematischen Abweichungen zwischen den osmotisch und den mit der Ultrazentrifuge bestimmten Molekulargewichten auftreten, kann man jetzt mit Sicherheit annehmen, daß keine der angewandten Auswertungsmethoden systematische Fehler enthält. Für Molekulargewichtsbestimmungen in dem hier untersuchten Bereich bis zur Größenordnung 10<sup>6</sup> ist damit eine zuverlässige Grundlage gegeben. Das gilt auch dann, wenn starke Abweichungen vom van t'Hoff'schen Gesetz auftreten.

<sup>25)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 32, 27 (1936); J. makromol. Chem. 1, 131 (1943).

<sup>26)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 47, 155 (1940).

\*) Anmerkung bei der Korrektur: Eine genaue Untersuchung des Polystyrols P I hat inzwischen gezeigt, daß dieses eine Verteilungsfunktion mit 2 Maxima besitzt. Die Ultrazentrifuge erfaßt nur das Maximum, das der höheren Komponente entspricht, während der osmotische Druck auf die Gesamtzahl aller Moleküle anspricht.

## VI. Zusammenhänge zwischen Sedimentationskonstante, Viskosität, Diffusionskonstante und osmotischem Druck.

Diffusion und Sedimentation sind nahe verwandte Erscheinungen. Man kann beide als Bewegungen der Moleküle durch das Lösungsmittel (genauer die Lösung) auffassen, die unter dem Einfluß einer konstanten Kraft erfolgen, und deren Geschwindigkeit für den Fall, daß die Kraft gleich 1 ist, nur von einem molekularen Reibungsfaktor  $f$  abhängt. Dieser ist gleich der Reibung, die ein Mol des gelösten Stoffes erfährt, das mit der Geschwindigkeit 1 durch das Lösungsmittel bewegt wird. Diese Auffassung führt für den Fall der unendlich verdünnten (idealen) Lösung zu den beiden Gleichungen

$$f = \frac{M(1 - V\varrho)}{s_{20}} \quad (6)$$

und

$$f = \frac{RT}{D}, \quad (7)$$

aus deren Kombination sich die zur Molekulargewichtsbestimmung verwendete Gleichung (4) ergibt.

In konzentrierteren Lösungen sind folgende Abweichungen von diesen beiden „idealen“ Gleichungen zu erwarten. Im Maße, wie die Viskosität der Lösungen mit der Konzentration ansteigt, muß auch der Reibungsfaktor zunehmen. Im einfachsten Fall würde dieser der viskosimetrisch gemessenen inneren Reibung der Lösung proportional sein. Man kann dann einen reduzierten Reibungsfaktor  $[f]$  definieren, der auf die Viskosität 1 bezogen ist und der mit dem bei beliebiger Viskosität (und beliebigen Konzentration) der Lösung gemessenen Reibungsfaktor durch die Gleichung

$$[f] = \frac{f}{\eta} \quad (8)$$

zusammenhängt ( $\eta$  = absolute Viskosität der Lösung in Poisen). Nach Berücksichtigung von (6) ergibt sich

$$[f] = \frac{M(1 - V\varrho)}{s_{20} \cdot \eta}. \quad (9)$$

Es müßte dann  $[f]$  eine für jeden gelösten Stoff charakteristische, vom speziellen Lösungsmittel und der Konzentration unabhängige Stoffkonstante sein.

Die Gültigkeit von Gleichung (9) wurde für das Polystyrol P IV nachgeprüft, indem Sedimentationsmessungen außer in Methylisopro-

pylketon noch in Benzol und Toluol vorgenommen wurden. Die Viskosität der untersuchten Lösungen variierte hierbei von 0,6 bis 2,4 Zentipoisen. In Tabelle 6 sind die Messungen und ihre Auswertung nach (9) zusammengestellt. Es zeigt sich, daß der reduzierte Reibungsfaktor  $[f]$  im untersuchten Bereich von der Konzentration und dem Lösungsmittel annähernd unabhängig ist.<sup>27)</sup>

Tabelle 6.  
Sedimentationskonstante und Viskosität.  
(Polystyrol P IV;  $M = 380\ 000$ .)

$c$ (g/l)	$s_{20} \cdot 10^{13}$	$\eta \cdot 10^2$	$[f]$ nach Gl. (9)
Methyl-Isopropyl-Keton; $1 - V_Q = 0,272$			
2,0	12,85	0,585	$1,37 \cdot 10^{19}$
4,0	10,17	0,697	$1,48 \cdot 10^{19}$
6,0	9,63	0,824	$1,30 \cdot 10^{19}$
8,0	8,30	0,958	$1,30 \cdot 10^{19}$
Toluol; $1 - V_Q = 0,210$			
2,2	5,83	0,95	$1,44 \cdot 10^{19}$
4,4	4,27	1,36	$1,38 \cdot 10^{19}$
Benzol; $1 - V_Q = 0,195$			
8,8	2,28	2,42	$1,35 \cdot 10^{19}$

Berechnet man  $[f]$  aus der Diffusionskonstante, so ist zu berücksichtigen, daß auch Gleichung (7) nur für ideale Lösungen gilt. Diese Gleichung ist unter der Annahme abgeleitet worden, daß die treibende Kraft bei der Diffusion der osmotische Druck ist, und daß letzterer der van t'Hoffschen Gleichung gehorcht. Für den Fall, daß der osmotische Druck sich nicht „ideal“ verhält, wurde von dem einen von uns kürzlich gezeigt,<sup>7)</sup> daß dann an Stelle von (7) die Gleichung

$$D = \frac{M}{f} \frac{dp}{dc} \quad (10)$$

tritt. Setzt man hierin nach Gleichung (3) ein, so ergibt sich unter Berücksichtigung von (1)

$$D = \frac{RT}{f} \left( 1 + \frac{2\alpha c}{\lim p/c} \right). \quad (11)$$

<sup>27)</sup> Ob diese Unabhängigkeit allerdings auch bei einem größeren Material von Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln in gleich guter Weise aufrechterhalten bleibt, erscheint nach Messungen von Signer und Groß [Helv. Chim. Acta 17, 59 (1934)] als unwahrscheinlich. — Vergl. auch Abschnitt IV, dieser Arbeit.

Der reduzierte Reibungsfaktor wäre dann nach Kombination von (8) und (11)

$$[f] = \frac{RT}{D\eta} \left( 1 + \frac{2\alpha c}{\lim p/c} \right) \quad (12)$$

Die Nachprüfung von Gl. (12) ist in Tabelle 7 vorgenommen worden. Die für die Auswertung nötigen Zahlenangaben stehen in Tabelle 7a. Es zeigt sich, daß die nach (12) berechneten reduzierten Reibungskonstanten zwar annähernd konzentrationsabhängig sind, jedoch in Toluol und Benzol höhere Werte annehmen als in MI-Keton. Außerdem sind die aus der Diffusion berechneten Werte für  $[f]$  etwas höher als die aus der Sedimentation berechneten.

Tabelle 7.

Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Viskosität und vom osmotischen Druck bei Polystyrol P IV in 3 Lösungsmitteln

$$(RT = 2,435 \cdot 10^{10} \text{ erg}).$$

$c$ (g/l)	$D \cdot 10^7$	$\eta \cdot 10^2$	$1 + \frac{2\alpha c}{\lim p/c}$	$[f]$ nach (12)
Methyl-Isopropyl-Keton				
4,0	2,81	0,697	1,115	$1,39 \cdot 10^{19}$
6,0	2,26	0,824	1,173	$1,53 \cdot 10^{19}$
8,0	2,01	0,958	1,230	$1,56 \cdot 10^{19}$
Toluol				
4,0	2,20	1,36	2,70	$2,20 \cdot 10^{19}$
6,6	2,17	1,90	3,53	$2,09 \cdot 10^{19}$
Benzol				
8,8	1,90	2,42	4,35	$2,30 \cdot 10^{19}$

Tabelle 7a.

Viskositäten und osmotische Konstanten in Toluol und Methylisopropylketon.

Konstante	Toluol	Methylisopropylketon
$\eta_0$ (Poisen) bei 20° C .....	$0,602 \cdot 10^{-2}$	$0,489 \cdot 10^{-2}$
$\alpha$ für Polystyrol P IV .....	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,09 \cdot 10^{-5}$
$\lim (p/c)$ für Polystyrol P IV .....	$0,625 \cdot 10^{-4}$	$0,625 \cdot 10^{-4}$

Allgemein scheint es, daß  $[f]$  umso höher herauskommt, je größer der osmotische Korrekturfaktor (Spalte 4) ist; der Abfall von  $D$  wird also überkompensiert. Vollständig fortlassen kann man den osmotischen

Faktor jedoch auch nicht, da dann die  $f$ -Werte für Toluol und Benzol zu niedrig werden würden. Die Abweichungen kommen wahrscheinlich daher, daß in (12) nicht ohne weiteres die Konzentration der Lösung eingesetzt werden darf. Tatsächlich stellt sich ja bei der Diffusion ein Konzentrationsgefälle ein, so daß für den osmotischen Faktor und auch  $\eta$  eine niedrigere Konzentration einzusetzen wäre. Um jedoch hierfür eine sichere Grundlage zu finden, müßte noch eine größere Anzahl von Messungen gemacht werden.

Für die Ausrechnung der Molekulargewichte aus den Messungen in MI-Keton ist der Befund wichtig, daß die für kleine Konzentrationen aus Sedimentations- und Diffusionskonstante berechneten  $[\eta]$ -Werte in diesem Lösungsmittel übereinstimmen, da dieses die Voraussetzung der Anwendbarkeit von Gleichung (4) ist.

### VII. Molekulargewicht, Viskosität und Molekülgestalt.

In früheren Arbeiten<sup>13) 27a)</sup> wurde gezeigt, daß für Polystyrole, die unter gleichen Bedingungen hergestellt sind, das Staudingersche Viskositätsgesetz

$$Z_\eta = K_m \bar{P} \tag{13}$$

mit konstantem  $K_m$  gültig ist ( $Z_\eta =$  Viskositätszahl). Verändert man die Herstellungsbedingungen, so verändert sich auch  $K_m$ ; z. B. wird bei thermischen Polymerisaten  $K_m$  kleiner, wenn die Polymerisationstemperatur erhöht wird. Man kann dieses damit erklären, daß die Polystyrole verzweigt sind, und daß die Verzweigung mit steigender Polymerisationstemperatur zunimmt.

Tabelle 8.

Molekulargewicht (Polymerisationsgrad) und Viskosität.

Substanz	$\bar{P}$	$Z_\eta \cdot 10^3$ in Toluol	$K_m \cdot 10^4$ nach (13)	$Z_\eta \cdot 10^2$ in M. I. Keton	$K_m \cdot 10^4$ nach (13)	$k \cdot 10^3$	$\frac{k^2}{\bar{P}} \cdot 10^7$
P I	820	6,5	0,79	—	—	56	38,1
800	865	5,9	0,68	3,12	0,39	48,5	27,0
P III	1680	12,1	0,72	5,40	0,322	71	30,0
1280	1830	11,4	0,62	4,93	0,27	66	23,8
20° IV	1920	21,5	1,12	—	—	93	45,5
P IV	3650	22,1	0,61	9,09	0,25	96	25,0
80° II	4150	25,2	0,61	10,69	0,26	101	24,4
EF	10100	62,2	0,62	17,85	0,17 <sub>5</sub>	150	22,2
Mittelwert:*)			0,64 <sub>3</sub>				24,1

27a) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Braunschweig (2. Aufl.) 1942.

\*) Unter Fortlassung von P I und 20° IV.

Berechnet man aus den gemessenen  $Z_\eta$ - und  $\bar{P}$ -Werten für die hier untersuchten Polystyrole nach Gleichung (13) die  $K_m$ -Werte, so findet man, daß diese wenn man von den Polystyrolen P I und 20° IV absieht, ziemlich gut übereinstimmen (vgl. Tab. 8). Sie streuen mit etwa 10% um den Mittelwert  $0,64 \cdot 10^{-4}$ . Der höhere  $K_m$ -Wert des Produktes P I liegt wahrscheinlich an seiner besonders hohen Uneinheitlichkeit, während das bei 20° C polymerisierte Produkt 20° IV annähernd unverzweigt ist, und daher einen extrem hohen  $K_m$ -Wert hat. Daraus, daß bei den anderen Polystyrolen die  $K_m$ -Werte ungefähr übereinstimmen, ist zu schließen, daß ihr Verzweigungsgrad ungefähr gleich ist. Man kann deshalb bei Polystyrolen eine Abschätzung der Molekulargewichte vornehmen, indem man auf ihre Viskositätszahl die Staudingersche Gleichung mit  $K_m = 0,64 \cdot 10^{-4}$  anwendet. Wenn es auf höhere Genauigkeit ankommt, dann ist allerdings dieses Verfahren nicht ausreichend und man muß eine der absoluten Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung heranziehen.

Für die Frage nach der Gestalt der Moleküle ist es interessant, die Viskositätszahlen derselben Polystyrole in dem gegenüber Toluol sehr viel schlechteren Lösungsmittel Methylisopropylketon zu untersuchen.<sup>28)</sup> Die Daten sind in Spalte 5 und 6 der Tabelle 8 zusammengestellt. Aus dem Abfall der nach (13) berechneten  $K_m$ -Werte sieht man, daß die Viskositätszahl in diesem Lösungsmittel nicht proportional dem Molekulargewicht sondern schwächer ansteigt, wie es Staudinger und Mitarbeiter<sup>29)</sup> auch schon an zahlreichen anderen synthetischen Produkten gefunden haben. In solchen Fällen ist eine von W. Kuhn<sup>30)</sup> aufgestellte Gleichung

$$Z_\eta = KP^n \quad (14)$$

anwendbar, in welcher  $n$  etwa zwischen 0,6 und 1 liegt. Für eine Anzahl der von Staudinger und Mitarbeitern untersuchten polymerhomologen Reihen hat Houwink<sup>31)</sup> die Gültigkeit von (14) nachgewiesen. Für Polymethacrylsäureester haben G. V. Schulz und A. Dinglinger<sup>32)</sup> den gleichen Nachweis geführt.

<sup>28)</sup> Gute Lösungsmittel sind daran kenntlich, daß der in ihnen gelöste Stoff zur Ausfällung eine größere Menge eines Fällmittels benötigt. Ferner ist in ihnen die Lösungswärme positiver und die Abweichungen vom van t'Hoff'schen Gesetz sind stärker ausgeprägt (vgl. Abschnitt III) als in schlechteren Lösungsmitteln.

<sup>29)</sup> H. Staudinger u. J. Schneiders, Lieb. Ann. Chem. **541**, 151 (1939). — H. Staudinger u. H. Warth, ebenda **155**, 261 (1940); H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) **171**, 129 (1934).

<sup>30)</sup> W. Kuhn, Koll. Z.

<sup>31)</sup> R. Houwink, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1940).

<sup>32)</sup> G. V. Schulz u. A. Dinglinger, ebenda **158**, 136 (1941).

Die Nachprüfung von (14) geschieht am einfachsten, indem man im logarithmischen Netz  $Z_\eta$  gegen  $P$  aufträgt. Bei Gültigkeit von (14) erhält man dann Geraden, deren Neigung gleich  $n$  ist. Für den Fall, daß  $n = 1$  ist, steigen die Geraden mit  $45^\circ$  an; für  $n < 1$  ist der Anstieg flacher. In Abbildung 8 sind die hier untersuchten Polystyrole (außer P I und 20° II) in der angegebenen Weise aufgetragen. Man kann für beide Lösungsmittel die Meßpunkte mit leidlicher Näherung durch eine Gerade verbinden. Für Toluol hat diese Gerade wie zu erwarten eine Neigung von  $45^\circ$ , für Keton liegt sie flacher, und zwar ist für dieses Lösungsmittel  $n = 0,72$ .

Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß es nur von der Güte des Lösungsmittels abhängt, ob die Staudingersche Gleichung gültig ist oder die von W. Kuhn. Die Staudingersche Gleichung wäre dann ein Grenzfall der Kuhnschen Gleichung für gute Lösungsmittel bzw.

einen „guten Lösungszustand“. Man könnte dann weiter vermuten, daß man bei polymeren Stoffen, deren  $Z_\eta$ -Werte schwächer als proportional mit dem Polymerisationsgrad ansteigen, einen proportionalen Anstieg erhalten würde, wenn man für sie ein genügend gutes d. h. stark solvatisierendes Lösungsmittel finden würde.

Im Sinne der Kuhnschen Theorie tritt Gleichung (13) bei durchspülten, Gleichung (14) bei undurchspülten Knäueln auf (vergl. Tab. 9). Setzt man die Gültigkeit dieser Theorie voraus, so wäre anzunehmen, daß die Polystyrolmoleküle in Keton sehr viel stärker geknäuelnd sind als in Toluol, oder allgemein, daß ein Lösungsmittel umso stärker „entknäuelnd“ wirkt, je stärker es solvatisiert.

Zur technischen Charakterisierung makromolekularer Stoffe verwendet man vielfach den sogenannten  $k$ -Wert aus der Fikentscherschen Gleichung

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{75 k^2 c}{1 - 1,5 k c} + k c.$$

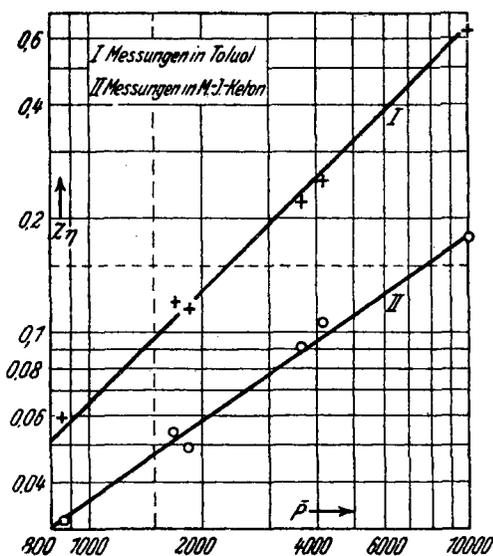


Abb. 8. Viskositätszahlen  $Z_\eta$  von Polystyrolen in Abhängigkeit vom mittleren Polymerisationsgrad in zwei Lösungsmitteln (logarithmisch).

Wie Matthes<sup>33)</sup> zeigte, steht dieser zur Viskositätszahl  $Z_\eta$  in der Beziehung

$$Z_\eta = 0,2303 (75k^2 + k).$$

Rein empirisch ergibt sich für die hier gemessenen Polystyrole mit etwas besserer Annäherung die einfachere Gleichung

$$Z_\eta = 25k^2.$$

Es ist also, sofern  $P$  proportional  $Z_\eta$  ist, eine quadratische Abhängigkeit zwischen  $P$  und dem Fikentscherschen  $k$ -Wert zu erwarten. Die beiden letzten Spalten der Tabelle 8 zeigen, daß das ungefähr der Fall ist, wenn man die beiden auch hinsichtlich ihrer anderen Eigenschaften aus der Reihe fallenden Polystyrole P I und 20° IV ausnimmt.

### VIII. Abhängigkeit der Diffusionskonstante und der Sedimentationskonstante vom Polymerisationsgrad (Molekülgestalt II).

Während bei einer Viskositätsmessung die gelösten Moleküle eine Rotationsbewegung ausführen, bewegen sie sich bei der Sedimentation und Diffusion geradlinig. Der bei diesen beiden Bewegungen auftretende Reibungsfaktor  $f$  scheint daher in einfacherer Weise mit der Molekülgestalt zusammenzuhängen als die spezifische Viskosität. Insbesondere tritt bei einer geradlinigen Bewegung keine Deformation der Moleküle ein.

Man ist, um den Zusammenhang zwischen Sedimentation und Molekülgestalt zu finden, vielfach so vorgegangen, daß man das Reibungsverhältnis  $f/f_0$  ausrechnet,<sup>3)</sup> wobei  $f_0$  der Reibungsfaktor für ein kompakt gebautes kugelförmiges Molekül gleicher Größe ist. Nimmt man an, daß die Moleküle starre, langgestreckte Rotationsellipsoide sind, so kann man aus dem Wert von  $f/f_0$  das Verhältnis der großen zur kleinen Achse berechnen. Bei Proteinen hat dieses Verfahren zu interessanten, allerdings nicht unangefochtenen Ergebnissen geführt.<sup>34)</sup>

Bei Fadenmolekülen ist diese Art der Berechnung jedoch von sehr zweifelhaftem Wert, weil das Modell des Rotationsellipsoids für sie auf jeden Fall nur eine sehr schlechte Näherung darstellt. Nach W. Kuhn und H. Kuhn<sup>35)</sup> ist anzunehmen, daß bei sehr langgestreckten Gebilden — wenn diese starr oder auch schwach geknäuelte sind — der Reibungsfaktor weitgehend proportional der Moleküllänge bzw. dem Polymerisationsgrad zunimmt. Bei so starker Knäuelung, daß das Lösungsmittel nicht mehr ungehindert an allen Teilen des Moleküls vorbeiströmen kann, sollte der Reibungsfaktor schwächer als pro-

<sup>33)</sup> A. Matthes, Angew. Chem. 54, 517 (1941).

<sup>34)</sup> A. Polson, Koll. Z. 88, 58 (1939). — J. M. Burgers, Akad. Wetensch. Amst. 43, 307 (1940). — G. V. Schulz, Z. Elektroch. im Druck (Vergl. auch Abschnitt IV dieser Arbeit).

<sup>35)</sup> W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 26, 1394 (1943).

portional dem Polymerisationsgrad ansteigen. Für die beiden Grenzfälle des „durchspülten“ und des „undurchspülten“ Knäuels sind dann die in Tabelle 9 zusammengestellten Proportionalitäten zu erwarten. Hierbei bedeutet der Index  $g$  den Grenzwert der betreffenden Größe für verschwindende Konzentration. Sedimentationskonstante und Diffusionskonstante starrer Fadenmoleküle würden sich wohl nicht viel anders wie bei durchspülten Knäueln verhalten, während ihre Viskositätszahl auf Grund hydrodynamischer Rechnungen<sup>36)</sup> mit dem Quadrat der Länge und damit des Polymerisationsgrades anwachsen muß.

Tabelle 9.

Abhängigkeit der  $Z_\eta$ -,  $D$ -,  $s$ - und  $\nu$ -Werte vom Molekulargewicht bei verschiedenen Teilchenformen.

	Kugelförmiges Teilchen	Undurchspültes Knäuel	Durchspültes Knäuel	Starres Stäbchen
Viskositätszahl . . . . .	$Z_\eta \sim M^0$	$Z_\eta \sim M^{0,6-0,9}$	$Z_\eta \sim M$	$Z_\eta \sim M^2$
Diffusionskonstante . . . . .	$D_g \sim M^{-1/2}$	$D_g \sim M^{-1/2}$	$D_g \sim M^{-1}$	$D_g \sim M^{-1}$
Sedimentationskonstante	$s_g \sim M^{2/3}$	$s_g \sim M^{1/2}$	$s_g \sim M^0$	$s_g \sim M^0$
Reibungsverhältnis . . . . .	$f_g/f_0 \sim M^0$	$f_g/f_0 \sim M^{1/6}$	$f_g/f_0 \sim M^{2/3}$	—
Strömungsdoppelbrechung	$\nu = 0$	$\nu \sim M < 1$	$\nu \sim M$	$\nu \sim M^3$

$$D \sim M^{-\alpha}; s \sim M^\beta; \alpha + \beta = 1$$

Die Art der Abhängigkeit der Größen  $D_g$  und  $s_g$  vom Polymerisationsgrad prüften wir in folgender Weise. Der Grenzwert der Diffusionskonstanten in MI-Keton wurde nach der sich aus (12) ergebenden Gleichung

$$Dg = \frac{D_{20} \cdot \eta_r}{1 + \frac{2\alpha c}{\lim p/c}} \tag{15}$$

berechnet. Hierin ist  $\eta_r$  die relative Viskosität der Lösung. Für  $\alpha$  wurde  $1,3 \cdot 10^{-6}$  gesetzt, was sich als Mittelwert aus verschiedenen Messungen ergab. Für die Polystyrole P IV und EF wurden die direkten osmotischen Messungen verwendet. In Tabelle 10 sind die so berechneten Diffusionskonstanten zusammengestellt und mit den Polymerisationsgraden verglichen. Letztere wurden aus den wahrscheinlichsten Molekulargewichten (Tabelle 5) berechnet. Es zeigt sich, daß das Produkt  $D_g \sqrt{P}$  ziemlich

<sup>36)</sup> Literatur hierüber bei W. Philippoff, Viskosität der Kolloide, Dresden u. Leipzig, 1942.

konstant ist. Somit gehorcht die Diffusionskonstante mit befriedigender Näherung der von Kuhn für undurchspülte Knäuel geforderten Proportionalität.

Tabelle 10.  
Diffusionskonstante und Polymerisationsgrad.

Substanz	$\bar{P}$	$c$ g/l	$D_{20} \cdot 10^7$	$\eta_r$	$1 + \frac{2\alpha c}{\lim c/p}$	$D_g \cdot 10^7$ nach (15)	$D_g \sqrt{\bar{P}} \cdot 10^5$	
P I	820	6,0	5,51	1,23	1,064	6,8 } 6,6	1,89	
		8,0	4,85	1,31	1,086			6,4
800	805	8,0	5,64	1,27	1,072	7,15	2,10	
P III	1680	4,0	4,0	1,23	1,075	4,9 } 4,9	2,02	
		6,0	3,61	1,36	1,112			4,9
1280	1830	4,0	4,73	1,21	1,08	5,7 } 5,5	2,35	
		8,0	3,73	1,43	1,068			5,3
20° IV	1920	2,0	3,33	1,19	1,043	3,95 } 3,55	1,55	
		4,0	2,23	1,40	1,086			3,15
P IV	3650	4,0	2,81	1,37	1,116	3,85 } 3,8	2,30	
		6,0	2,26	1,62	1,172			3,66
		8,0	2,01	1,89	1,23			3,79
80° II	4150	2,0	2,53	1,22	1,096	2,82 } 2,88	1,96	
		4,0	2,34	1,49	1,19			2,94
EF	10500	2,0	2,14	1,40	1,43	2,3	2,15	

Der Grenzwert der Sedimentationskonstanten in Methyl-Isopropylketon wurde nach der Gleichung

$$s_g = s_{20} \cdot \eta_r \quad (16)$$

berechnet. Die Daten sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Aus der ungefähren Konstanz der in der letzten Spalte enthaltenen Werte ergibt sich, daß die Sedimentationskonstante mit leidlicher Näherung der Wurzel aus dem Polymerisationsgrad proportional ist, daß also auch hier die für undurchspülte Knäuel zu erwartende Gesetzmäßigkeit auftritt.

Um die Vorstellung von der Knäuelung der Fadenmoleküle endgültig zu beweisen, wäre es allerdings notwendig, nicht nur das Zutreffen der für Knäuel geltenden formalen Gesetzmäßigkeiten nachzuweisen, sondern das Ausmaß der Knäuelung quantitativ anzugeben und die so gewonnenen Daten mit Hilfe verschiedener, voneinander unabhängiger Methoden zu sichern. Man kann versuchen, aus dem Reibungsverhältnis  $f_g/f_0$  diese Daten zu gewinnen. Allerdings kann bei geknäuelten Molekülen das Reibungsverhältnis nicht durch die Gestrecktheit des Makro-

moleküls bedingt sein, da ein solcher Knäuel im Durchschnitt ungefähr kugelig sein wird. Der Reibungswiderstand eines undurchspülten Knäuels müßte daher weniger von seiner Gestalt als von seiner Raumerfüllung abhängen.

Tabelle II.  
Sedimentationskonstante und Polymerisationsgrad.

Substanz	$\sqrt{P}$	$c$ g/l	$s_{20} \cdot 10^{13}$	$\eta r$	$s_g \cdot 10^{13}$ nach (16)	$s_g / \sqrt{P} \cdot 10^{14}$	
P I	28,6	6,0 8,0	5,84 5,83	1,23 1,31	7,2 } 7,7 }	7,45	2,60
800	28,4	8,0	5,63	1,27		7,15	2,40
P III	41,2	8,0	6,9	1,49		10,2	2,48
1280	42,8	4,0 8,0	8,34 6,30	1,21 1,43	10,1 } 9,0 }	9,6	2,25
20° IV	43,8	2,0 4,0	7,65 5,48	1,19 1,40	9,1 } 7,7 }	8,4	1,93
P IV	60,5	2,0 4,0	12,85 10,15	1,16 1,37	14,8 } 13,9 }	14,4	2,38
80° II	64,5	2,0 4,0	10,8 10,5	1,22 1,49	13,2 } 14,4 }	13,8	2,13
EF	102,5	1,0 2,0	25,6 25,1	1,19 1,40	31,6 } 35,1 }	33,4	3,26

Ist der mittlere Radius eines Knäuels  $\bar{r}$ , so wird der Widerstand, den es bei geradliniger Bewegung erfährt, durch das Stokes'sche Gesetz

$$f_g = 6\pi\eta\bar{r}$$

bestimmt sein. Hierbei ist  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels. Das Volumen  $v$  eines geknäuelten Moleküls im Verhältnis zu seinem Trockenvolumen  $v_0$  wäre dann

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{f_g}{f_0}\right)^3 \tag{17}$$

Wie Tabelle 4 zeigt, ist das Reibungsverhältnis bei allen untersuchten Polystyrolen ungefähr gleich; es variiert ohne erkennbaren Gang mit dem Molekulargewicht zwischen 2,2 und 2,8 mit einem Mittelwert von etwa 2,5. Setzt man diesen Wert in (17) ein, so erhält man  $v/v_0 = 15,6$ .

Man kann versuchen, auf Grund des so berechneten Knäuelvolumens die Viskositätszahl der Polystyrole zu berechnen. Diese müßte, wenn die geknäuelten Moleküle starr und kugelförmig wären, der Einsteinschen Gleichung

$$Z_\eta = 2,5 \frac{v}{v_0} V \cdot 10^{-3} \tag{18}$$

gehörchen, wobei  $V$  das spezifische Volumen des Polystyrols ist. Die Viskositätszahl der Polystyrole müßte dann mit obigem Wert für  $v/v_0$  unabhängig vom Molekulargewicht etwa 0,037 sein. Das stimmt ungefähr für die niederen, jedoch nicht für die höhermolekularen Polystyrole (vergl. Tabelle 8), deren experimentell bestimmte Viskositätszahlen wesentlich höher sind. Nimmt man an Stelle starrer deformierbare Knäuel an, so wäre eher eine noch niedrigere Viskositätszahl zu erwarten. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß auch der Versuch von W. und H. Kuhn,<sup>35)</sup> auf Grund einer mehr ins einzelne gehenden Betrachtung die Viskositätszahlen von Polystyrolen zu berechnen, zu niedrige Werte liefert. Diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß zwar die Vorstellung von der Knäuelung der Makromoleküle bei den Polystyrolen einen beträchtlichen Teil der Versuchsergebnisse zu erfassen erlaubt, daß aber zur Absolutberechnung der Molekülgestalt noch wesentliche Grundlagen fehlen.

Wie der eine von uns a. a. O.<sup>34)</sup> ausführte, scheint es überhaupt nicht möglich zu sein, allein aus Reibungsdaten sicheren Aufschluß über die physikalische Gestalt von Molekülen zu erhalten. Möglicherweise wird es gelingen durch Messung der Wellenlängenabhängigkeit des Streulichtes makromolekularer Lösungen die Gestalt der Moleküle zu ermitteln, denn die Rayleighsche Streuung spricht sehr scharf und frei von anderen Einflüssen auf die räumlichen Dimensionen gelöster Teilchen an.<sup>37)</sup>

Die osmotischen Messungen wurden von Frä. Dorothea Rösner, die Viskositätsmessungen von Frä. Marlies Strassberger im Rostocker Institut ausgeführt. Herrn J. Wagemann und Frä. G. Soltysiak (Ludwigshafen) danken wir für Ihre Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Sedimentations- und Diffusionsmessungen.

---

<sup>37)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **194** (1944), im Druck.