

Abb. 6. Selbsttätiger Kapazitätsabgleich.

Drehkondensator C_2 bewegt. Der Meßbereich erstreckt sich von 10 pF bis 200 pF. Der Abgleich vollzieht sich im Bruchteil einer Sekunde. Das Drehmoment reicht aus, um nötigenfalls außer dem

Drehkondensator noch ein Schreibwerk zu betätigen und dabei eine Ansprechempfindlichkeit von 0,1 pF zu gewährleisten. Untersuchungen an weichgestelltem Polyvinylchlorid, einem in der Niederspannungstechnik vielfach verwendeten Isolierstoff, ergaben, und zwar zunächst qualitativ, die erwartete Abnahme der Dielektrizitätskonstanten mit steigender Frequenz. Durch Parallelschalten Ohmscher Widerstände zu dem verlustarmen Kondensator C_2 konnte ferner gezeigt werden, daß diese Maßnahme den Kapazitätsabgleich so lange nicht stört, als für den resultierenden Verlustfaktor $tg\delta \ll 1$ gilt. Versuche über den automatischen Abgleich dielektrischer Verluste sind in Vorbereitung.

Frl. Dipl.-Phys. Erika Alpers danke ich für wertvolle Hilfe bei Berechnung und Bau der Hochfrequenzgeräte.

Mischungsentropie und osmotischer Druck von Lösungen langgestreckter, starrer Teilchen (Zur statistischen Theorie makromolekularer Lösungen II¹)

Von G. V. SCHULZ

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz
(Z. Naturforschg. 2a, 348–357 [1947]; eingegangen am 22. Dezember 1946)

Statistische Rechnungen zeigen, daß die Mischungsentropie und damit der osmotische Druck in Lösungen langgestreckter Teilchen beträchtlich höher als in solchen kugelförmiger Teilchen ist. Dieses kommt dadurch zustande, daß sich langgestreckte Teilchen in ihrer räumlichen Orientierung gegenseitig behindern, und zwar um so stärker, je höher die Konzentration ist. Der Effekt ist allein vom Achsenverhältnis der Teilchen abhängig. Die entsprechenden Gleichungen werden für ein zylindrisches Modell abgeleitet.

Das Achsenverhältnis der Serumglobulin- und der Myosinmoleküle ist aus Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge bekannt (Kabat u. Pedersen; H. H. Weber). Auch aus den osmotischen Messungen von Burk u. Greenberg bzw. H. H. Weber läßt sich nach den neu abgeleiteten Gleichungen das Achsenverhältnis berechnen. Die verschiedenen Methoden führen zu befriedigend übereinstimmenden Ergebnissen.

In den letzten Jahren ist eine Reihe von Versuchen gemacht worden, die in Lösungen makromolekularer Stoffe mit Fadenmolekülen auftretenden starken Abweichungen vom van 't Hoff'schen Gesetz vom Standpunkt der statistischen Mechanik aus zu erklären. Den Rechnungen wurde das Gittermodell der Lösung zugrundegelegt; danach enthält die Lösung eine Anzahl

festliegender Gitterpunkte, deren jeder entweder von einem Lösungsmittel-Molekül oder einem Grundmolekül des gelösten Stoffes besetzt wird. Das Problem wird in der Weise gelöst, daß man die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten (thermodynamische Wahrscheinlichkeit) ausrechnet, die für N_1 Moleküle des Lösungsmittels und N_2 Moleküle des gelösten Stoffes (zu je n Grundmolekülen) bestehen.

Den ersten theoretisch einwandfreien Ansatz in dieser Richtung machten Fowler und Rush-

¹ I. Mitteilung dieser Reihe: G. V. Schulz, Z. Naturforschg. 2a, 27 [1947]. — Die Bezeichnungen der vorliegenden Arbeit sind die gleichen wie in der früheren Arbeit.

brooke², indem sie zeigten, daß bereits dann, wenn ein Moleköl des gelösten Stoffes 2 Gitterpunkte besetzt, in höheren Konzentrationen merkliche Abweichungen vom Idealgesetz auftreten müssen. Die Erweiterung dieser Rechnung auf Fadenmoleküle, die aus zahlreichen Grundmolekülen mit mehr oder weniger großer innerer Beweglichkeit zusammengesetzt sind, wurde unabhängig von Huggins³ und Münster⁴ vorgenommen. Beide Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß

1. für so kleine Konzentrationen, daß Nachbarschaftsstellungen der Fadenmoleküle unberücksichtigt bleiben können, die van't Hoff'sche Gleichung für den osmotischen Druck gültig ist, und daß

2. bei höheren Konzentrationen die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten verringert wird, weil ein gegebenes Fadenmoleköl die Anordnungsmöglichkeiten eines benachbarten Moleküls einschränkt. Dieser Effekt ist konzentrationsabhängig, und dadurch werden die Abweichungen vom Idealgesetz hervorgerufen.

Der zweitgenannte Effekt ist nach den bisherigen Rechnungen von der Starrheit der Moleküle abhängig. Hierbei kommen allerdings die verschiedenen Autoren zu ziemlich stark divergierenden Auffassungen.

Eine Diskussion über diese Probleme, die kürzlich in Tübingen stattfand, ließ es als zweckmäßig erscheinen, zur Aufklärung dieser Widersprüche zunächst ein ganz einfaches Modell zu berechnen, nämlich starre, zylindrische Moleküle. In der vorliegenden Arbeit wird die Lösung dieses Problems gegeben. Wir lassen dabei die Voraussetzung, daß ein Grundbaustein des Makromoleküls gerade einen Gitterpunkt besetzt (was immer nur sehr ungenau zutreffen kann), vollständig fallen und nehmen statt dessen an, daß die Zahl der Gitterpunkte, welche das Makromoleköl besetzt, nur vom Verhältnis der Molvolumina der beiden Komponenten abhängt, eine Vorstellung, welche sich schon bei dem einfacheren Problem der Lösungen großer Kugelmoleküle bewährte¹. Hierdurch ist es möglich, auch das osmotische Verhalten makromolekularer Stoffe, die nicht aus Fadenmolekülen bestehen — z. B. Proteine —, zu erfassen.

² R. H. Fowler u. G. S. Rushbrooke, Trans. Faraday Soc. **34**, 1272 [1937].

³ M. L. Huggins, J. physic. Chem. **46**, 151 [1942].

Es gelingt auf diesem Wege, die Mischungsentropie und den osmotischen Druck in Abhängigkeit von der relativen Anzahl und dem Achsenverhältnis der gelösten Moleküle darzustellen. Hierbei zeigt sich, daß für den Grenzfall starrer Fadenmoleküle gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Münster erhalten wird. In einer weiteren Arbeit wird die hier gegebene Rechnung auf Lösungen langgestreckter Teilchen mit innerer Beweglichkeit erweitert.

I. Allgemeiner Ansatz

Die thermodynamischen Voraussetzungen seien die gleichen wie in der früheren Arbeit¹. Es sei also $\Delta H = 0$ (keine Mischungswärme) und $\Delta V = 0$ (keine Volumänderung beim Mischen). Die Mischungsentropie einer solchen Lösung aus N_1 Lösungsmittelmolekülen und N_2 Makromolekülen ist dann allein durch die Anzahl der unterscheidbaren Anordnungsmöglichkeiten der beiden Molekülarten bestimmt.

Sind die Makromoleküle langgestreckt zylindrisch, so treten gegenüber Kugelmolekülen 2 Veränderungen auf. 1. ist ihr Packungsvolumen anders — nämlich kleiner — als bei Kugeln; 2. hat ein Zylindermoleköl die Möglichkeit, im Raum verschiedene Orientierungen einzunehmen. Die Zahl der Orientierungen ist nun für ein Makromoleköl, in dessen Umgebung sich ein zweites befindet, aus sterischen Gründen herabgesetzt. Da dieser „Störeffekt“ mit der Anzahl der in Lösung befindlichen Moleküle anwächst, ist in solchen Lösungen eine stärkere Abhängigkeit der Mischungsentropie von der Konzentration zu erwarten als bei Kugelmolekülen. Diesen Effekt kann man wie folgt berechnen.

Wir verwenden zur Ableitung der Mischungsentropie wieder wie in der vorigen Arbeit die „Auffüllmethode“, d. h. wir verteilen auf die der Lösung insgesamt zur Verfügung stehenden Gitterplätze zunächst der Reihe nach die Makromoleküle und rechnen für jedes derselben die Anzahl seiner Anordnungsmöglichkeiten aus. Die Auffüllung des schließlich übrigbleibenden Volumens mit den Lösungsmittelmolekülen gibt dann für die Mischungsentropie keinen zusätzlichen Betrag mehr.

⁴ A. Münster, Kolloid-Z. **105**, 1 [1943]; Z. Naturforschg. **1**, 311 [1946].

Jedes Lösungsmittelmolekül besetzt einen Gitterpunkt. Jedes Makromolekül besetzt

$$n = v_2/v_1 \quad (1)$$

Gitterpunkte, wobei v_1 bzw. v_2 die Molvolumina von Lösungsmittel bzw. gelöstem Stoff bedeuten. Im ganzen enthält also die Lösung

$$N_1 + n N_2$$

Gitterpunkte.

Das 1. Molekül kann jeden dieser Gitterpunkte besetzen. Ferner kann es auf jedem Gitterpunkt z

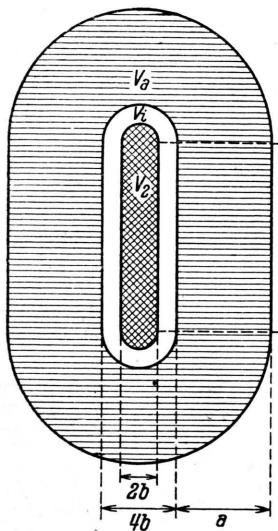


Abb. 1. Zylindermolekül mit äußerem und innerem Hof.

V_a : Volumen des äußeren Hofes mit n_a Gitterplätzen.

V_i : Volumen des inneren Hofes mit n_i Gitterplätzen.

V_2 : Volumen des Moleküls mit n Gitterplätzen.

$$n = V_2/V_1$$

$$z = \frac{V_i + V_2}{V_2}$$

räumliche Orientierungen einnehmen. Es hat also im ganzen

$$z(N_1 + n N_2)$$

Anordnungsmöglichkeiten. Wie groß z ist, kann außer Betracht bleiben, denn das hat, wie sich zeigen wird, keinen Einfluß auf die Verdünnungsentropie, die hier untersucht werden soll⁵.

Zur Berechnung der Anordnungen des 2. Moleküls betrachten wir Abb. 1. Der Raum, den ein Makromolekül selbst einnimmt, ist doppelt schraffiert. Es ist durch einen Kreiszylinder mit dem Radius b und der Länge $2a$ dargestellt, dem auf die beiden Endflächen noch je eine Halbkugel vom Radius b aufgesetzt ist. Ein solches Molekül ist zunächst von einem inneren Hof mit dem Volumen V_i umgeben, dessen äußere Begrenzung das Molekül im Abstand b umgibt. Dieser Raum ist — ebenso wie der Raum des Moleküls selbst — für den Mittelpunkt jedes anderen Makromole-

küls blockiert. Er enthält offenbar

$$\frac{V_2 + V_i}{V_2} n = z n \quad (2)$$

Gitterpunkte.

Ferner umgibt das Makromolekül ein äußerer Hof mit dem Volumen V_a , welcher n_a Gitterpunkte enthält. Dessen Umgrenzungsfläche umgibt den inneren Hof im Abstand a . In den äußeren Hof kann ein zweites Makromolekül eintreten; es erfährt jedoch darin eine Beschränkung seiner Orientierungsmöglichkeiten. Diese hängt offenbar von seinem Abstand ab, den es zum ersten Molekül hat; man kann aber für die Behinderung einen Mittelwert \bar{a} ausrechnen, der für den ganzen Raum gültig ist. Hierbei ist $\bar{a} < 1$, und die Zahl der Orientierungsmöglichkeiten, welche einem im äußeren Hof befindlichen Makromolekül durchschnittlich zur Verfügung stehen, beträgt somit $z(1 - \bar{a})$.

Nun können wir die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten für das 2. Molekül angeben. Ihm stehen $N_1 + n N_2 - n_a - z n$ Gitterplätze zur Verfügung, auf denen es z Einstellmöglichkeiten hat, und ferner n_a Plätze, auf denen es $z(1 - \bar{a})$ Einstellmöglichkeiten hat. Die gesamte Anzahl seiner Anordnungsmöglichkeiten ist somit

$$z(N_1 + n N_2 - n_a - z n) + z(1 - \bar{a}) n_a.$$

Führen wir noch die Abkürzung

$$\beta = \bar{a} n_a + z n \quad (3)$$

ein, so hat das 2. Molekül

$$z(N_1 + n N_2 - \beta)$$

Anordnungsmöglichkeiten.

Offenbar hat nun das 3. Molekül

$$z(N_1 + n N_2 - 2\beta)$$

Anordnungsmöglichkeiten. Diese Überlegung läßt sich für jedes weitere Makromolekül wiederholen; die Genauigkeit der Betrachtung wird erst dann beeinträchtigt, wenn sich jeweils die Höfe mehrerer Moleküle stärker überschneiden⁶. Die folgende Betrachtung beschränkt sich daher auf so kleine Konzentrationen, daß man diesen Effekt vernachlässigen kann.

⁵ Es hat dagegen Einfluß auf die Lösungsentropie.

⁶ Wir kommen im Abschnitt III noch einmal kurz darauf zurück.

Die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten für N_2 auf das Gitter verteilte Makromoleküle ist nun, wenn wir berücksichtigen, daß $N_2 \gg 1$ ist,

$$z^{N_2} (N_1 + n N_2) (N_1 + n N_2 - \beta) \cdot \\ \cdot (N_1 + n N_2 - 2\beta) \dots (N_1 + n N_2 - N_2 \beta).$$

Hieraus erhalten wir die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W_m , indem wir durch die Anzahl der ununterscheidbaren Möglichkeiten $N_2!$ dividieren. Somit ist

$$W_m = \frac{z^{N_2} \beta^{N_2}}{N_2!} \left(\frac{N_1 + n N_2}{\beta} \right) \\ \left(\frac{N_1 + n N_2}{\beta} - 1 \right) \dots \left(\frac{N_1 + n N_2}{\beta} - N_2 \right),$$

$$W_m = \frac{z^{N_2} \beta^{N_2}}{N_2!} \frac{\left(\frac{N_1 + n N_2}{\beta} \right)!}{\left(\frac{N_1 + n N_2}{\beta} - N_2 \right)!}. \quad (4)$$

Die *Mischungsentropie* $S_m \equiv k \ln W_m$ ist dann

$$S_m = k \ln \left[\frac{z^{N_2} \beta^{N_2}}{N_2!} \frac{\left(\frac{N_1 + n N_2}{\beta} \right)!}{\left(\frac{N_1 + n N_2}{\beta} - N_2 \right)!} \right]. \quad (5)$$

Wenn wir diesen Ausdruck nach der Stirling'schen Formel auswerten, so erhalten wir (nach Fortlassung einiger Summanden, die sich fortheben)

$$S_m = k N_2 (\ln z - \ln N_2) \\ + \frac{k}{\beta} \left\{ (N_1 + n N_2) \ln (N_1 + n N_2) \right. \\ \left. - [N_1 + N_2 (n - \beta)] \ln [N_1 + N_2 (n - \beta)] \right\}.$$

Indem wir weiter mit der Loschmidt'schen Zahl N_L multiplizieren bzw. dividieren und $R = k N_L$; $n_1 = N_1/N_L$; $n_2 = N_2/N_L$ setzen, erhalten wir schließlich

$$S_m = R \left\{ \frac{n_1 + n n_2}{\beta} \ln (n_1 + n n_2) \right. \\ \left. - \frac{n_1 + n_2 (n - \beta)}{\beta} \ln [n_1 + n_2 (n - \beta)] \right\} \\ - n_2 \ln \frac{n_2}{z}. \quad (6)$$

Die *Verdünnungsentropie*⁷ erhält man hieraus durch Differentiation nach n_1 :

$$\Delta s_1^m \equiv \frac{\partial S_m}{\partial n_1} = \frac{R}{\beta} \left[\ln (n_1 + n n_2) \right. \\ \left. - \ln (n_1 + n_2 (n - \beta)) \right] \quad (7)$$

$$\Delta s_1^m = \frac{R}{\beta} \left[\ln \left(1 + \frac{n n_2}{n_1} \right) \right. \\ \left. - \ln \left(1 + \frac{n_2}{n_1} (n - \beta) \right) \right].$$

Lösen wir den Logarithmus in eine Reihe auf und berücksichtigen nur das erste Glied, so erhalten wir

$$\Delta s_1^m = \frac{R}{\beta} \left[\frac{n_2}{n_1} n - \frac{n_2}{n_1} (n - \beta) \right] = R \frac{n_2}{n_1},$$

also die Gleichung für die ideale verdünnte Lösung, die dem van't Hoff'schen Gesetz zugrundeliegt. Der Grenzwert für verschwindende Konzentration ist also unabhängig von der Teilchenform. Unter Berücksichtigung der zweiten Potenz der Reihenentwicklung ergibt sich

$$\Delta s_1^m = \frac{R}{\beta} \left[\frac{n_2}{n_1} \beta - \frac{1}{2} \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 (n^2 - n^2 + 2n\beta - \beta^2) \right] \\ \Delta s_1^m = R \frac{n_2}{n_1} \left[1 + \frac{n_2}{n_1} \left(\frac{\beta}{2} - n \right) \right]. \quad (8)$$

Setzen wir hierin Gl. (3) ein, so erhalten wir

$$\Delta s_1^m = R \frac{n_2}{n_1} \left[1 + \frac{n n_2}{n_1} \left(\frac{n_a}{2n} \bar{a} + \frac{z}{2} - 1 \right) \right].$$

Offenbar ist

$$\varphi' \equiv n n_2 / n_1 \quad (9)$$

das Verhältnis des Volumens des gelösten Stoffes zum Volumen des Lösungsmittels in der Lösung. Somit erhalten wir schließlich für die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_1^m = R \frac{n_2}{n_1} \left[1 + \varphi' \left(\frac{n_a}{2n} \bar{a} + \frac{z}{2} - 1 \right) \right]. \quad (10)$$

Die Verdünnungsentropie einer Lösung von langgestreckten Molekülen ist also (außer in so geringen Konzentrationen, daß $\varphi' \ll 1$ ist) verschieden von derjenigen einer gleichkonzentrierten Lösung von Kugelmolekülen. Um diesen Effekt zahlenmäßig erfassen zu können, müssen wir jetzt \bar{a} und z für Zylindermoleküle berechnen.

⁷ Genauer den Mischungsanteil der Verdünnungsentropie.

II. Geometrische Berechnung der Koeffizienten α und ω

Der Störungsfaktor α kann folgendermaßen berechnet werden. Befindet sich der Mittelpunkt des 2. Moleküls etwa im Punkt P (vergl. Abb. 2), so kann es alle diejenigen Orientierungen nicht einnehmen, bei welchen seine Längsachse von der den inneren Hof umgebenden Fläche geschnitten

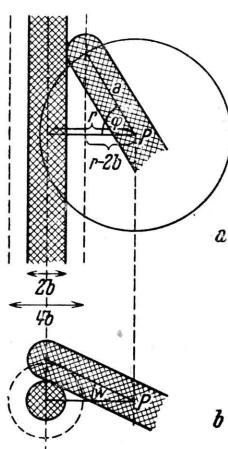


Abb. 2.
(Erklärung im Text)

(x, y, z). Der Durchschnittswert α ist dann

$$\alpha = \frac{1}{V_a} \int_a^{r_a} a(x, y, z) dv_{x, y, z}. \quad (11)$$

Wir legen der Rechnung zunächst die Abb. 2 zugrunde. In dieser ist der Zylinder des inneren Hofs nach beiden Seiten ins Unendliche verlängert gedacht. Abb. 2a zeigt einen Längsschnitt in der Ebene, die durch die Achse des 1. Moleküls und den in P befindlichen Mittelpunkt des 2. Moleküls gelegt ist, wenn sich letzteres in der aufrechten Extremlage befindet. Der Schnitt in Abbildung 2b liegt in der Ebene, die senkrecht zur Achse des 1. Moleküls durch P geht, wobei das 2. Molekül gerade die horizontale Extremlage einnimmt. Jetzt hängt α nur vom Abstand r ab, den P von der Achse des 1. Moleküls hat. Es stellt sich in der Abb. 2 als Produkt zweier Winkel φ und ω dar. Wir bezeichnen nun den aus der Kugelfläche herausgeschnittenen Anteil als α_r . Wir können ihn dadurch zustandekommend denken, daß aus der Kugelzone mit dem Winkel φ der Bruchteil $\omega/2\pi$ herausgeschnitten wird, dividiert

wird. Wir bilden nun um P die Kugelfläche mit dem Radius a , aus welcher die den inneren Hof umgebende Fläche ein bestimmtes Stück herauschneidet. Die Zahl der fortfallenden Einstellmöglichkeiten im Verhältnis zur Zahl aller Einstellmöglichkeiten ist nun offenbar gleich dem herausgeschnittenen Stück im Verhältnis zur gesamten Kugelfläche mit dem Radius a . Wir nennen diese Größe, die von den Koordinaten von P abhängt, α

durch die Gesamtfläche der Kugel mit dem Radius a .

Die Fläche der Kugelzone O_z mit dem Öffnungswinkel 2φ (wir müssen nach oben und unten rechnen) ist

$$O_z = 4\pi a^2 \sin \varphi = 4\pi a^2 h/a.$$

Der Anteil dieser Fläche an der Gesamtfläche ist

$$O_{\text{rel}} = \frac{O_z}{4\pi a^2} = \frac{h}{a}.$$

Da nach dem Pythagoreischen Lehrsatz

$$h = \sqrt{a^2 - (r - 2b)^2} = a \sqrt{1 - \left(\frac{r - 2b}{a}\right)^2}$$

ist, erhalten wir schließlich

$$O_{\text{rel}} = \sqrt{1 - \left(\frac{r - 2b}{a}\right)^2}. \quad (12)$$

Andererseits ist die Reduktion der Einstellmöglichkeiten im Schnitt der Abb. 2b (wir müssen nach vorn und hinten rechnen)

$$w_{\text{rel}} = 2\omega/\pi.$$

Da entsprechend Abb. 2b $\omega = 2b/r$ ist, erhalten wir

$$w_{\text{rel}} = \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{2b}{r}. \quad (13)$$

Das gesamte herausgeschnittene Stück im Verhältnis zur ganzen Kugelfläche ist somit

$$a_r = O_{\text{rel}} \cdot w_{\text{rel}}$$

und nach Einsetzen von (12) und (13)

$$a_r = \frac{2}{\pi} \sqrt{1 - \left(\frac{r - 2b}{a}\right)^2} \arcsin \frac{2b}{r}.$$

Die Annäherung wird etwas besser, wenn man das herausgeschnittene Stück elliptisch abrundet; man hat dann mit dem Faktor $\pi/4$ zu multiplizieren und erhält

$$a_r = \frac{1}{2} \sqrt{1 - \left(\frac{r - 2b}{a}\right)^2} \cdot \arcsin \frac{2b}{r}. \quad (14)$$

Wir können nun den Durchschnittswert der Behinderung α^* für dieses vereinfachte Modell auf folgendem Wege berechnen. Offenbar tritt eine Behinderung nur für r -Werte ein, die zwi-

schen $2b$ und $a+2b$ liegen. Da bei Verschiebung von P parallel zur Längsachse keine Änderung der Situation eintritt, brauchen wir nur über einen Querschnitt zu mitteln. Die Querschnittsfläche des äußeren Hofes sei q_a . Dann ist analog zu Gl. (11)

$$\bar{\alpha}^* = \frac{2\pi}{q_a} \int_{2b}^{a+2b} a_r r dr,$$

und da

$$q_a = \pi(a^2 + 4ab)$$

ist, schließlich

$$\bar{\alpha}^* = \frac{2}{a^2 + 4ab} \int_{2b}^{a+2b} a_r r dr.$$

Setzen wir hierin (14) ein, so erhalten wir

$$\bar{\alpha}^* = \frac{1}{a^2 + 4ab} \int_{2b}^{a+2b} r \sqrt{1 - \left(\frac{r-2b}{a}\right)^2} \left(\arcsin \frac{2b}{r}\right) dr. \quad (15)$$

Um die Integration auszuführen, führen wir als neue Variable $x = r/b$ ein und bezeichnen ferner

$$a/b = p. \quad (16)$$

Dieses in (15) eingesetzt ergibt nach einigen elementaren Umformungen

$$\bar{\alpha}^* = \frac{1}{p^3 + 4p^2} \int_{x=2}^{x=p+2} x \sqrt{p - (x-2)^2} \cdot \left(\arcsin \frac{2}{x}\right) dx.$$

Indem wir den \arcsin in eine Reihe auflösen und nur das erste Glied berücksichtigen, erhalten wir näherungsweise⁸

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}^* &= \frac{2}{p^3 + 4p^2} \int_2^{p+2} \sqrt{p - (x-2)} dx \\ &= \frac{p^2}{p^3 + 4p^2} \arcsin 1 \\ \bar{\alpha}^* &= \frac{\pi}{2(p+4)}. \end{aligned} \quad (17)$$

⁸ Wegen der Vernachlässigung der höheren Glieder ist dieser Wert etwas zu klein. Er hebt sich indessen mit einer anderen Vernachlässigung, die wir bei der Ableitung von Gl. (13) gemacht haben, fast vollständig auf, worauf wir weiter unten noch kurz zurückkommen.

Um aus $\bar{\alpha}^*$ den gesuchten Mittelwert $\bar{\alpha}$ zu erhalten, müssen wir die Vereinfachung, daß das 1. Molekül unendlich lang ist, aufgeben, d.h. $\bar{\alpha}^*$ für ein endliches Molekül korrigieren. Wir betrachten zu diesem Zweck Abb. 3. Der Raum V_a ist darin durch 4 zur Achse senkrechte Ebenen E_1, E_2, E_3, E_4 in drei Abschnitte zerlegt, einen Hohlzylinder zwischen E_2 und E_3 (dessen Volumen: V_{zyl}) und zwei Hohlkugeln zwischen E_1 und E_2 bzw. zwischen E_3 und E_4 . Wir können nun $\bar{\alpha}^*$ als den Mittelwert auffassen, den α in dem Raum zwischen E_2 und E_3 (V_{zyl}) hat, unter der Voraussetzung, daß das 1. Molekül ein unendlich langer Zylinder ist. Lassen wir diese Voraussetzung fallen, so sieht man aus der Abb. 3, daß in dem Raum, dessen Schnitt senkrecht schraffiert ist, die gesamte Behinderung zu hoch gerechnet ist. Diese Überbewertung ist jedoch offenbar genau gleich der gesamten Behinderung in dem Raum mit horizontal schraffiertem Schnitt. Addieren wir den letztgenannten Raum zu V_{zyl} , so fehlt uns am Raum V_a noch der Anteil, der durch Punktierung gekennzeichnet ist. In diesem ist die Behinderung jedoch sehr gering, so daß wir sie ohne merklichen Fehler vernachlässigen können.

Wir erhalten somit $\bar{\alpha}$, indem wir $\bar{\alpha}^*$ mit dem Quotienten der Volumina V_a/V_{zyl} multiplizieren

$$\bar{\alpha} = \frac{V_{zyl}}{V_a} \bar{\alpha}^* = \frac{n_{zyl}}{n_a} \bar{\alpha}^*, \quad (18)$$

wobei n_{zyl} die Zahl der im Volumen V_{zyl} enthaltenen Gitterpunkte ist (entsprechend n_a).

In Gl. (10) kommt der Term

$$\frac{n_a}{2n} \bar{\alpha} = \frac{n_{zyl}}{2n} \bar{\alpha}^* \quad (19)$$

vor. Eine einfache geometrische Rechnung ergibt (an Hand von Abb. 3), daß

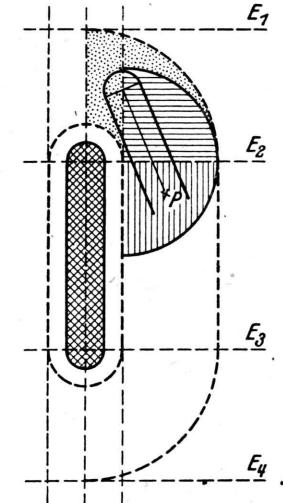


Abb. 3. Zur Korrektur von α^* für ein endliches Molekül.
(Erklärung im Text.)

$$\frac{n_{\text{zyl}}}{n} = \frac{a^3 + 4a^2b}{a^2b + \frac{2}{3}b^3}. \quad (20)$$

Kürzen wir durch b^3 und beachten (16), so erhalten wir

$$\frac{n_{\text{zyl}}}{n} = \frac{p^3 + 4p^2}{p + 2/3}. \quad (21)$$

Aus (17), (19) und (21) ergibt sich schließlich

$$\frac{n_a}{2n} \bar{a} = \frac{\pi}{4} \frac{p^2}{p + 2/3}. \quad (22)$$

Für den Koeffizienten α findet man unter Berücksichtigung der in Abb. 1 dargestellten Verhältnisse

$$\alpha = 4 \frac{p + 4/3}{p + 2/3}. \quad (23)$$

Abschließend sei noch kurz auf zwei Vernachlässigungen eingegangen, die wir in obiger Ableitung gemacht haben. Eine genaue Betrachtung von Abb. 2b zeigt, daß, wenn die Tangente von P an den äußeren Kreis größer als a wird, w_{rel} nach (13) zu groß wird, da der Endpunkt der Zylinderachse des 2. Moleküls dann an dem Kreis abgleitet. Unter Berücksichtigung dessen ist in Gl. (13) eine Korrektur anzubringen.

Andererseits ist für sehr geringe Abstände r bei der Reihenentwicklung des arc sin in (17) auch das 2. Glied zu berücksichtigen. Wir haben beides nachgerechnet, indem wir die Integration graphisch ausführten. Es zeigte sich dabei, daß die beiden Vernachlässigungen (die ohnehin nicht groß sind), sich praktisch vollständig aufheben. Nur bei sehr kleinen p -Werten bleibt ein kleiner Restbetrag übrig, der jedoch in erster Näherung unberücksichtigt bleiben kann.

III. Verdünnungsentropie und osmotischer Druck

Aus den Gln. (10), (22) und (23) ergibt sich für den Mischungsanteil der Verdünnungsentropie

$$\Delta s_1^m = R \frac{n_2}{n_1} \left[1 + \varphi' \left(\frac{\pi}{4} \frac{p^2}{p + 2/3} + 2 \frac{3p + 4}{3p + 2} - 1 \right) \right]. \quad (24)$$

Bei experimentellen Bestimmungen interessiert in erster Linie das Verhältnis der Gesamtlänge l des Moleküls zu seinem Querdurchmesser, das wir mit q bezeichnen wollen. Da $l = 2(a + b)$ ist, ist daher

$$q = l/d = p + 1. \quad (25)$$

Wir können nun schreiben

$$\Delta s_1^m = R \frac{n_2}{n_1} [1 + \varphi' f(q)], \quad (26)$$

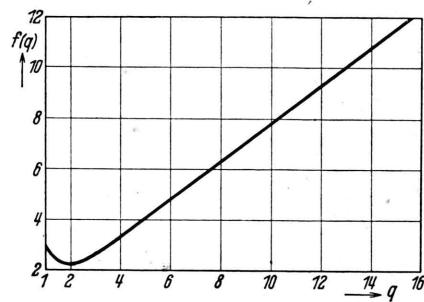
wobei unter Berücksichtigung von (24) und (25)

$$f(q) = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{(q-1)^2}{q-1/3} + 2 \frac{q+1/3}{q-1/3} - 1 \quad (26 \text{ a})$$

ist. Für sehr langgestreckte Zylinder ($1 \ll q$) kann man die vereinfachte Gleichung

$$f(q) = \frac{\pi}{4} q = 0,785 q \quad (26 \text{ b})$$

verwenden. Praktisch genügt (26b), wenn $f(q) > 10$ und somit $q > 13$ ist. Für kleinere q -Werte ist die Funktion (26a) in Abb. 4 aufgetragen.



$$\text{Abb. 4. } f(q) = \frac{\pi}{4} \frac{(q-1)^2}{q-1/3} + 2 \frac{3q+1}{3q-1} - 1$$

Für Kugelmoleküle ($q = 1$) wird nach (26a) $f(q) = 3$ und daher

$$\Delta s_1^m = R \frac{n_2}{n_1} (1 + 3\varphi')$$

in Übereinstimmung mit der in einer früheren Arbeit abgeleiteten Gleichung. — Interessant ist es, daß $f(q)$ bei kleinen q -Werten durch ein Minimum läuft, wie Abb. 4 zeigt. Das ist darauf zurückzuführen, daß sich zylindrische Teilchen enger packen lassen als Kugeln. Da dieser Effekt den 2. Summanden in (26a) zunächst stärker herabsetzt als den ersten Summanden erhöht, entsteht das kleine Minimum bei $q = 2$.

Für den *osmotischen Druck* p gilt

$$p v_1 = T \Delta s_1 - \Delta h_1.$$

Für eine Lösung, in welcher $\Delta h_1 = 0$ ist, erhalten wir, indem wir Δs_1 als bestimmt durch Δs_1^m ansehen, so daß wir es nach (26) ersetzen können,

$$p = R T \frac{n_2}{n_1 v_1} [1 + \varphi' f(q)]. \quad (27)$$

Rechnet man die Konzentration c' in g/l Lösungsmittel, p in atm und RT in Literatmosphären, so ergibt sich hieraus

$$p = \frac{R T c'}{M_2} \left[1 + \frac{c' f(q)}{1000 \varrho} \right], \quad (28)$$

wobei M_2 das Molekulargewicht der gelösten Substanz und ϱ deren Dichte ist.

Will man aus osmotischen Messungen das Achsenverhältnis ausrechnen, so geht man zweckmäßig folgendermaßen vor. Für eine ideale Lösung gilt

$$p_{\text{id}} = R T c' / M_2.$$

Kombiniert man dies mit Gl. (28), so erhält man

$$f(q) = \frac{1000 \varrho}{c'} \left(\frac{p}{p_{\text{id}}} - 1 \right). \quad (29 \text{ a})$$

Noch praktischer im Gebrauch ist die daraus unmittelbar hervorgehende Gleichung

$$f(q) = \frac{1000 \varrho}{c'} \left[\frac{p/c'}{\lim_{c=0} (p/c')} - 1 \right], \quad (29 \text{ b})$$

da man sich den Grenzwert aus einer Meßreihe leicht durch Extrapolation verschafft. Es sei aber noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, daß (29a) und (29b) nur für athermische und apyknische Lösungen gelten können⁹, man hat sich also dessen zu versichern, daß $\Delta h_1 = \Delta v_1 = 0$ ist.

Unter Umständen ist noch die *Solvatation* zu berücksichtigen. Auch dann, wenn in verdünnten Lösungen keine Verdünnungswärme mehr auftritt, ist doch meist anzunehmen, daß eine gewisse Menge Lösungsmittel fest an das Molekül gebunden ist. Dann ist ϱ' nicht einfach gleich $c'/1000 \varrho$ zu setzen, sondern es ist

$$\varrho' = \frac{\Phi c'}{1000 \varrho}, \quad (30)$$

wobei Φ der Faktor ist, um den das Volumen der gelösten Substanz durch Solvatation vermehrt ist. Andererseits ist durch diese der Durchmesser des Moleküls um den Faktor $\sqrt{\Phi}$ vermehrt (bei langgestreckten Teilchen können wir die Vergrößerung der Längsachse vernachlässigen). Da nun $f(q)$ annähernd proportional q ist, erhält man bei

⁹ Wir werden in einer folgenden Arbeit zeigen, daß selbst das nicht immer der Fall ist.

Berücksichtigung der Solvatation das Achsenverhältnis des „trockenen“ Moleküls, indem man statt (29) die Gleichung

$$f(q) = \frac{1000 \varrho}{c' \sqrt{\Phi}} \left[\frac{p/c'}{\lim_{c=0} (p/c')} - 1 \right] \quad (31)$$

verwendet.

Es wäre jetzt noch zu klären, wie groß etwa der Konzentrationsbereich ist, innerhalb dessen die oben abgeleiteten Gleichungen gültig sind, und in welcher Richtung die Abweichungen liegen, die bei höheren Konzentrationen zu erwarten sind. Wir betrachten zu diesem Zweck Abb. 5, in welcher drei benachbarte gelöste Moleküle dargestellt sind. Offenbar wird \bar{a} für Molekül I und III etwas kleiner sein als berechnet, wenn die Schwerpunkte der drei Moleküle auf einer Geraden liegen. Nach Abb. 5 befindet sich Molekül I

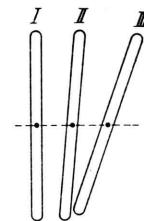


Abb. 5. Gegenseitige sterische Beeinflussung von 3 Molekülen.

im Hof von II und III und gleichzeitig Molekül III im Hof von I und II. Das würde im allgemeinen das Ergebnis der obigen Ableitungen nicht beeinträchtigen. Für den speziell hier dargestellten Fall jedoch erkennt man, daß bei räumlichen Drehungen des Moleküls I dieses durch Molekül II daran gehindert wird, Molekül III zu berühren, so daß es durch letzteres gar keine Behinderung erfährt. Da in unserer Formel aber seine Behinderung durch Molekül III, in dessen Hof es liegt, mit enthalten ist, ist der berechnete Wert von \bar{a} zu hoch; der osmotische Druck steigt deshalb bei höheren Konzentrationen weniger stark an, als Gl. (28) fordert¹⁰. Solange Gl. (28) gilt, steigt p/c' linear mit c' an. Wenn der beschriebene Effekt auftritt, wird der Anstieg der $p/c(c)$ -Kurve flacher. Zur Berechnung von $f(q)$ darf man also nur den Teil der osmotischen Kurve verwenden, bei dem der Anstieg von p/c' linear verläuft, eventuell nur ein kurzes Anfangsstück. Verwendet man zu hohe Konzentrationen, so erhält man zu kleine Werte für $f(q)$ und damit auch q .

Interessant ist ein Vergleich mit der von Münster⁴ auf einem ganz verschiedenen Wege abgeleiteten Gleichung. Aus den Gl. (21a) und (34) seiner zweitgenannten Arbeit ergibt sich in unserer Bezeich-

¹⁰ Befinden sich die 3 Schwerpunkte nicht auf einer Geraden, so tritt der Effekt nicht oder sehr viel schwächer ein.

nungsweise

$$\Delta s_i^m = R \frac{n_2}{n_1} \left(1 + \varphi' \frac{z-2}{z} n \right).$$

Hierbei ist z die Zahl der nächsten Gitternachbarn für einen Gitterpunkt und n der Polymerisationsgrad eines starren gelösten Moleküls. Wir können $n = q$ setzen. Dann zeigt sich, daß, wenn $z = 10$ ist, $(z-2)/z = 0,8$ wird, so daß die Münstersche Gleichung die Form

$$\Delta s_i^m = R \frac{n_2}{n_1} (1 + 0,8 \varphi' q)$$

annimmt, fast völlig übereinstimmend mit unseren Gleichungen (26) und (26b).

Bei dem Vergleich seiner Gleichung mit Versuchsdaten findet Münster allerdings sehr viel niedrigere Werte für z (etwa 4), die zweifellos nicht dem tatsächlich in den Lösungen vorliegenden Zustand entsprechen. Wir müssen aus diesem und noch anderen Gründen schließen, daß dieser Autor beim Vergleich seiner theoretischen Ergebnisse mit den Versuchsergebnissen einige nicht ganz zutreffende Annahmen macht. Hierauf soll an anderer Stelle noch eingegangen werden.

IV. Vergleich mit der Erfahrung

Zur Nachprüfung der Gln. (24) und (28) eignen sich besonders isoelektrische Proteinlösungen. Proteinmoleküle haben, wie aus den bisherigen Erfahrungen hervorgeht, im Gegensatz zur Cellulose und den synthetischen Hochpolymeren eine definierte, nicht durch statistische Schwankungen beeinflußte Gestalt, deren Abmessungen in allen Richtungen größer als die der Lösungsmittelmoleküle sind. Aus diesem Grunde kann auch angenommen werden, daß verdünnte isoelektrische Proteinlösungen keine ins Gewicht fallende Verdünnungswärme haben. Die Moleküle einiger Proteine sind nach Messungen mit der Ultrazentrifuge langgestreckt. An diesen können die oben abgeleiteten Gleichungen nachgeprüft werden, wenn an ihnen außer den Sedimentationsmessungen in der Ultrazentrifuge auch solche des osmotischen Druckes ausgeführt sind.

In der Literatur ist leider nur ein solcher Fall aufzufinden, nämlich das Serumglobulin. Ein sehr geeignetes weiteres Beispiel wäre das Myosin mit seinen extrem langgestreckten Teilchen, an welchen H. H. Weber solche Messungen durchgeführt hat. Hr. Prof. Weber war so liebenswür-

¹¹ Zitiert nach The Svedberg u. K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1940), Tab. 48.

dig, mir diese noch nicht publizierten Messungen mitzuteilen, so daß auch am Myosin die Gleichungen nachgeprüft werden können.

Das Molekulargewicht des *Serumglobulins* ist nach Sedimentationsmessungen von P. v. Mützenbecher und Diffusionsmessungen von Polson¹¹ 167000. Hieraus und aus der Sedimentationskonstante ergibt sich für das Reibungsverhältnis $f/f_0 = 1,4$. Nimmt man für die Teilchen länglich ellipsoidische Gestalt an, so ist nach Gleichungen von Herzog, Illig und Kudar bzw. Perrin¹² ihr Achsenverhältnis etwa 8.

In Abb. 6 sind die osmotischen Messungen von Adair und Robinson¹³ aufgetragen. Da die

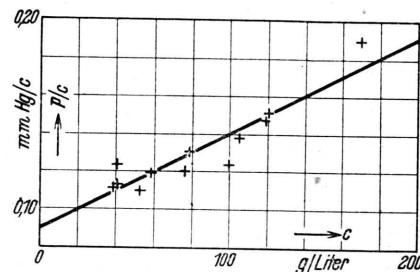


Abb. 6. Reduzierte osmotische Drücke von Serumglobulin in isoelektrischer Phosphatpufferlösung bei 1°C nach Adair und Robinson¹³. (Punkte gemessen; die Gerade nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet.)

Meßpunkte ziemlich stark streuen, haben wir, um ein möglichst objektives Maß für den Anstieg der p/c -Werte zu erhalten, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für sie die Konstanten A und B in der Gleichung

$$p/c = A + Bc \quad (32)$$

ausgerechnet. Wir erhielten $A = 8,96 \cdot 10^{-2}$ und $B = 5,04 \cdot 10^{-4}$. Die diesen Werten entsprechende Gerade wurde in Abb. 6 eingezeichnet. Wie man sieht, ist für $c = 100 \text{ g/l}$ $p/c = 0,140$, somit $p/c' = 0,130$ (da für $c = 100$ $c' = 108$ ist¹⁴). Ferner ist $\lim p/c = \lim p/c' = A$. Setzen wir diese Werte in (29b) ein, so erhalten wir

$$f(q) = \frac{1000 \cdot 1,34}{108} \cdot 0,45 = 5,5.$$

¹² Die Ultrazentrifuge, S. 37 ff.

¹³ G. S. Adair u. Robinson, Biochem. J. **24** [1930].

¹⁴ $c = \text{g/l}$ Lösung; $c' = \text{g/l}$ Lösungsmittel.

Nach Abb. 4 ist demnach $q = 7$. Wenn man berücksichtigt, daß bei den beiden Methoden mit einem etwas anderen Modell gerechnet wurde (Rotationellipsoid bzw. Zylinder), daß die Hydratation beide Effekte etwas anders beeinflußt und daß ferner eine erhebliche Streuung der Meßwerte vorliegt, so ist die Übereinstimmung sehr befriedigend.

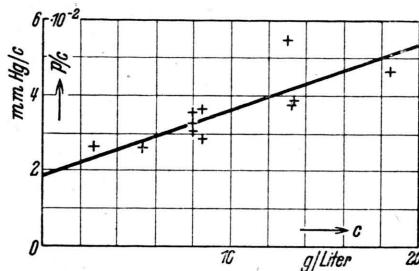


Abb. 7. Reduzierte osmotische Drucke isoelektrischer Lösungen von I-Myosin nach H. H. Weber.

Am *Myosin* findet H. H. Weber aus Sedimentations- und Diffusionsmessungen ein Molekulargewicht zwischen 1,1 und $1,4 \cdot 10^6$. Die Sedimentationskonstante des frischen Myosins beträgt 6,5 Svedberg. Hieraus ergibt sich für f/f_0 ein Wert zwischen 5,17 und 5,88. Danach liegt das Achsenverhältnis zwischen 162 und 209, im Mittel bei etwa 185.

Die osmotischen Messungen zeigt Abb. 7. Nach der Fehlerquadratmethode ergibt sich für die Konstanten aus Gl. (32) $A = 1,86 \cdot 10^{-2}$ und $B = 1,73 \cdot 10^{-3}$; nach diesen ist die Gerade in Abb. 7 gezogen. Setzt man (32) in (29a) ein, wo-

bei man allerdings c' statt c nehmen muß, so erhält man

$$f(q) = \frac{q \cdot B}{A} \cdot 10^3.$$

Bei den kleinen Konzentrationen, welche H. H. Weber anwandte, kann man ohne wesentlichen Fehler c für c' setzen. Dann ist mit den obigen Werten für A und B

$$f(q) = \frac{1,34 \cdot 1,73}{1,86} \cdot 10^2 = 125.$$

Nach (26b) ist dann $q = 158$. Auch dieser Wert stimmt befriedigend mit dem aus den Sedimentationsmessungen erhaltenen überein, wenn man die Verschiedenartigkeit der Versuchsserien und der Auswertungsart berücksichtigt.

In etwas älteren Myosinlösungen findet man, wie mir Hr. Prof. Weber mitteilt, eine höhere Sedimentationskonstante, nämlich 15 Svedberg, woraus sich q -Werte von nur etwa 27 bis 36 ergeben. Man kann vielleicht annehmen, daß hier eine Art Denaturierung eingetreten ist. Nach Messungen von Muralt, Edsall und Mitarbeitern¹⁵ nimmt die Strömungsdoppelbrechung von Myosinlösungen rapid ab, wenn denaturierende Reagentien in geringer Konzentration zugesetzt werden. Die starre, stäbchenförmige Gestalt der Myosinpartikel hängt offenbar davon ab, daß die Teile des Moleküls durch Nebenvalenzbindungen (z. B. Wasserstoffbindungen) in genau definierten Lagen fixiert sind. Schon durch einen geringen Eingriff in dieses Kräftesystem bricht die Gestalt der Myosinpartikel zusammen.

¹⁵ A. L. v. Muralt u. J. T. Edsall, J. biol. Chemistry **89**, 315 [1930]; Trans. Faraday Soc. **26**, 837 [1930]; J. T. Edsall u. J. W. Mehl, J. biol. Chemistry **133**, 409 [1940].